

^2H -NMR UND VISKOSITÄTSUNTERSUCHUNGEN ZUM
STUDIUM DER MOLEKULAREN DYNAMIK
UNTERKÜHLTER FLÜSSIGKEITEN UNTER HOCHDRUCK

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

AM FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE
DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT IN MAINZ

KAI-UWE SCHUG
GEBOREN IN KUSEL

MAINZ 2002

1. Berichterstatter:
2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 04.2002

1 INHALTSVERZEICHNIS

1	<i>Inhaltsverzeichnis</i>	7
2	<i>Einleitung</i>	8
3	<i>Experimentelle Hochdrucktechniken</i>	11
	3.1 NMR-Hochdruckbehälter	11
	3.2 Hochdruck-Viskosimeter	12
	3.2.1 Überblick	12
	3.2.2 Diamant-Stempel-Zellen	16
	3.2.3 Druckmessung mittels Rubin-Fluoreszenz	18
	3.2.4 Viskositätsmessung	21
4	<i>Die Untersuchten Systeme</i>	25
	4.1 Die Glasbildner ortho-Terphenyl (OTP) und Salol	25
	4.2 Synthesen und Vorbereitung der Proben	27
	4.3 OTP und sonst gar nichts ?	28
5	<i>²H-NMR-Untersuchungen</i>	36
	5.1 Grundlagen	36
	5.1.1 Spin-Gitter-Relaxationszeiten	36
	5.1.2 Korrelationszeiten-Verteilungen	39
	5.2 Auswertung von Meßdaten	43
	5.2.1 Hochdruckmessungen	50
	5.2.2 Universelles Skalierungsverhalten	59
	5.2.3 Aktivierungsvolumen	61
6	<i>Viskosität</i>	63
	6.1 Viskosität im Vergleich zu anderen dynamischen und statischen Meßgrößen	63
	6.2 Fragilität von unterkühlten Flüssigkeiten	64
	6.3 Allgemein definierte Fragilität	68
	6.4 Hochdruckmessungen	71
	6.4.1 Salol und OTP	72
	6.4.2 Druckabhängige Fragilität	79
7	<i>Zusammenfassung</i>	83
8	<i>Datenanhang</i>	85
9	<i>Literaturverzeichnis</i>	95

2 EINLEITUNG

Verschiedene Flüssigkeiten zeigen beim vorsichtigen Abkühlen bis unterhalb ihres Schmelzpunktes keine Kristallisation: man erhält unterkühlte Flüssigkeiten und schließlich beim weiteren Abkühlen Gläser. Alternative Möglichkeiten Materie in den amorphen Zustand zu überführen sind allgemein bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies bei den isobaren Viskositätsmessungen durch Anwendung von Drücken bis zu 10.000 bar (1000 MPa) erreicht und bei den isobaren ^2H -NMR Studien bei Drücken bis 3.000 bar (300 MPa). Von besonderem Interesse dabei ist, daß durch die Variation des Druckes die Dichte der Flüssigkeit direkt verändert wird. Bei den sonst üblichen Normaldruck Experimenten geschieht dies nur indirekt über Temperaturänderung.

Die Dichtevariation von (unterkühlten) Flüssigkeiten spielt in einigen wichtigen Theorien eine entscheidende Rolle, so z.B. bei der Modenkopplungstheorie [Götze and Sjörgren 1992] oder der Theorie des Freien Volumens [Cohen and Turnbull 1959]. Druck- und temperaturabhängige Lichtstreuungsmessungen haben jedoch gezeigt, daß die Dichte nicht der alleinige Kontrollparameter für die Änderung der Dynamik bei T_c sein kann [Li, King et al. 1995]. Dynamische Neutronenstreuungsmessungen an ortho-Terphenyl (OTP) haben zudem innerhalb eines begrenzten Druckbereiches von 120 MPa gezeigt, daß der Übergang bei $T_c(p)$ entlang einer isoviskosen / isokinetischen Linie verläuft [Tölle 1997].

Nur wenige NMR Experimente unter Hochdruck wurden bisher in der Literatur beschrieben [Huber, Mali et al. 1984; Lee, Luszczynski et al. 1987; Prins 1990; Fricke 1992; Marzke, Raffaella et al. 1994]. Gerade die Deuteronen NMR ermöglicht jedoch, durch die Bestimmung der Rotationskorrelationszeiten und deren Verteilungsbreite Aussagen über die molekulare Dynamik von unterkühlten Flüssigkeiten zu treffen. In dieser Arbeit werden daher erstmals druckabhängige ^2H -NMR Experimente an dem fragilen Glasbildner ortho-Terphenyl vorgestellt.

Ortho-Terphenyl wurde ausgewählt, da bereits eine Vielzahl temperaturabhängiger Messungen an dieser klassischen Modellsubstanz des Glasübergangs vorliegen. In den letzten Jahren wurden zudem auch erste druckabhängige Messungen mittels Neutronenstreuung,

DTA und anderen Methoden veröffentlicht [Atake and Angell 1979; Sieben 1997; Tölle, Schober et al. 1997].

Mit NMR Messungen lassen sich weitere isokinetische Punkte bestimmen, so daß die von Tölle vorgestellte Skalierung von $T_c(p)$ auch für andere isokinetische Punkte im Rahmen dieser Arbeit getestet werden kann.

Zudem liegen für OTP temperaturabhängige Messungen der Verteilungsbreite der molekularen Dynamik vor [Naoki, Endou et al. 1987]. Aus der Kombination der temperaturabhängigen mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen druckabhängigen Verteilungsbreiten, läßt sich ein allgemeineres Bild des Verlaufs der Verteilungsbreiten erhalten.

Viskositäten unter hohem Druck wurden dagegen bereits vor über 80 Jahren intensiv studiert [Bridgeman 1926]. Dabei wurden überwiegend einfache Alkohole gemessen, da sie eine geringe Kristallisationsneigung besitzen, also gute Glasbildner sind. In isobaren Experimenten bei Normaldruck zeigen Alkohole einen geringen Anstieg der Viskosität bei Annäherung an die Glastemperatur. Nach der von C. A. Angell eingeführten Einteilung von Flüssigkeiten sind diese Alkohole daher starke Glasbildner. Sie sind durch relativ offene Netzwerkstrukturen gekennzeichnet.

Durch Anwendung von Druck sollte es einfach möglich sein diese Netzwerkstrukturen zu verändern. Tatsächlich haben Experimente in Diamant-Stempel-Zellen gezeigt, daß die kovalent gebildeten Netzwerkstrukturen unter sehr hohem Druck teilweise kollabieren [Wolf, Durben et al. 1990]. Daraus resultiert eine Erhöhung der Anzahl möglicher lokale Konfigurationen, entsprechend eine Erhöhung der Fragilität.

Für durch Wasserstoffbrücken gebildete Netzwerke, ist das druckabhängige Verhalten noch nicht völlig geklärt. Erste Messungen an Glycerin lieferten Anzeichen für eine geringe Zunahme der Fragilität [Cook, King et al. 1994].

Weitgehend unklar dagegen ist das Verhalten der fragilen Glasbildner, die keine oder nur eine sehr geringe Ausbildung von Netzwerkstrukturen zeigen. In diese Klasse fallen, neben den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ortho-Terphenyl und Salol, auch die meisten Schmierstoffe. Mögliche Änderungen der Fragilität unter Druck haben einen di-

rekten Einfluß auf die Schmiereigenschaften und stehen daher auch im Interesse technischer Anwendungen [Blair 1993].

Alba-Simionesco beobachtete druckabhängig eine Abnahme der isothermen Expansion $(\Delta\alpha V)_T$ von meta-Fluoranilin. Sie schließt daraus auf eine Reduzierung der Fragilität unter Druck [Alba-Simionesco 1997].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Viskosität der beiden fragilen Glasbildner ortho-Terphenyl und Salol gemessen und die Fragilität druckabhängig ermittelt. Dazu wurde ein neues Verfahren vorgestellt, das Aussagen über die Fragilität auch bei anderen Referenztemperaturen als T_g erlaubt.

3 EXPERIMENTELLE HOCHDRUCKTECHNIKEN

3.1 NMR-Hochdruckbehälter

Die genauen technischen Spezifikationen des verwendeten Hochdruckbehälters wurden bereits ausführlich [Schug 1994] beschrieben, so daß hier nur noch ein kurzer Überblick gegeben werden soll. Der Behälter wurde von der Universität Amsterdam aus CuBe-25 angefertigt und für Drücke bis 700 MPa ausgelegt. Aufgrund der verwendeten Legierung

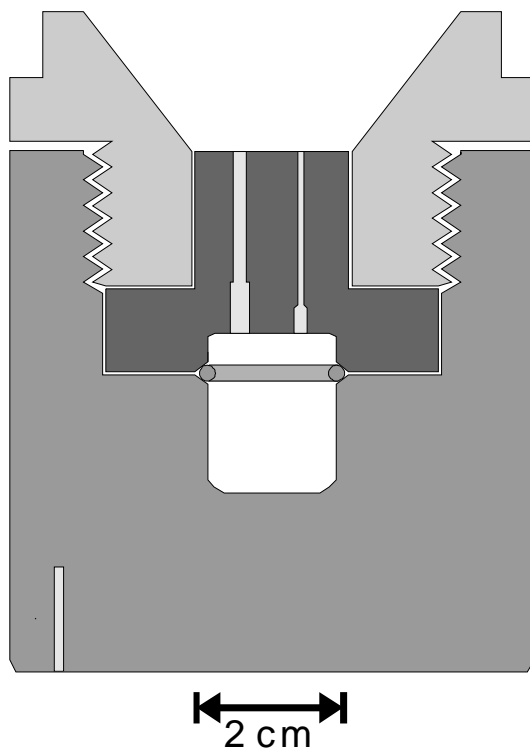


Abbildung 3-1: NMR-Hochdruckbehälter

ist die maximale Dauergebrauchstemperatur auf 80 °C zu begrenzen. Allerdings wurden, wie in Kapitel 5 gezeigt wird, Messungen bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt. Da die Temperaturgrenze von 80 °C nur für wenige Stunden überschritten wurde und der Behälter in künftigen Experimenten nicht mehr auf Drücke höher als 500 MPa belastet werden soll, war dies zu vertreten.

Die in [Schug 1994] beschriebenen elektrischen Durchführungen wurden während der Experimente mechanisch so stark belastet, daß sie sich verformten und nicht mehr auszutauschen waren. Der gesamte Deckel hätte dazu neu angefertigt werden müssen. Die Durchführungen wurden daher durch geklebte Dichtungen ersetzt. Die bisher in der Literatur beschriebenen Klebedichtungen waren allerdings nur für Temperaturen bis Raumtemperatur ausgelegt [Fricke 1992]. Ein von der Firma Polytec hergestellter 2-Komponenten Kleber auf Polyimid-Basis mit einer Glasübergangstemperatur von 120 °C eignet sich für Hochdruckdichtungen wegen seiner extrem hohen Festigkeit. Die vorhandenen Bohrungen für die elektrischen Durchführungen wurden zur Vorbereitung für die Klebedichtungen durch konische Boh-

ungen durch geklebte Dichtungen ersetzt. Die bisher in der Literatur beschriebenen Klebedichtungen waren allerdings nur für Temperaturen bis Raumtemperatur ausgelegt [Fricke 1992]. Ein von der Firma Polytec hergestellter 2-Komponenten Kleber auf Polyimid-Basis mit einer Glasübergangstemperatur von 120 °C eignet sich für Hochdruckdichtungen wegen seiner extrem hohen Festigkeit. Die vorhandenen Bohrungen für die elektrischen Durchführungen wurden zur Vorbereitung für die Klebedichtungen durch konische Boh-

ungen durch geklebte Dichtungen ersetzt. Die bisher in der Literatur beschriebenen Klebedichtungen waren allerdings nur für Temperaturen bis Raumtemperatur ausgelegt [Fricke 1992]. Ein von der Firma Polytec hergestellter 2-Komponenten Kleber auf Polyimid-Basis mit einer Glasübergangstemperatur von 120 °C eignet sich für Hochdruckdichtungen wegen seiner extrem hohen Festigkeit. Die vorhandenen Bohrungen für die elektrischen Durchführungen wurden zur Vorbereitung für die Klebedichtungen durch konische Boh-

rungen ersetzt. Ein dünner CuBe-Draht mit Teflonisolierung wurde dann mit einer Halterung zentrisch in der Bohrung fixiert. Anschließend wurde der Polyimid-Kleber im Hochvakuum entgast (zur Reduzierung von Mikroblasen und damit der Gaspermeabilität) und in die Bohrung gefüllt. Der Klebstoff wurden dann – in 10 °C Schritten langsam steigend – schließlich bei 90 °C ausgehärtet.

Allerdings ist die Oberflächenhaftung des Klebers auf Kupfer nur ungenügend, bei niedrigen Drücken strömt daher Gas langsam entlang der Metall-Polymergrenzschicht aus. Erst bei Drücken oberhalb 50 MPa wird das Polymer so stark gegen den Metallkonus gepreßt, daß die elektrischen Durchführungen gasdicht werden.

3.2 Hochdruck-Viskosimeter

3.2.1 Überblick

Viskosimeter lassen sich in drei grundlegende Klassen einteilen: Rotations-Viskosimeter, Kapillar-Viskosimeter und Viskosimeter mit sich bewegenden Objekten. In diesen Klassen sind in der Literatur jeweils auch Viskosimeter für Hochdruckexperimente beschrieben worden. Kommerziell sind Geräte für Drücke bis ca. 200 MPa verfügbar [Van Wazer, Lyons et al. 1963; Berthe and Vergne 1990].

Kein Viskosimeter kann in einem umfassenden Druck-, Temperatur und Viskositätsbereich arbeiten. Es ist daher eine sorgfältige Auswahl des Gerätetyps aufgrund der experimentellen Anforderungen notwendig. Im folgenden sollen daher die Druck- und Viskositätsbereiche der verschiedenen Viskosimetertypen diskutiert werden. Die maximale Scherrate liegt bei allen Geräten unterhalb 1 kHz [King 1995], damit sind Viskositäts-Messungen auch bei 10^8 mPas noch deutlich im Newtonschen Bereich.

Rotations-Viskosimeter

Die Rotations-Viskosimetrie (Couette-Geometrie) gehört zu den exaktesten Verfahren zur Messung der Viskosität. Im einfachsten Fall besteht das Viskosimeter aus zwei konzentrischen Zylindern. Meist läßt man den inneren Zylinder rotieren, während die Scherkraft am äußeren Zylinder gemessen wird. Die Hydrodynamik ist einfach zu beschreiben und die

Geometrie der beiden Zylinder leicht zu messen. Damit lassen sich Viskositäten bis zu 10^9 mPas bei maximalen Drücken von ca. 500 MPa messen [Hutton and Phillips 1973]. Allerdings zeigen viele unterkühlte Flüssigkeiten eine stark erhöhte Kristallisationstendenz in Rotations-Viskosimetern. So kann die Kristallisation von OTP nicht verhindert werden – offenbar nimmt durch Scherung die Tendenz zur Kristallisation zu. Messungen sind daher nur in einem begrenzten Druck- und Temperaturbereich möglich [Sieben 1997].

Kapillar-Viskosimeter

Hierbei wird die Zeit gemessen, die eine Flüssigkeit benötigt, senkrecht durch eine Kapillare zu fließen. Bei Normaldruck entsteht aufgrund der Gravitation ein Druckgradient zwischen dem oberen Vorratsbehälter und dem unteren Auffangbehälter. Aufgrund der geringen Kraft sind nur Messungen bei niedrigen Viskositäten (<200 mPas) möglich. Durch Anlegen eines Überdruckes im Vorratsbehälter läßt sich der Viskositätsbereich erweitern. Hochdruckexperimente benötigen also bei einem erhöhten Gesamtdruck nur einen kleinen Druckgradienten zwischen den beiden Behältern, damit der Druck innerhalb der Kapillare definiert ist und die Scherrate nicht zu groß wird. In der Literatur sind einige Geräte beschrieben worden, mit denen Viskositätsmessungen bei Drücken bis zu einigen GPa durchgeführt werden können [Van Wazer, Lyons et al. 1963] [Barnett and Bosco 1969].

Viskosimeter mit sich bewegendem Objekt

Viskosimeter dieses Typs werden besonders häufig für Hochdruckexperimente eingesetzt, da sie die zylindrische Bauform von Druckzylindern optimal ausnutzen können. Im Fall des Zylinder-Fall-Viskosimeters läßt man ein zylindrisches Gewicht in einem konzentrischen Druckbehälter eine definierte Strecke fallen. Aus der Fallgeschwindigkeit, Masse und der Dichte der Flüssigkeit läßt sich die Viskosität bestimmen. Allerdings muß für jedes Fallgewicht / Druckbehälterpaar ein individueller Kalibrierungsfaktor bestimmt werden. Bereits 1926 [Bridgeman 1926] konnten somit Viskositätsexperimente bei Drücken bis zu 3000 MPa durchgeführt werden, die maximal meßbare Viskosität lag allerdings bei 10^5 mPas.

Die Grenzen dieser Methode ergeben sich aus der Fallzeit des Gewichtes, die bereits bei 10^5 mPas in der Größenordnung von Tagen liegen kann. Zur Wiederholung des Experi-

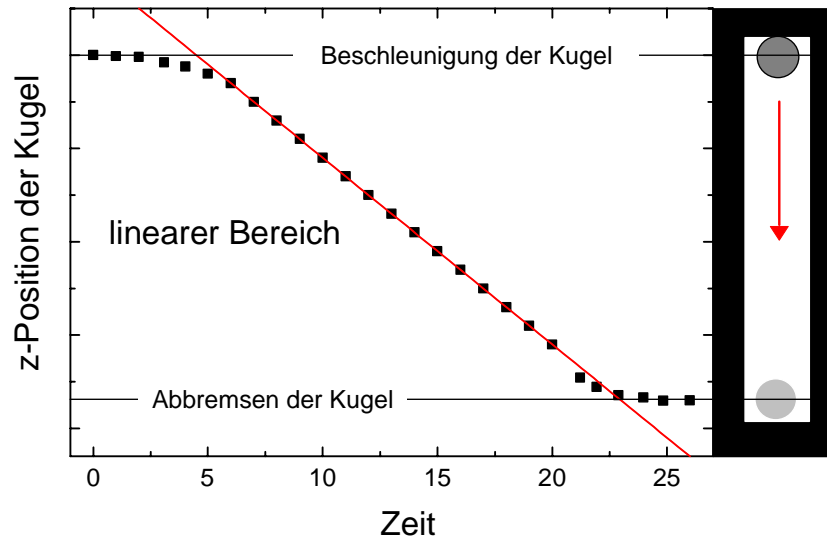


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Beschleunigung und des Abbremsens der Kugel beeinflusst durch den Wandeffekt.

mentes muß die Druckkammer um 180° gedreht werden, was gerade bei niedrigen Viskositäten nicht schnell genug durchgeführt werden kann. Die Fallgeschwindigkeit wurde meist durch die Zeit bestimmt, zwischen Umkehren des Behälters und Anstoßen des Gewichtes am unteren Teil des Behälters. Es mußten somit zusätzlich empirische Faktoren für das Beschleunigen der Kugel am Anfang und das Abbremsen am Ende des Durchlaufes eingeführt werden.

Bei Kugel-Fall-Viskosimetern gilt die Stokes-Gleichung für Flüssigkeiten, falls das Probenvolumen viel größer ist als die Kugel. Bei Hochdruck-Experimenten muß jedoch das Probenvolumen aus Sicherheitsgründen möglichst klein gehalten werden. Die Stokes Gleichung ist daher meist nicht mehr erfüllt und Wechselwirkungen zwischen Kugel und Behälterinnenseite (=Wandeffekte) müssen berücksichtigt werden. Theoretische Berechnungen [King, Herbolzheimer et al. 1992] haben gezeigt, daß selbst bei einem Kugel Wandabstand von 10 Kugelradien erst 90 % der Stokes-Geschwindigkeit erreicht werden. Die Kugeln zentrieren sich i.a. während des Fallens nicht im Zentrum des Behälters, und fallen daher nicht entlang einer definierten Trajektorie. Durch die Abstandsänderung

Kugel / Wand resultiert eine hohe Ungenauigkeit der Meßmethode, die bei kleinen Flüssigkeitsvolumen durchaus 60 % betragen kann [Munro, Piermarini et al. 1979].

Eine Weiterentwicklung dieser Meßmethode ist das Kugel-Roll-Viskosimeter. Dabei wird der Kugel-Wand-Abstand konstant gehalten, indem die Kugel jetzt entlang einer Oberfläche rollt. Dadurch wird zwar der Hauptfehler des Kugel-Fall-Viskosimeters ausgeschaltet, jedoch sind die Wand-Kugel-Wechselwirkungen so stark, daß sie keinesfalls vernachlässigt werden dürfen. Sie werden durch einen empirischen Korrekturfaktor beschrieben. Der Meßfehler kann dadurch auf ca. 4 % reduziert werden. Da die Meßzelle jetzt um einen Winkel θ gekippt ist, erfährt die Kugel nicht mehr die volle Gravitationskraft, bei gleicher Meßzeit verringert sich somit die maximal meßbare Viskosität.

Eine modifizierte Stokes-Gleichung beschreibt die Viskosität abhängig von einem Korrekturfaktor für den Wandeffekt:

$$\text{Abtriebskraft:} \quad F_A = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_{\text{Kugel}} - \rho_{\text{Flüssigkeit}}) \quad (3-1)$$

$$\text{Stokessche Reibungskraft:} \quad F_S = 6\pi \eta r v \quad (3-2)$$

Setzt man die Abtriebskraft mit der Stokesschen Reibungskraft gleich, so erhält man eine konstante Geschwindigkeit v_0 . Der Wandfaktor γ , der empirisch die Wechselwirkung Kugel – Wand beschreibt, ist in der folgenden Gleichung bereits eingeführt worden:

$$\eta = \gamma \frac{2 r_{\text{Kugel}}^2 g (\rho_{\text{Kugel}} - \rho_{\text{Flüssigkeit}}) \cos \theta}{9 v_0} \quad (3-3)$$

g :	Gravitationsbeschleunigung
ρ :	Dichte
θ :	Kippwinkel
γ :	Wandfaktor
v_0 :	Rollgeschwindigkeit

Gleichung 3-3 hat nur dann Gültigkeit, wenn der Wandfaktor γ eine Konstante ist. Zumindest muß sicher gestellt sein, daß γ unabhängig von der Temperatur, dem Druck und der Viskosität, also der Rollgeschwindigkeit ist. Bei Testmessungen zeigte sich, daß γ winkelabhängig ist. Dies kann als Anzeichen dafür angesehen werden, daß nicht nur hydrodynamische Wechselwirkungen stattfinden, sondern die Reibung der Kugel an der Oberfläche

eine Rolle spielt. Es konnte weiterhin gezeigt werden [King, Herbolzheimer et al. 1992], daß diese Reibungskraft innerhalb der im Experiment auftretenden typischen Kugelrollgeschwindigkeiten und Flüssigkeitsdrücken weitgehend konstant ist. Die Winkelabhängigkeit ist proportional zum *Tangens* des Kippwinkel θ . Unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten verschiedener Kugeln führen dagegen zu einer Änderung der Reibungskraft. Dieser Einfluß wird am besten dadurch eliminiert, daß für jeden Kugeltyp γ neu bestimmt wird.

3.2.2 Diamant-Stempel-Zellen

Zellen für Hochdruckexperimente mit hydraulischen Druckverstärkern sind meist sehr schwer und groß. Die durch das komprimierte Volumen gespeicherte Energie in einem Druckbehälter ist $(p-p_{atm}) \cdot V$. Somit ist in einem typischen Hochdruckbehälter die gleiche kinetische Energie wie in einer Standarddruckgasflasche (Volumen 50 l) gespeichert, allerdings in einem viel kleineren Raum (~ 10 ml). Da Experimente meist auch noch über einen großen Temperaturbereich durchgeführt werden sollen, werden enorme mechanische Anforderungen an die Apparatur gestellt. Um das Bersten auf jeden Fall zu vermeiden, werden letztlich alle mechanischen Bauteile vielfach überdimensioniert. Die Handhabung solcher Apparaturen gestaltet sich daher entsprechend aufwendig.

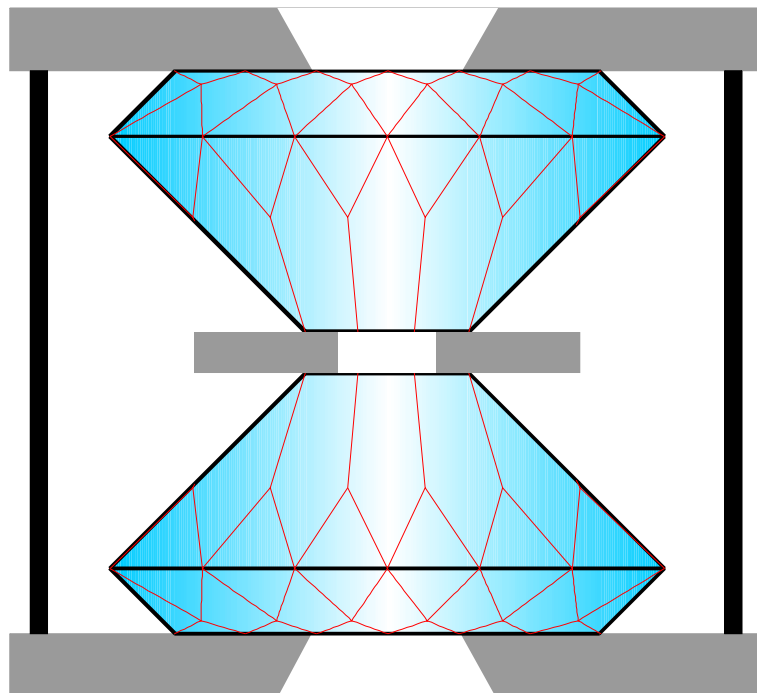


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Diamant-Stempel-Zelle. Die mechanische Klammer ist nur stark vereinfacht angedeutet.

Zwei Auswege aus dieser Problematik sind möglich: die Reduzierung des Probenvolumens oder die Verwendung von mechanisch hochfesten Materialien. Beide Ansätze sind in einer Diamant-Stempel-Zelle realisiert. Das Probenvolumen beträgt weniger als 1 μl , zudem sind die Diamanten so geschliffen, daß sie als Druckverstärker wirken; zugleich dienen sie als optische Fenster für weitere experimentelle Methoden.

Verwendet werden Diamanten mit Brilliant-Schliff. Dabei ist die Kalette (Stirnseite) so weit abgeschliffen, daß eine planare Fläche von 1,2 mm Durchmesser entsteht. Die beiden Diamanten höchster Qualität (jeweils 0,25 Karat / lupenrein / keine Fluoreszenz) werden mit ihrer Tafel (Rückseite) auf eine gehärtete Metallplatte geklebt. Die beiden Metallplatten haben in der Mitte eine kegelförmige Bohrung (25°) für den Strahlengang des Mikroskops. Außen befinden sich drei hochpräzise gefertigte Führungsstifte, um eine exakte planparallele Bewegung der Diamanten beim Drücken zu gewährleisten. Aufgrund ihrer hohen Sprödigkeit würden Diamanten ansonsten selbst bei geringsten Verkantungen leicht brechen. Montage und Justage der Diamanten auf den Metallplatten erfolgt daher im Lichtmikroskop.

Zwischen den Diamanten befindet sich ein dünnes Metallplättchen aus Inconel X750 (1 cm x 1 cm x 0,25 mm) mit einer 0,5 mm Bohrung in der Mitte. Die Bohrung dient als Probenbehälter, der oben und unten mit den Diamanten abgeschlossen wird. Die äußeren Metallplatten werden mittels einer Merrill-Bassett-Klammer [Merrill and Bassett 1974] zusammengepreßt. Die Diamanten üben Druck auf das zwischen ihnen liegende Metallplättchen aus, reduzieren das Probenvolumen und erzeugen somit den Druck.

Die Bohrungen werden entweder mit Präzisionsbohrern (Durchmesser 0,5 mm) gebohrt oder mittels Spezialgeräten durch Elektrokorrodierung erzeugt. Bei beiden Verfahren erfolgt anschließend ein mechanisches Polieren der Bohrung (Wattestab mit Autopolierpaste).

Bei früheren Messungen [King 1995] wurde die Temperatur nicht direkt an den Diamanten sondern an den Merrill-Bassett-Klammern gemessen. Detaillierte Vergleichsmessungen zeigten jedoch deutliche Temperaturabweichungen von 3-4 K je nach Meßposition. Um diesen Fehler zu vermeiden, erfolgt die Temperaturmessung jetzt direkt an den Diamanten. Dazu wurde ein PT-100 Temperatursensor besonders kleiner Abmessung mit Wärmeleitpaste direkt an einem der beiden Diamanten befestigt. Aufgrund der extrem hohen Leitfä-

higkeit von Diamanten kann davon ausgegangen werden, daß die Temperatur im Inneren des Probenraumes gleich der Temperatur auf der äußeren Oberfläche ist.

Zusätzlich wurde die Heizung ausgetauscht. Das neue Design besteht aus einem massiven zylindrischen Kupferblock, in dem die Diamant-Stempel-Zelle eingeklemmt wird. Oben und unten wird der Zylinder mit Kupferdeckeln abgeschlossen, in deren Mitte sich jeweils optische Fenster befinden. Der Block wird mit einer minco® Heizfolie geheizt, die großflächig auf der Zylinderaußenseite mit Silikonkleber befestigt wurde. Der Temperaturgradient entlang der Diamant-Stempel-Zelle konnte dadurch auf weniger als 1 K reduziert werden. Die Regelung der Temperatur erfolgte mit einem Computer, der über IEEE-Interface mit einem programmierbaren 100 Watt HP Netzteil und zwei 4-Punkt Widerstandsmeßgeräten verbunden war. Ein einfaches BASIC Programm diente als PID Regler: mit einem der beiden Widerstandsmeßgeräte wurde die Temperatur eines fest im Kupferblock montierten PT-100 ausgelesen und die Ausgangsleistung des Netzteils entsprechend reguliert. Die exakte Temperaturmessung erfolgte mit einem zweiten Widerstandsmeßgerät – wie oben beschrieben – direkt an der Diamantenoberfläche. Der absolute Temperaturfehler wird auf 0,5 K geschätzt. Die Temperatur konnte auf ± 10 mK über 24 h hinweg stabilisiert werden. Dies trug zu einer wesentlichen Verbesserung der Genauigkeit der Druckmessung bei, siehe dazu auch die Diskussion im folgenden Kapitel.

3.2.3 Druckmessung mittels Rubin-Fluoreszenz

Eine der Hauptschwierigkeiten beim Arbeiten mit Diamant-Stempel-Zellen ist die Messung des Innendruckes. Die Messung der Preßkraft der beiden Diamanten aufeinander ist leider zu ungenau, um daraus den genauen Innendruck berechnen zu können. Die in anderen Anwendungsbereichen übliche Messung von Drücken mit Dehn-Meß-Streifen bzw. Konstantandraht erfordert einen elektrischen Zugang in den Innenraum der Zelle. Zwar sind in der Literatur [Mao and Bell 1981; Sakai, Kajiwara et al. 1982; Reichlin 1983] elektrische Durchführungen für Diamantzellen beschrieben worden, aber die technischen Anforderungen sind enorm. Zudem erlaubt das geringe Probenvolumen nur äußerst kurze Drahtstücke. Die sich aus den Druckänderungen ergebenden Widerstandsänderungen sind daher äußerst gering, die Meßmethode hat daher nur eine geringe Auflösung.

Somit wurde auf die Messung des Druckes durch die Verschiebung der Rubin-Fluoreszenz zurückgegriffen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch der Meßfehler der Druckmessung, der bis dahin mit 50 MPa angegeben wurde, wesentlich reduziert werden.

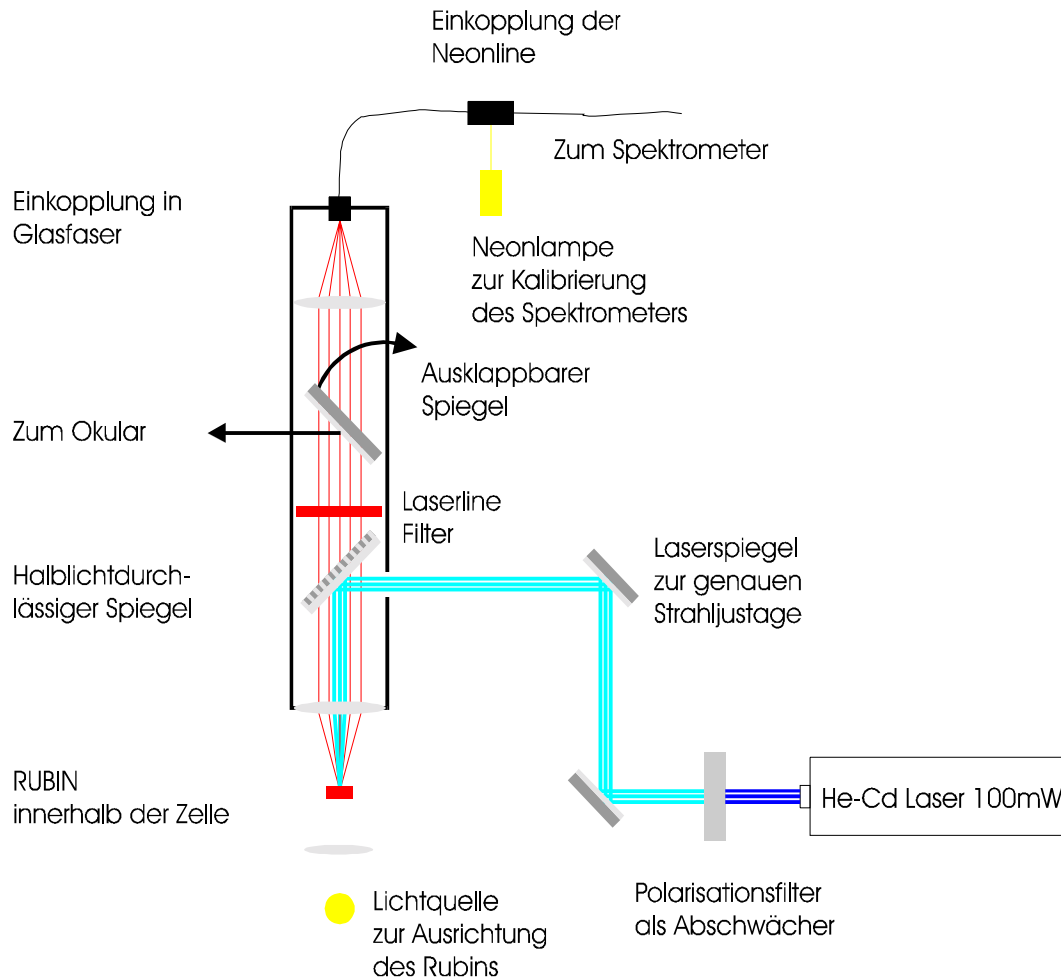


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des Strahlenganges innerhalb des Stereomikroskops. Die Diamant-Stempel-Zelle ist aus Gründen der besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Zur Messung der Rubin-Fluoreszenz wird ein Rubin-Kristall mit einem Durchmesser von ca. 20 μm (Al_2O_3 mit 0,5-Gw.% Cr dotiert) innerhalb der Diamant-Stempel-Zelle mit einem He-Cd Laser (blau) angeregt.

Der Laserstrahl wird dazu innerhalb eines Stereomikroskops so justiert, daß er exakt entlang der optischen Achse verläuft. Damit ist es möglich über das Okular wie gewohnt den

Rubin zu suchen und die Schärfe einzustellen. Ein Filter, der im Bereich der Laserlinie absorbiert, schützt den Beobachter dabei vor dem Laserstrahl. Nach der Justage kann der Beobachtungsspiegel ausgeklappt werden und das Fluoreszenz-Licht des Rubinkristalls gelangt ohne Abschwächung über eine Glasfaser zum Spektrometer.

Der druck- und temperaturabhängige Frequenzshift der Rubin-Fluoreszenz wurde in einer grundlegenden Arbeit von Piermarini [Piermarini, Block et al. 1975] durch gleichzeitige Messung des Kristallgitterabstandes von NaCl durch Röntgenstreuung über einen großen Druckbereich ermittelt. Die Genauigkeit der aus der Röntgenstreuung erhaltenen Druckdaten lag bei 1 MPa. Die Druck-Verschiebung der Rubin- R_1 Linie beträgt über einen großen Temperaturbereich $0,00755 \text{ cm}^{-1} / \text{MPa}$. Die Temperaturänderung bei Normaldruck ist leider nicht konstant und beträgt ca. $0,141 \text{ cm}^{-1} / \text{K}$ bei Raumtemperatur. Man führt daher meist bei jeder Temperatur zuerst eine Normaldruck-Messung durch und benutzt zur Berechnung des Druckes nur die Druckabhängigkeit des Shifts.

Strebt man eine Genauigkeit von 10 MPa an, so müssen Wellenzahlverschiebungen von $\sim 0,076 \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbar gemessen werden können. Bereits eine Temperaturänderung von 0,5 K bewirkt die gleiche Verschiebung. Dies zeigt, wie wichtig die Stabilisierung der Temperatur ist. Eine oft verwendete Technik, bei der für die Normaldruckmessung zusätzlich ein Rubin-Kristall auf die Oberfläche (Tafel) des Diamanten gelegt wurde, ist daher aufgegeben worden, da Abweichungen der Temperatur an der Oberfläche der Diamanten im Vergleich zum Innern möglich sind.

Die Rubin-Kristalle wurden mit einem Mörser auf die entsprechende Größe gebracht. Durch die Bearbeitung können mechanische Spannungen im Kristall aufgebaut werden. Es wurde daher versucht immer an der gleichen Stelle der Kristalloberfläche zu messen – Vergleiche ergaben, daß die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die Oberfläche möglichst glatt und senkrecht zum Strahlengang verlief. Die Laserleistung wurde so justiert, daß maximales S/N erzielt wurde, ohne den Kristall aufzuheizen. Bei höheren Temperaturen konnte entsprechend die Laserleistung erhöht werden, die eingestrahelte Leistung lag zwischen 1 und 10 mW.

Durch zusätzliche Stabilisierung der Elektronik konnte letztlich die Wellenzahl reproduzierbar auf $0,1 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden. Dies entspricht einem Fehler von 13 MPa. Im Vergleich zu der früheren Auflösung ist dies eine Verbesserung um Faktor 4. Allerdings

verbreitert sich die R_1 -Linie oberhalb von 373 K sehr stark und das Maximum ist nicht mehr eindeutig zu bestimmen. Dadurch steigt der Fehler wieder deutlich an. Wir geben daher den Meßfehler oberhalb von 373 K mit 50 MPa und unterhalb mit 20 MPa an [Schug, King et al. 1998], [Sun and King 1995].

3.2.4 Viskositätsmessung

In einem Volumen von weniger als 1 μl werden Druck durch ein Fluoreszenz-Experiment und Viskosität durch ein Kugel-Roll-Experiment bestimmt. Die Kugeln dürfen daher maximal 50 μm Durchmesser haben. Kommerziell werden Kugeln aus einer Nickellegierung mit einem Durchmesser von 50 μm angeboten (Hoeganaes Corporation NJ). Diese wurden bereits zur Viskositätsmessung eingesetzt. Allerdings zeigten Elektronen-Mikroskopische Aufnahmen [King, Herbolzheimer et al. 1992], daß die Oberfläche dieser Kugeln nicht glatt ist. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, diese Kugeln

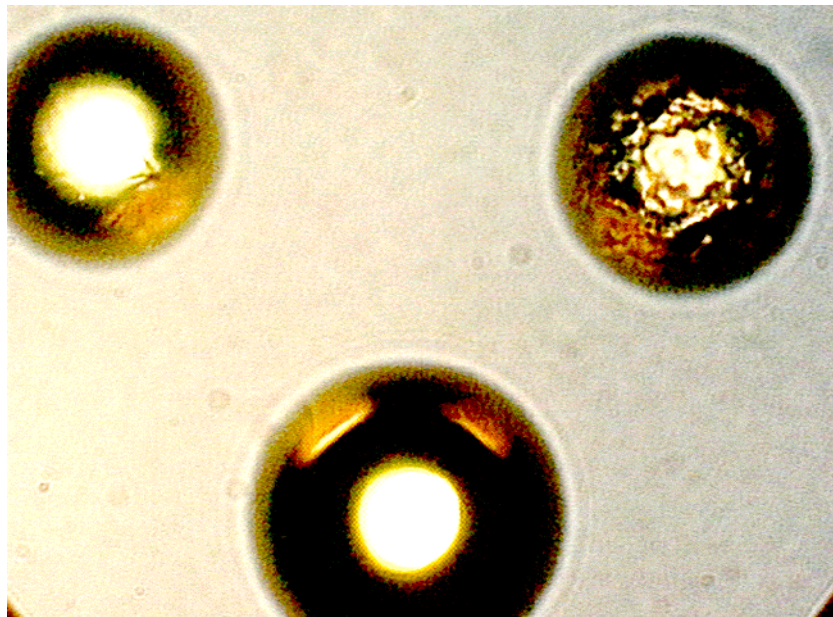


Abbildung 3-5: Mikroskopische Aufnahme der verwendeten Kugeln (ca. 700-fache Vergrößerung). Oben rechts Nickelkugel mit stark strukturierter Oberfläche. Links oben Goldkugel mit leichten Verformungen im unteren rechten Teil. Mitte unten Platinkugel mit gleichmäßig runder und glatter Oberfläche !

selbst herzustellen. Goldkugeln können durch Erhitzen eines dünnen Drahtes mit Hilfe elektrischen Stroms hergestellt werden [Fujishiro 1994]. In einer Apparatur wurde ein 0,2 mm dicker Golddraht zwischen zwei Metallkontakten im Abstand von 5 cm einge-

klemmt. Durch Einschalten des Stromes (70 V und $\sim 20\text{-}30\text{ A}$) wird der Draht geschmolzen, dabei formen sich aufgrund der Oberflächenspannung Kugeln. Die noch flüssigen Kugeln fliegen explosionsartig mit hoher Geschwindigkeit auseinander und kühlen dabei ab. Sie werden von einer Papierkonstruktion in einen Trichter geleitet und dort gesammelt.

Die dadurch hergestellten Goldkugeln hatten einen Durchmesser von $10\text{-}100\ \mu\text{m}$. Die hohe Aufprallgeschwindigkeit verformte jedoch die meisten der Goldkugeln. Die Ausbeute an verwendbaren Kugeln lag unter 5 %. Es lag daher nahe ein anderes Metall zu verwenden. Platin hat eine noch höhere Dichte als Gold und ist zudem wesentlich härter. Allerdings liegt der Schmelzpunkt höher, zum Schmelzen ist somit eine höhere elektrische Leistung notwendig. Der Platin-Draht von $0,1\text{ mm}$ Durchmesser wurde bei 90 V und maximal 30 A geschmolzen. Die Ausbeute lag bei $20\text{-}30\%$, der mittlere Radius bei ca. $30\ \mu\text{m}$. Die Dichte

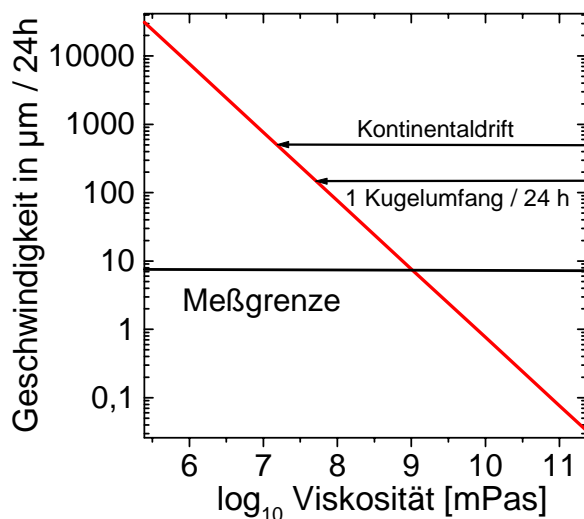


Abbildung 3-6: Geschwindigkeit einer $50\ \mu\text{m}$ Platinkugel in Abhängigkeit von der Viskosität.

von Platin beträgt $21,45\ \text{g cm}^{-3}$, ist also dreifach höher als bei Nickel-Kugeln.

Zur Viskositätsmessung wurde die Diamant-Stempel-Zelle zusammen mit der Heizung auf einem massiven Goniometer eingespannt. Der Kippwinkel θ für alle Messungen betrug 75° . Über eine Videokamera mit Mikroskopoptik, die ebenfalls auf dem Goniometer befestigt war, konnte die Bewegung der Kugel

verfolgt werden.

Die Geschwindigkeit der Kugel ist nach Gleichung (3-3) direkt proportional zur Viskosität. Wie in Abbildung 3-6 gezeigt, erreicht die Geschwindigkeit bei hohen Viskositäten schnell Dimensionen, die nicht mehr meßbar sind.

Die Meßgrenze dieser Methode liegt daher bei etwa $10^9\ \text{mPas}$. Allerdings treten innerhalb der ersten Stunden nach Einspannen der Zelle auf dem Goniometer geringe mechanische Verformungen der Halterung auf, die eine Bewegung der Kugel vortäuschen. Daher wurde

vor Meßbeginn der Meßapparatur bei Viskositäten $> 10^7$ mPas immer mehrere Stunden lang Zeit gegeben zu relaxieren.

Ein an die Videokamera angeschlossener Video Dimension Analyzer (Instrumentation for Physiology and Medicine, San Diego) bestimmt die Position der Kugel und gibt ein Spannungssignal proportional zur Kugelposition aus. Dieses Signal wird von einem Computer in einem vorgegebenen Zeitintervall ausgewertet und gegen die Zeit aufgetragen. Durch lineare Regression nach Gleichung (3-3) kann dann die Viskosität bestimmt werden. Die Halterung für Heizung und Diamant-Stempel-Zelle ist so konstruiert, daß diese sehr schnell um 180° zu drehen ist. Die Kugel wurde bei niedrigen Viskositäten (maximal 10^4 mPas) etwa 20 mal entlang der Diamantoberfläche laufen lassen. Bei den mittleren Viskositäten wurde das Experiment allerdings aus Zeitgründen nur noch 5 bis 10 mal wiederholt. Bei den höchsten Viskositäten ($\sim 10^8$ mPas) wurde zweimal 24 Stunden gemessen, innerhalb dieser Zeit bewegte sich die Kugel allerdings nur noch um wenige μm .

Die Geschwindigkeit der Kugel ist bei Viskositäten $< 10^1$ mPas sehr hoch, die Oberfläche

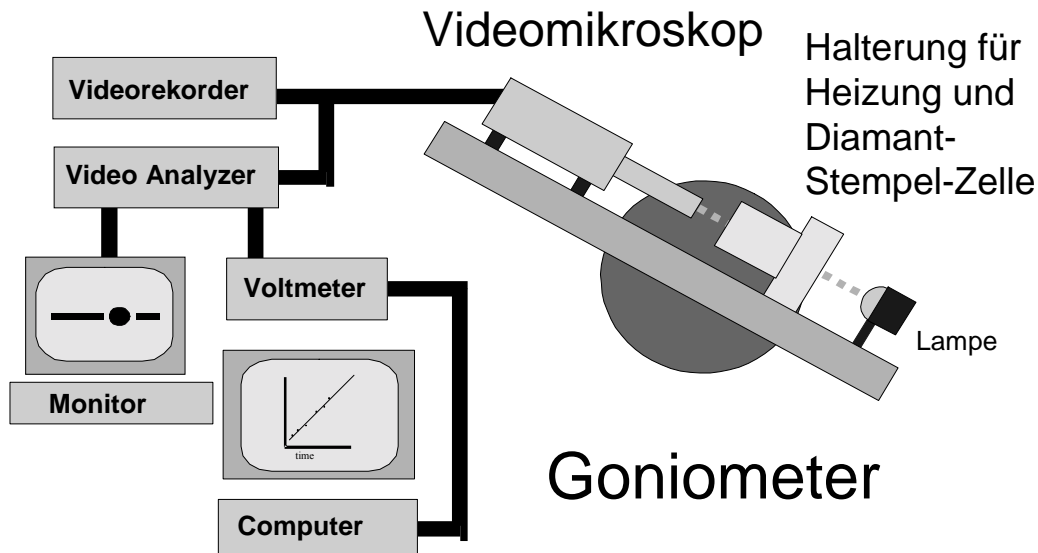


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Goniometers mit Videoanalyser.

wird in weniger als einer Sekunde durchrollt. Da die Auswerte-Elektronik des Computers zu langsam ist, innerhalb dieser Zeit genügend Meßpunkte aufzunehmen, wird das Video-

signal zuerst von einem Videorecorder aufgezeichnet und dann verlangsamt (1/10 play-back) abgespielt.

4 DIE UNTERSUCHTEN SYSTEME

4.1 Die Glasbildner ortho-Terphenyl (OTP) und Salol

Die dominierende intermolekulare Wechselwirkung von OTP ist die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung, die i.a. mit einem Lennard-Jones-Potential gut beschrieben werden kann. Viele Berechnungen am Glasübergang basieren auf der Annahme eines solchen Potentials – OTP kann als klassische Modellsubstanz für den Glasübergang bezeichnet werden. In der Flüssigkeit können die beiden Phenylringe in einem eingeschränkten Winkelbereich ($90 \pm 47,5^\circ$) [Aikawa, Maruyama et al. 1978] leicht rotieren, der Winkel der beiden Phenylringe zueinander ist dabei relativ starr. Es ist anzunehmen, daß in der unterkühlten Flüssigkeit zwar alle Winkel eingenommen werden können, aber die Dynamik wesentlich durch molekulares Entanglement verlangsamt wird. Daher wird das Molekül – zumindest als unterkühlte Flüssigkeit – als sphärisch und ohne innere Freiheitsgrade behandelt.

Wegen einer Reihe für das Experiment außerordentlich günstiger Materialeigenschaften sind bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Meßmethoden an OTP angewandt worden.

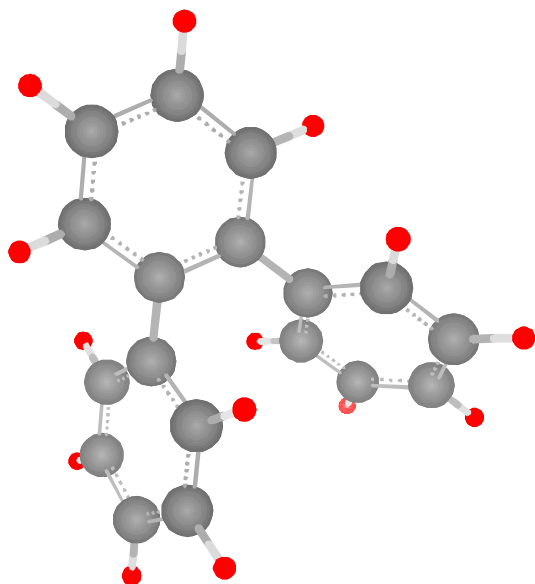


Abbildung 4-1: 3D-Darstellung des OTP Moleküls aufgrund einer ab initio Rechnung mit dem Softwarepaket HyperChem.

Sowohl die thermodynamischen Eigenschaften, als auch das dynamische Verhalten in der unterkühlten Flüssigkeit, sind intensiv studiert worden.

Die Glasübergangstemperatur $T_g=243$ K und der Schmelzpunkt $T_m=331$ K liegen in einem experimentell einfach erreichbaren Temperaturintervall. Der bereits in früheren Messungen bestimmte – für fragile Flüssigkeiten charakteristisch große Druckkoeffizient von $\cong 0,25$ KMPa^{-1} [Schug 1994] läßt bereits bei

geringen Drücken große Änderungen des dynamischen Verhaltens erwarten.

Trotz der geringen Größe (der aus Röntgenstreuung bestimmte Durchmesser im Kristall liegt bei 10 Å [Aikawa, Maruyama et al. 1978; Brown and Levy 1979]) ist das Molekül bereits komplex genug aufgebaut, um die Kristallisationstendenz wirkungsvoll zu unterdrücken. Das Maximum der Nukleationsraten liegt bei ca. 270-280K. Oberhalb von 290 K und unterhalb von 260 K beobachtet man bei sorgfältig gereinigten Proben dagegen keine Kristallisation.

Die Temperaturabhängigkeit der ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde bereits vor mehr als 10 Jahren intensiv durch Schnauss und Dries [Dries 1985; Schnauss 1991] untersucht. Vergleichsmessungen im Rahmen dieser Arbeit bei verschiedenen Temperaturen zeigten eine hohe Reproduzierbarkeit der Meßwerte und damit die Qualität der damals durchgeführten Messungen. Zudem konnte eine der früher verwendeten Proben auf Verunreinigungen analysiert werden: das damals verwendete Deuterierungsverfahren [Schnauss 1991] lieferte saubere und stabile Proben (siehe dazu Diskussion in Kapitel 4.3). Dies waren wichtige Voraussetzungen dafür, daß die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten isothermen Messungen mit den bereits durchgeführten isobaren Normaldruck-Messungen direkt verglichen werden konnten.

Die temperatur- und druckabhängigen Dichtemessungen [Naoki and Koeda] und Neutronenstreuexperimente [Petry, Bartsch et al. 1991; Wuttke 1993; Bartsch, Fujara et al. 1995; Tölle 1997] erlauben zusammen mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen den Test einer Vielzahl von Theorien und Modellen.

Salol hingegen wurde bisher noch nicht so intensiv untersucht. Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt 220 K und der Schmelzpunkt T_m 318 K. Sorgfältig gereinigte Proben zeigen i.a. auch nach längerer Lagerzeit keine Tendenz zur Kristallisation. NMR ^2H - und ^{13}C -Messungen [Döb 2000] zeigen, daß das Molekül anisotrop rotiert und daß der Salicylsäure-ring gegenüber dem Phenylring rotieren kann. Es liegt im Gegensatz zu OTP kein starres Molekül vor.

Trotz der vorhandenen OH-Gruppe liegt der Fragilitätsindex $m = [d(\log_{10} \eta)/d(T_g/T)]|_{T=T_g}$ in der gleichen Größenordnung wie bei OTP. Dies deutet daraufhin, daß die OH-Gruppe nicht an einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbildung teilnimmt. Die Wasserstoff-

brücke wird daher hauptsächlich intramolekular gebildet und damit die Rotation um die C—C-Bindung innerhalb des Salicylsäurerestes erschwert. NMR Messungen an Glycerin [Marzke, Raffaele et al. 1994] haben gezeigt, daß die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung druckabhängig ist. Bei Salol ist daher druckabhängig eine Veränderung des Anteils intra- zu inter-molekularer Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Die hohe Fragilität von Salol läßt außerdem einen ebenfalls hohen Druckkoeffizienten erwarten.

Leider liegen keine druckabhängigen Dichtemessungen von Salol vor. Bei eigenen Versuchen, die Dichte in einer Standardapparatur nach Zöller zu messen, ist Salol – wie auch OTP – jedesmal auskristallisiert. Der Kontakt in den Meßzellen mit flüssigem Quecksilber fördert offenbar die Nukleation.

4.2 Synthesen und Vorbereitung der Proben

Die protonierten Substanzen wurden von der Firma Aldrich[®] bezogen: **Salicylsäurephenylester** (=Salol #14,918-7) in 99%-iger Reinheit und **1,2-Diphenylbenzol** (=OTP #T280-0) in gleicher Reinheitsstufe. Salol-d₀ konnte ohne weitere Reinigung für die druckabhängigen Viskositätsmessungen eingesetzt werden.

OTP wurde wegen der hohen Kristallisationstendenz dagegen einer aufwendigen Reinigungsprozedur unterzogen. Alle verwendeten Geräte wurden zuerst mit HPLC-grade Methanol gereinigt und danach mit bi-destilliertem Wasser, das durch einen 0,22 µm Filter filtriert wurde, gespült. Probenflaschen und –röhrchen wurden daraufhin bei ca. 600 °C ausgeglüht, alle anderen Teile im Vakuum mehrere Stunden bei 80 °C getrocknet.

Etwa 1-2 g der Probe wurden zuerst 2-fach im Vakuum bei 0,1 mbar und 340 K in einer Mikrosublimations-Apparatur sublimiert und dabei gleichzeitig entgast. OTP kristallisiert dabei in bis zu 5 cm langen Nadeln aus. Die Kristallformen von OTP-d₀ und OTP-d₁₄ unterscheiden sich dabei charakteristisch. Etwa 1 g dieser Kristalle wurden in eine Glasspritze mit Nuerlock-Anschluß gefüllt und ein Millipore[®]-Metallfilterhalter mit einem 0,22 µm Membranfilter aufgeschraubt. Die Filtration erfolgte bei 350 K im Vakuum-Trockenschrank, da bei dieser Temperatur die Viskosität von OTP noch sehr hoch ist, musste die Flüssigkeit mit Überdruck durch den Filter gepreßt werden. Dazu wird die Spritze in einem Metallgestell eingespannt und dann der Glasstößel der Spritze mit einem Metallgewicht von ca. 2 kg belastet (dies entspricht einem Druck von ~ 1 MPa innerhalb

der Spritze). Dieses Verfahren wird mittlerweile standardmäßig an allen OTP Proben angewandt [Kircher, Diezemann et al. 1998].

OTP-d₁₄ wurde in zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Im ersten Verfahren von Thomas Wagner (Max-Planck-Institut für Polymerchemie, Mainz) wird schweres Wasser mit OTP-d₀ gemischt. In einem Autoklaven findet dann über mehrere Tage hinweg bei hohem Druck und hoher Temperatur der Austausch statt. Danach wird das nun teildeuterierte OTP abgetrennt und der Austauschschritt solange wiederholt bis ein Deuterierungsgrad von > 95 % erreicht worden ist. In einem zweiten Verfahren¹⁾ nach Willenberg [Schnauss 1991] wird OTP in Benzol-d₆ gelöst und als Katalysator C₂H₅AlCl₂ eingesetzt. Bei beiden Vorschriften wird das Reaktionsprodukt anschließend aus Methanol umkristallisiert, hierbei werden hauptsächlich die Nebenprodukte (para bzw. meta-Verbindung) abgetrennt.

Die erste Vorschrift ist aufgrund der Verwendung von D₂O zwar sehr preiswert, hat aber einen entscheidenden Nachteil für die Qualität des Endproduktes. Die Verwendung von Metallkatalysatoren und eines Metallautoklaven fördert die Bildung von Verunreinigungen – dies soll im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert werden.

4.3 OTP und sonst gar nichts ?

Einige Autoren berichten über „merkwürdige“ Beobachtungen in ihren OTP Proben, so zeigt Dries [Dries 1985, Seite 31] Spektren kristallisierter OTP Proben, die zusätzlich zum erwarteten Festkörperspektrum eine schmale Flüssigkeitslinie aufweisen. Da die Proben „mit größter Sorgfalt hergestellt und gereinigt wurden“ schließt der Autor eine Verunreinigung aus, statt dessen wird die Möglichkeit einer extrem breiten Korrelationszeitenverteilung selbst noch im Kristall angenommen. Zusätzlich wurde oftmals auch beobachtet [Tölle 1994], daß OTP Proben weniger schnell kristallisieren, wenn sie über einen längeren Zeitraum oberhalb des Schmelzpunktes in einem Trockenschrank gelagert wurden. Kurzes Aufschmelzen, wenig oberhalb des Schmelzpunktes, dagegen führt beim Abkühlen rasch wieder zur Kristallisation. Schnelles Erhitzen auf 60–80 °C und sofortiges Filtrieren durch 0,22 µm Filter reduziert selbst bei sublimierten (also staubfreien Proben) zusätzlich die

¹⁾ Die Synthese wurde von H. Zimmermann (Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg) durchgeführt. Die von W. Schnauss und T. Dries vermessenen Proben wurden nach einer ähnlichen Vorschrift deuteriert.

Kristallisationstendenz. Bei der Sublimation, auch bei der wiederholten, konnte meist ein weißer Rückstand mit sehr hohem Schmelzpunkt (>200 °C) isoliert werden. Bei Proben, die längere Zeit gelagert wurden, konnten bis zu 5 Massenprozent Rückstand isoliert werden. Diese Beobachtungen wurden zum Anlaß genommen, die vorhandenen OTP Proben einer intensiven Analytik zu unterziehen. Vor allem sollte geklärt werden, ob eine zeitliche Veränderung der Proben beim Lagern oder Erhitzen stattfindet. Da von den deuterierten Proben nur geringe Mengen für die Analytik zur Verfügung stand, wurden möglichst empfindliche Verfahren ausgewählt: UV-VIS, MS, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, GPC bzw. Kombinationen aus diesen Methoden. Außerdem sollte untersucht werden, ob die Proben der beiden unterschiedlichen Deuterierungsverfahren sich ähnlich verhalten. In den ^1H -NMR-Spektren konnten keine Hinweise auf Verunreinigungen gefunden werden. Offenbar war auch die Verunreinigung deuteriert. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren lieferten keine neuen Informationen.

In der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit Toluol als Laufmittel konnten jedoch

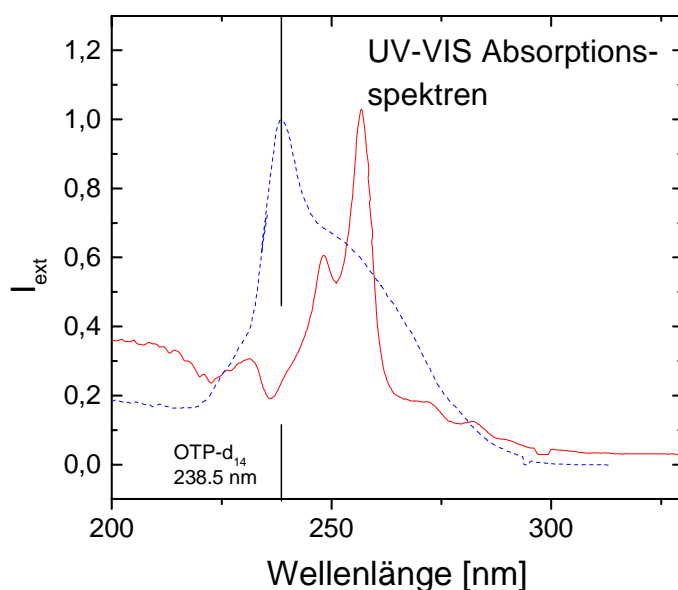


Abbildung 4-2: UV-VIS Absorptionsspektrum des Rückstandes der Vakuumsublimation von OTP-d₁₄ (—) und einer gereinigten OTP-d₁₄ Probe (- - -). OTP selbst zeigt bei 238,5 nm α -Banden des langwelligen verbotenen Schwingungsüberganges. Aufgrund der geringen Auflösung des Spektrometers erkennt man nur einen Peak.

2 Substanzen mit unterschiedlicher Laufzeit beobachtet werden. Beide zeigten starke Absorptionen im UV Bereich, wie es bei Aromaten zu erwarten ist. Die erste Vermutung, daß es sich um Umlagerungsprodukte von OTP zu meta- bzw. para-Terphenyl handelt, wurde mit Vergleichsmessungen ausgeschlossen. Im Max-Planck-Institut für Polymerchemie wurden daraufhin GPC Trennungen mit einem nachgeschalteten Massenspektrometer als

Detektor durchgeführt. Die Molekülmasse der Verunreinigung konnte mit 240 bestimmt

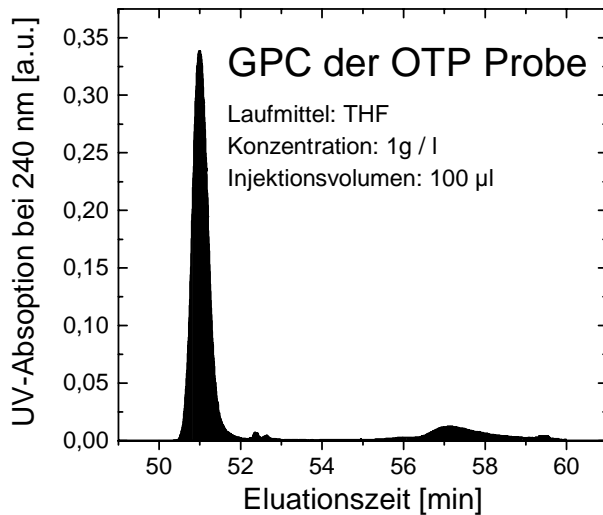


Abbildung 4-3: GPC an der verunreinigten Probe (vor der Sublimation). Als Laufmittel wurde THF verwendet. OTP-d₁₄ hat eine Eluationszeit von 51 min und die Verunreinigung von 57 min.

werden. Dies entspricht der Abspaltung von D₂.

Mit den dann folgenden Vergleichsmessungen konnte **Triphenylen** als **Hauptverunreinigung** identifiziert werden. Daneben liegen die para- und meta-Isomere in deutliche geringerer Konzentration vor.

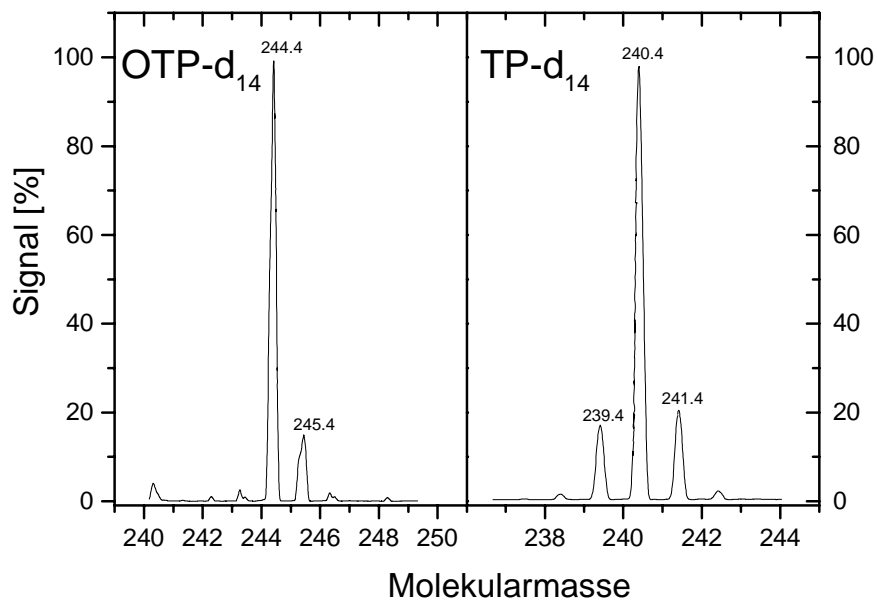


Abbildung 4-4: GPC-Massenspektren der verunreinigten OTP Probe. Von den beiden Hauptpeaks der GPC wurden jeweils getrennt Massenspektren aufgenommen. Die Verunreinigung hat eine 4 Atomeinheiten (entsprechend 2 Deuteronen) geringere Masse. Die natürliche Isotopenhäufigkeit von ¹³C liefert Signale auch bei höheren Massenzahlen.

Als Reaktionsmechanismus kann eine oxidative Wasser-Eliminierung angesehen werden. Dabei findet in einem ersten Schritt zuerst eine Oxidation statt, in einem zweiten Schritt kann dann Wasser bzw. schweres Wasser abgespalten werden. Diese Reaktion kann unter optimalen Bedingungen (Gasphase und Metallkatalysatoren) bis zum quantitativen Umsatz geführt werden [Meyer 1997].

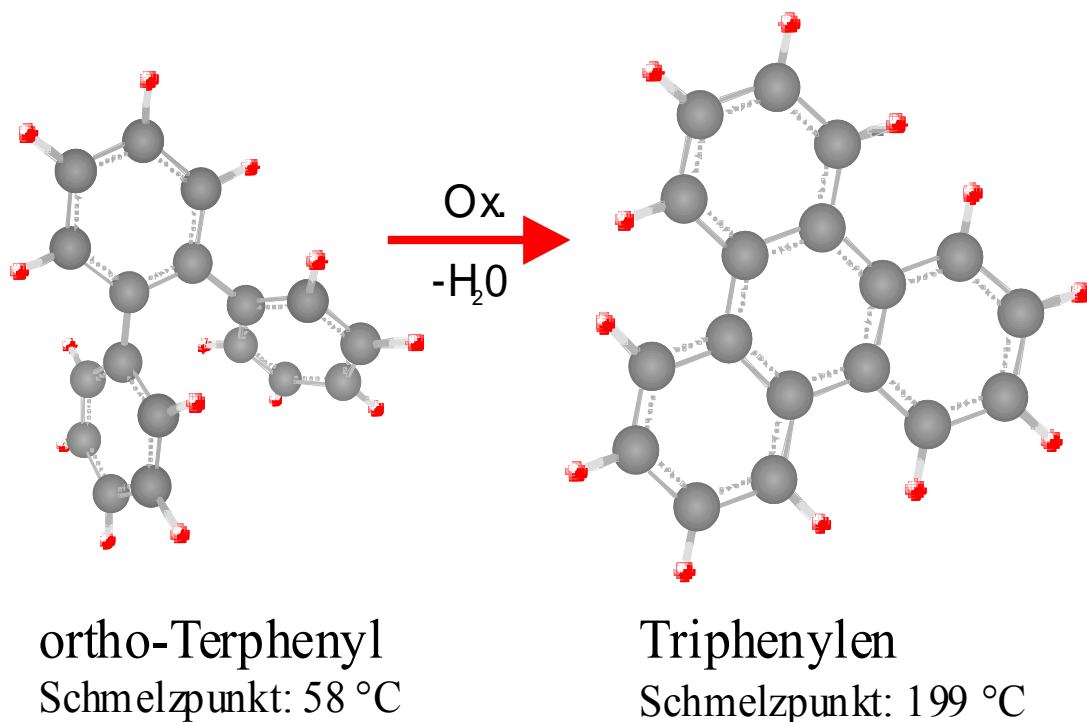


Abbildung 4-5: Umlagerung von OTP zu Triphenylen durch oxidative Wasser-Eliminierung in Gegenwart von Metallkatalysatoren.

Der Verdacht lag nahe, daß Verunreinigungen des Herstellungsprozesses beim Lagern die Umlagerungs-Reaktion katalysieren können. Zudem wurde Triphenylen hauptsächlich in den Proben gefunden, die in einem Metallautoklaven hergestellt wurden. In den Proben des zweiten Verfahrens (Vermeidung von Metallen) konnten fast keine Verunreinigungen gefunden werden.

Aus diesem Grund erschien es sinnvoll die zeitliche Stabilität der Proben zu testen. Dazu wurde von einer bereits 2-fach sublimierten OTP-d₁₄ Probe des ersten Verfahrens sofort nach der Reinigung ein UV-Spektrum aufgenommen. Es zeigt sich im UV-Spektrum nur noch ein Peak bei 238,5 nm. Das vorher vorhandene Triphenylen wurde durch die Subli-

mation aufgrund des hohen Schmelzpunktunterschiedes von Triphenylen und OTP weitgehend entfernt. Die Proben der beiden Deuterierungsverfahren zeigten jetzt ein ähnliches UV-Spektrum. Danach wurden die Proben bei 120 °C im Trockenschrank bis zu 120 Stunden gelagert. Während die metallfreie Probe keine zeitliche Veränderung zeigte, wuchs im Spektrum der ersten deutlich ein zweiter Peak bei 256,5 nm heraus, der als Triphenylen identifiziert werden konnte. Der zusätzliche Peak bei 247 nm konnte keiner Substanz zugeordnet werden, vermutlich handelt es sich um das meta- bzw. para-Isomer.

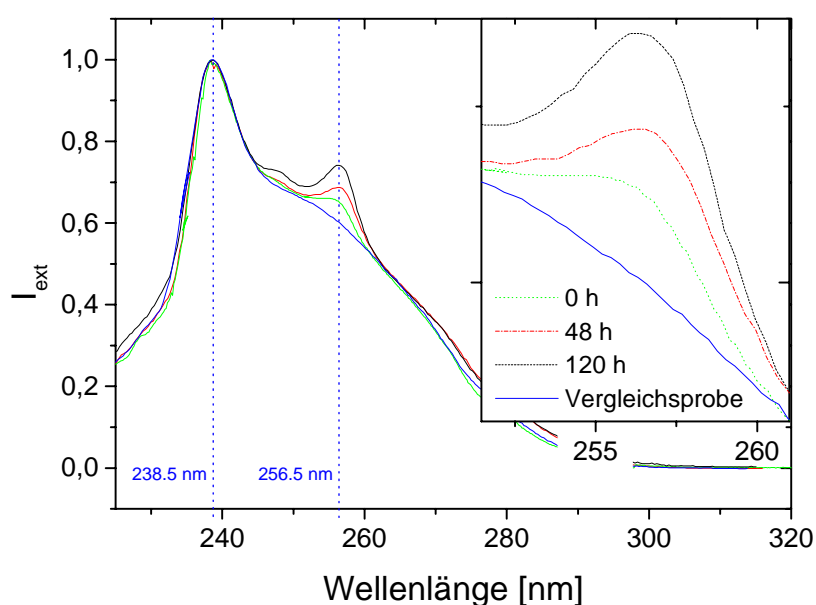


Abbildung 4-6: UV-Spektren der nicht stabilen, mittels Metallkatalysator deuterierten, OTP Probe bei Lagerung im Trockenschrank über einen Zeitraum bis zu 120 h (238,5 nm OTP 256,5 nm Triphenylen). Im Vergleich dazu eine mehrfach gereinigte Probe – das Spektrum wurde direkt nach dem letzten Reinigungsschritt aufgenommen.

Offenbar können durch Umkristallisation und mehrfache Sublimation Verunreinigungen aufgrund des Herstellungsprozesses nicht vollständig entfernt werden. Die verbleibenden geringen Mengen können die oxidative Wasser-Eliminierung katalysieren und führen beim Lagern der Proben dazu, daß Triphenylen entsteht. Dieser Prozeß wird bei hohen Temperaturen noch zusätzlich beschleunigt.

Um das Verhalten von OTP-Triphenylenmischungen beim Kristallisieren und Aufschmelzen genauer beobachten zu können, wurde eine Mischung in der Konzentration 95:5 angefertigt und in einem Probenröhrchen abgeschmolzen. Bei 60 °C schmilzt OTP, dagegen

lösen sich die Triphenylenkristalle ($T_m=199\text{ °C}$) bei dieser Temperatur nur sehr langsam in dem flüssigen OTP. Erwärmt man jedoch die Probe auf 100 °C oder höher, so löst sich Triphenylen fast augenblicklich in OTP. Kühlt man die Probe schnell auf Raumtemperatur ab, so kristallisiert langsam das Triphenylen aus der Schmelze aus (die gebildeten Kristalle wurden isoliert, gereinigt und mittels UV-VIS charakterisiert).

Die Bildung von Triphenylen aus OTP kann nun einige der beobachteten Besonderheiten

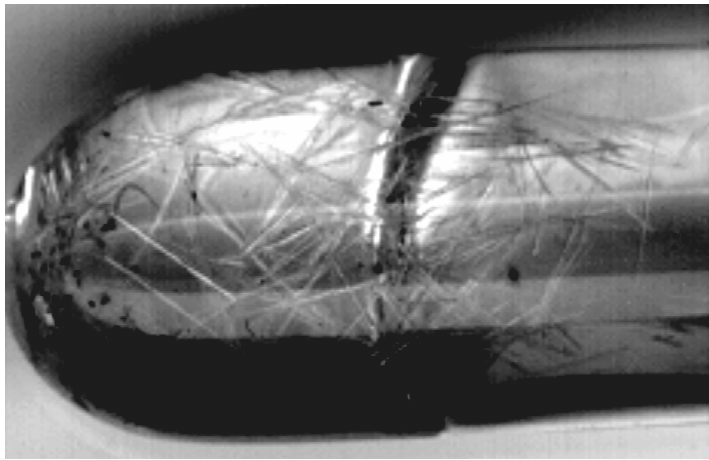


Abbildung 4-7: Triphenylenkristalle in der unterkühlten Schmelze von OTP. Triphenylen ist in OTP schlecht löslich und kristallisiert daher langsam aus (Lagerzeit der Probe ca. 1 Jahr).

erklären. Erhitzt man OTP-Proben nur kurz über den Schmelzpunkt von OTP, so bleiben weiterhin Triphenylen-Kristalle zurück, die als Nukleationskeime dienen können. Erst das Lagern der Proben über einen längeren Zeitraum bei hohen Temperaturen läßt sämtliche Verunreinigungen - in der Hauptsache Triphenylen - in Lösung gehen. Man erhält eine homogene Lösung ohne

Nukleationskeime, die Probe hat eine verringerte Kristallisationstendenz. Das Filtrieren der Proben bei 80 °C durch Mikrofilter - wie bereits beschrieben - hat die gleiche Wirkung: beim schnellen Aufschmelzen bei niedrigen Temperaturen bleibt Triphenylen in kristalliner Form zurück und kann den Filter nicht passieren. Beim Filtrieren werden die Kristallisationskeime also durch abtrennen aus der Probe entfernt.

Beim Laden der Diamant-Stempel-Zellen mit zwar gereinigtem, aber danach ca. 1 Jahr bei RT gelagertem OTP- d_0 wurden einige Kristalle unter dem Mikroskop bei ca. 80 °C aufgeschmolzen. Es konnte beobachtet werden, daß nach dem Schmelzen der relativ großen OTP Kristalle (ca. 3-4 mm) weiterhin für einige Minuten kleinere Kristalle ($< 10\text{ }\mu\text{m}$) ungelöst zurückblieben. Auch hier hat eine Filtration der Proben sofort nach Aufschmelzen die Verunreinigung entfernt.

Bei Neutronenstrommessungen wurde zusätzlich eine erhöhte Kristallisationstendenz der OTP Proben beobachtet [Bartsch 1996]. Bei diesen Experimenten befindet sich OTP im direkten Kontakt mit Metallflächen – diese können jedoch die Bildung von Triphenylen begünstigen und somit die Kristallisationstendenz erhöhen. Man ist daher bei den Experimenten dazu übergegangen, OTP in Glaskapillarröhrchen zu füllen.

In den meisten Experimenten hat die geringe Konzentration von Triphenylen (und vielleicht auch anderen Verunreinigungen) keinen Einfluß auf die Messungen. Besonders bei OTP-d₀ wurden niemals sehr hohe Konzentrationen beobachtet. Da jedoch einige Experimente besonders sensibel auf mikrokristalline Verunreinigungen in unterkühlten Flüssigkeiten reagieren – so z.B. die Lichtstreuung, sollten hier einige Vorsichtsmaßnahmen für den Umgang mit OTP beachtet werden. Anders jedoch ist es bei deuterierten Proben, hier kann – je nach Deuterierungsverfahren – eine erhebliche Konzentration von Verunreinigungen vorhanden sein, die die Entstehung von Triphenylen katalysieren können. Eine Verfälschung der experimentellen Ergebnisse ist nicht auszuschließen.

Für den zukünftigen Umgang mit OTP (und teilweise auch für andere Aromaten) sollen hier die wichtigsten Empfehlungen aus den Untersuchungen dieses Kapitels zusammengefaßt werden:

- **Alle Proben sollten direkt nach Herstellung 2-fach sublimiert und anschließend filtriert werden .**
- **Deuterierungsverfahren, bei denen Metallkatalysatoren verwendet werden, sollten vermieden werden.**
- **Lagerung der Proben nach Möglichkeit unter Luft- und Lichtausschluß im Kühlschrank.**
- **Jeder Kontakt / Verunreinigung mit Metallen bzw. Oxidationsmitteln ist sorgfältig zu vermeiden.**
- **Von den Proben sollten in regelmäßigen Abständen UV-VIS Spektren aufgenommen werden.**

5 ^2H -NMR-UNTERSUCHUNGEN

5.1 Grundlagen

Hier kann nur eine kurze Einführung in die zum Verständnis der Experimente notwendigen Grundlagen gegeben werden. Eine umfassende Darstellung der NMR-Spektroskopie findet man z.B. in [Spiess 1977; Abragam 1978; Slichter 1989; Schmidt-Rohr and Spieß 1994].

5.1.1 Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Atomkerne haben neben der Masse und der Ladung eine für das NMR Experiment wichtige Eigenschaft: der Gesamtdrehimpuls \hat{I} . Verbunden damit ist ein magnetisches Dipolmoment und für Kerne mit $\hat{I} \geq 1$ ein elektrisches Quadrupolmoment. Gerade die Wechselwirkung der Kernspins einer Probe in einem Magnetfeld ist Grundlage der NMR-Spektroskopie. Nach ihrem Ursprung lassen sich die Wechselwirkungen in zwei Klassen unterteilen. Externe Kopplungen mit äußeren Feldern und interne Kopplungen mit Feldern aus der Umgebung der Kernspins. Den Spin-Hamiltonoperator schreibt man daher:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{extern}} + \hat{H}_{\text{intern}} \quad (5-1)$$

Erst durch das äußere Magnetfeld ist der Nachweis der Kernresonanz möglich. Die uns interessierenden Informationen über die Dynamik des Systems erhält man jedoch aus den internen Kopplungen der Kernspins an ihre direkte Umgebung. Diese sind jedoch nicht direkt meßbar. Allerdings beeinflussen interne Kopplungen die von außen präparierten Zustände des Spinsystems. Aus der Antwort des Kernspins auf die Präparation (unter Verwendung der externen Kopplungen) sind somit Rückschlüsse auf Stärke und Fluktuationen der internen Kopplungen und damit indirekt auf die molekulare Dynamik möglich.

Die fluktuierenden Anteile des Hamiltonoperators bewirken im Gegensatz zu den statischen Anteilen irreversible Prozesse und führen somit zu Relaxationen.

Nach [Abragam 1978] erhält man mit einer Störungsrechnung 2. Ordnung Bewegungsgleichungen der statistischen Operatoren und schließlich Zeitgesetze mit den Zeitkonstanten Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 :

$$T_1^{-1} = K_\lambda [J_1(\omega_L) + 4J_2(2\omega_L)] \quad (5-2)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{2} K_\lambda [3J_0(\omega = 0) + 5J_1(\omega_L) + 2J_2(2\omega_L)] \quad (5-3)$$

J_m : normierte Spektraldichte

K_λ : Kopplungsparameter

ω_L : Larmorfrequenz

J_m ist die normierte Spektraldichte:

$$J_m(\omega) = \frac{1}{f_m(t=0)} \operatorname{Re} \left[\int_0^\infty f_m(t) e^{-i\omega t} dt \right] \quad (5-4)$$

Allgemein formuliert ist J_m die Fouriertransformierte der Zeit-Korrelationsfunktion $f_m(t)$ des jeweils zugrunde liegenden dynamischen Prozesses, also bei Deuteronen die Rotation und bei Protonen – wesentlich komplizierter – die Kombination aus inter- und intra-molekularer Dynamik.

Der Kopplungsparameter ist abhängig von den vorhandenen Kopplungen. Die dominierende Wechselwirkung bei Deuteronen ist die Quadrupolkopplung. Der Kopplungsparameter $K_\lambda = K_Q$ ist damit:

$$K_Q = \frac{3}{16} \left(\frac{eQ \cdot eq}{\hbar} \right)^2 = \frac{\omega_Q^2}{3} \quad (5-5)$$

Dabei ist eQ das elektrische Kern-Quadrupolmoment und eq der elektrische Feldgradient am Kernort. Den Ausdruck $\frac{e^2 Q \cdot q}{h}$ bezeichnet man als Quadrupolkopplungskonstante.

Häufig wird eine exponentiell zerfallende Zeit-Korrelationsfunktion $f(t)$ für einen sogenannten Debye-Prozeß angenommen, deren Fouriertransformierte eine Lorentzkurve ist. Für Deuteronen ist die Rotationskorrelationszeit τ_c :

$$f(t) \propto e^{-t/\tau_c}$$

$$J(\omega) = \text{Re}[FT(f(t))] \propto \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (5-6)$$

Die Zeit-Korrelationsfunktion ist dabei abhängig vom Bewegungsmodell; für das Modell der isotropen Rotationsdiffusion erhält man:

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \cdot \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (5-7)$$

Aus den Gleichungen (5-2) und (5-5) zusammen mit (5-5) und (5-7) folgt schließlich die für die Auswertung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten wichtige Gleichung (BPP):

$$T_1^{-1} = \frac{2}{15} \omega_Q^2 \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2 \cdot \omega_L \tau_c)^2} \right] \quad (5-8)$$

Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden, im Hochtemperaturfall ist $\omega_L \tau_c \ll 1$ und somit $T_1^{-1} = \frac{2}{3} \omega_Q^2 \tau_c$ und im Tieftemperaturfall ist $\omega_L \tau_c \gg 1$ und $T_1^{-1} = \frac{4}{15} \omega_Q^2 \frac{1}{\omega_L \tau_c}$.

Trägt man – wie in Abbildung 5-1 geschehen – die Spin-Gitter-Relaxationszeit gegen die Korrelationszeit doppelt-logarithmisch auf, so sind die Beträge der Steigungen der beiden Grenzwerte gleich. Unter der Annahme eines thermisch aktivierten Prozesses ist τ_c eine Funktion der Temperatur. Daher sollte für die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit das gleiche gelten, dies ist jedoch i.a. für unterkühlte Flüssigkeiten nicht

erfüllt. Auch der T_1 -Wert am T_1 -Minimum $\langle T_1^{-1} \rangle_{\min} = 0,19 \cdot \frac{\omega_Q^2}{\omega_L}$ weicht stark von den ex-

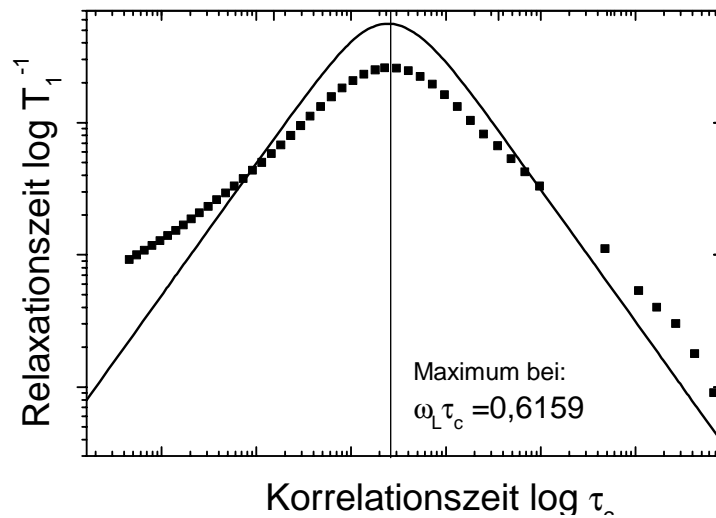


Abbildung 5-1: — Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 als Funktion der Rotationskorrelationszeit τ_c . ■■■ Im Vergleich dazu experimentelle Werte (Propylencarbonat $\omega_L = 2 \pi 40$ MHz, $\omega_Q = 2 \pi 140$ kHz).

perimentellen Daten ab. Offenbar ist die Annahme eines Debye-Prozesses eine zu starke Vereinfachung. Es bleibt letztendlich nur die Möglichkeit einer Verteilung exponentiell zerfallender Zeit-Korrelationsfunktionen übrig.

5.1.2 Korrelationszeiten-Verteilungen

An OTP wurden eine Vielzahl von Verteilungsfunktionen getestet [Schnauss 1991], dabei hat sich die asymmetrische Cole-Davidson-Verteilung $g_{CD}(\tau)$ als besonders gut geeignet erwiesen, die experimentellen Daten anzupassen. Die Verwendung bestimmter Verteilungsfunktionen ist nicht theoretisch begründet. Die Entscheidung, welche der Funktionen letztlich verwendet wird, ergibt sich aus der Qualität der Anpassung von Meßdaten.

Für die Cole-Davidson-Verteilung gilt:

$$g_{CD}(\tau) = \begin{cases} \frac{\sin(\beta\pi)}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_{CD} - \tau} \right)^\beta & \text{für } \tau < \tau_{CD} \text{ und } 0 < \beta_{CD} \leq 1 \\ 0 & \text{für } \tau \geq \tau_{CD} \end{cases} \quad (5-9)$$

Unter Verwendung der Cole-Davidson Verteilungsfunktion erhält man für die Spektraldichtefunktion:

$$J_{CD}(\omega) = \int_0^\infty g_{CD}(\tau) \cdot J_{Debye}(\omega) d\tau = \frac{\sin(\beta \cdot \arctan(\omega \cdot \tau_{CD}))}{\omega \cdot (1 + (\omega \cdot \tau_{CD})^2)^{\beta/2}} \quad (5-10)$$

und schließlich für Gleichung (5-8):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2 \cdot \omega_v^2}{15} \left(\frac{\sin(\beta \cdot \arctan(\omega_L \cdot \tau_{CD}))}{\omega_L \cdot (1 + (\omega_L \cdot \tau_{CD})^2)^{\beta/2}} + \frac{4 \cdot \sin(\beta \cdot \arctan(2 \cdot \omega_L \cdot \tau_{CD}))}{2 \cdot \omega_L \cdot (1 + 4 \cdot (\omega_L \cdot \tau_{CD})^2)^{\beta/2}} \right) \quad (5-11)$$

Die Auswertung von temperatur- und druckabhängigen T_1 -Daten mittels Gleichung (5-11) ist nicht mehr trivial. Es gibt 2 Möglichkeiten: Numerische Inversion durch Anlegen einer Wertetabelle bzw. Vorgabe des Funktionsverlaufs von $\tau_{CD}(T,p)$ und anschließendes direktes Anfitten von T_1 -Daten.

Zunächst wird in beiden Verfahren ω_Q aus einer unabhängigen Messung bestimmt. Der Feldgradiententensor ist in organischen Systemen in guter Näherung axialsymmetrisch mit der Hauptachse parallel zur C-²H-Bindung.

Im amorphen Festkörper erhält man daher charakteristische Pulverspektren (Pake-Spektren). Sie resultieren aus der orientierungsabhängigen Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ der Larmorfrequenz ω_L ¹⁾:

$$\Delta\omega = \pm \frac{1}{2} \omega_Q (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (5-12)$$

Aus den Singularitäten ($\Theta = \frac{\pi}{2}$) bzw. den Flanken ($\Theta = 0$) kann jetzt direkt die Quadrupolkopplungskonstante $Q_{KK} = \frac{4}{3} \omega_Q$ abgelesen werden:

$$\text{Flanken:} \quad 2\pi \Delta\omega = \frac{3}{2} Q_{KK} = 2 \omega_Q$$

$$\text{Singularitäten:} \quad 2\pi \Delta\omega = \frac{3}{4} Q_{KK} = \omega_Q$$

Ist das T_1 -Minimum bestimmt, folgt dann mit Gleichung (5-11) direkt β_{CD} . Durch numerische Inversion kann jetzt die verteilungsspezifische Korrelationszeit τ_{CD} ermittelt werden und daraus schließlich die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau \rangle = \tau_{CD} / \beta_{CD}$.

¹⁾ In Gleichung (5-12) wurde ein axialsymmetrischer Feldgradiententensor um die C-²H-Bindung angenommen. Der Asymmetrieparameter ist daher 0.

In Abbildung 5-2 wurde dieses Verfahren möglichst allgemeingültig durchgeführt. Dazu wurde die normierte Rate $\Gamma = \frac{1}{T_1} \omega_L \omega_Q^{-2}$ eingeführt. Das Maximum wurde numerisch bestimmt und eine universelle Formel zur Berechnung des Verteilungsparameters β_{CD} an der Stelle des T_1 -Minimums ($=\Gamma_{\max}$) angegeben.

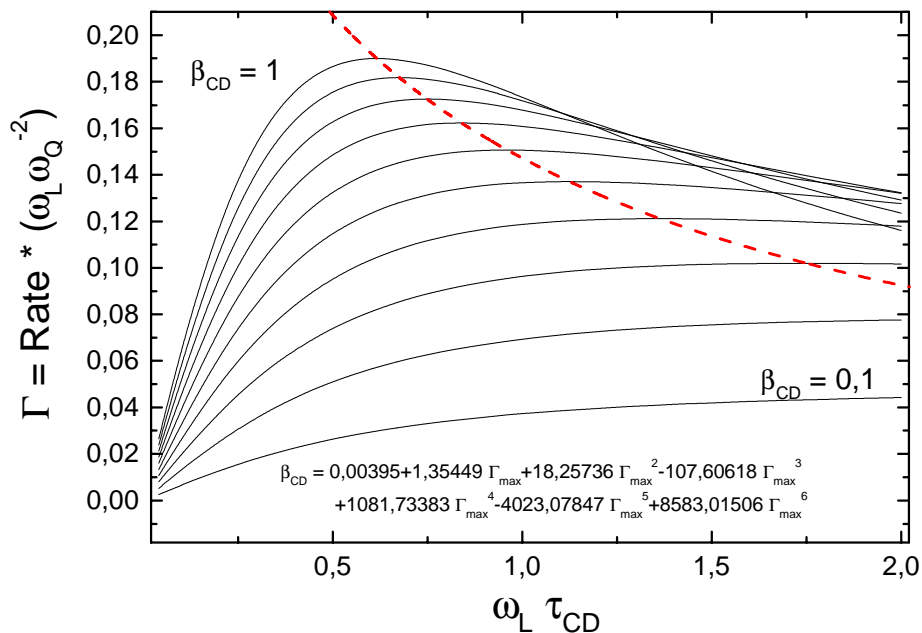


Abbildung 5-2: — Auftragung der normierten Rate $\Gamma = T_1^{-1} \cdot \omega_L \cdot \omega_Q^{-2}$ gegen $\omega_L \cdot \tau_{CD}$ für verschiedene β_{CD} Werte. --- Numerische Bestimmung des Maximums (die Maxima wurden im Bereich $\beta=0,01 - 1$ in Schritten von 0,01 berechnet; in der Abbildung sind zur besseren Übersicht nur die 0,1 Schritte eingetragen), die erhaltenen Werte wurden mit einem Polynom 6. Grades angefitet, die Fitfunktion $\beta_{CD}(\Gamma_{\max})$ ist angegeben. Mit dieser Formel läßt sich direkt aus der normierten Rate Γ_{\max} am T_1 -Minimum der Wert von β_{CD} berechnen. Aufgrund des numerischen Verfahrens beträgt $\Delta\beta_{CD} \approx 0,001$. Der Fehler dieser Methode wird ausschließlich durch die Ungenauigkeit der Messung von T_1 bestimmt. Bei $\Delta T_1 = \Delta \Gamma_{\max} = 10\%$ ist die Ungenauigkeit in der Bestimmung von β etwa 20 %.

Dieses Verfahren hat jedoch einige Nachteile: es erfordert die Bestimmung des T_1 -Minimums mit einer hohen Genauigkeit, zudem muß das Bewegungsmodell festgelegt werden. Deshalb soll im weiteren ein zweites Auswerteverfahren angewandt werden.

Es handelt es sich dabei um ein empirisch Verfahren, es wird im folgenden Kapitel direkt an den Meßdaten vorgestellt.

5.2 Auswertung von Meßdaten

Empirisch wurde gefunden, daß die mittleren Relaxationszeiten, die aus unterschiedlichen Meßverfahren gewonnen werden, miteinander skalieren, falls Sie dem gleichen Prozeß zugeordnet werden können. Die Proportionalitätskonstante soll dabei – wenn überhaupt – nur schwach temperaturabhängig sein. So gilt für die Viskosität:

$$\tau_{NMR}(T) = c \cdot \frac{\eta(T)}{T} \quad \text{mit} \quad c = \frac{4\pi \cdot r_D^3}{3k_B} \quad (5-13)$$

Ein funktioneller Verlauf $f(T)$, der im ersten Schritt die Viskositätsdaten gut beschreibt, sollte daher auch $T \cdot \tau_{NMR}(T)$ gut beschreiben. In Gleichung (5-11) kann dann τ_{CD} durch $c \cdot \frac{f(T)}{T} \beta_{CD}$ ersetzt werden und die T_1 -Daten über einen größeren Temperaturbereich angefitet werden. Die mit der ersten Methode (Seite 42) erhaltenen Werte für β_{CD} und ω_Q dienen dabei - wie die Fitparameter der Viskosität - als Startwerte für den Fit. Ersetzt man den Faktor 2/15 durch einen weiteren Fitparameter, so ist in gewissen Grenzen eine bewegungsmodellfreie Anpassung der T_1 -Daten möglich.

Die Methode soll hier zunächst an den temperaturabhängigen bereits früher gemessenen Daten [Dries 1985; Schnauss 1991] demonstriert werden, der Datensatz wurde teilweise durch eigene Messungen ergänzt.

Die Viskositätsfits in Abbildung 5-3 liefern für den Cohen-Grest Fit $\log_{10} \eta = P_1 + P_2 / (T - P_3 + \sqrt{(T - P_3)^2 + P_4 \cdot T})$ folgende Parameter $P_1 = -0.02251$; $P_2 = 139,66439$; $P_3 = 289,87352$; $P_4 = 4.26944$. Im Vergleich dazu liefert ein VFT-Fit $\log_{10} = A + \frac{D}{T - T_0}$ die Parameter $A = -2,10006$; $D = 1,44944$; $T_0 = 233,65646$.

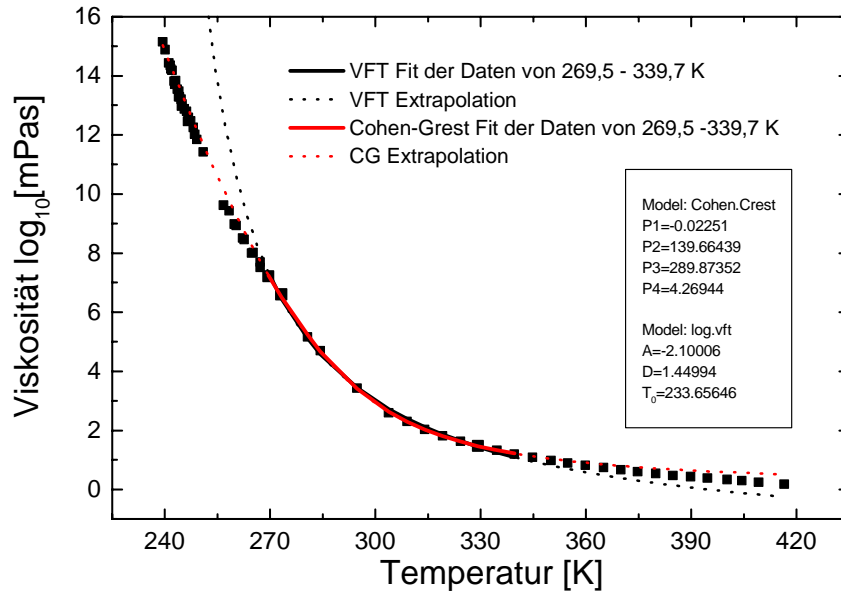


Abbildung 5-3: Viskositätsdaten [Laughlin and Uhlmann 1972; Cuikerman, Lane et al. 1973] im Temperaturbereich von 269,5 – 339,7 K wurden mit 2 unterschiedlichen Fitfunktionen angepasst. Beide Funktionen beschreiben im vorgegebenen Temperaturintervall die Messdaten mit ähnlich guter Qualität. Allerdings zeigt der Fit nach Cohen-Grest geringere Abweichungen bei der Extrapolation zu tieferen Temperaturen hin.

Die Quadrupolkonstante $Q_{KK} = \frac{4}{3} \omega_Q$ wurde bereits von Dries aus Pake-Spektren zu $2\pi \cdot 182$ kHz bestimmt. Aus den T_1 -Daten bei $\omega_L = 2\pi \cdot 55,1$ MHz von Schnauss läßt sich ein T_1 -Minimum Wert von 3,48 ms ablesen für $\Gamma_{\max} = T_1^{-1} \cdot \omega_L \cdot \omega_Q^{-2}$ folgt somit 0,13525. Daraus läßt sich mit der in Abbildung 5-2 angegebenen Formel direkt β_{CD} zu 0,487 bestimmen. Der Proportionalitätsfaktor c zwischen Rotationskorrelationszeit und Viskosität $\tau_{CD} = \frac{\tau_0}{\beta_{CD}} = \frac{c \cdot \eta}{T} \cdot \beta_{CD}$ wird nach Gleichung (5-13) und einem Debye-Radius von $\sim 2,5$ Å mit $4,7 \cdot 10^{-6}$ abgeschätzt. Damit können jetzt die temperaturabhängigen Daten angepasst werden.

Aus dem erhaltenen Proportionalitätsfaktor c läßt sich jetzt ein Debye-Radius von $2,28 \text{ \AA}$ berechnen, der sehr gut mit dem Stokes-Einstein-Radius r_{SE} von $2,22 \text{ \AA}$ [Schnauss 1991] übereinstimmt.

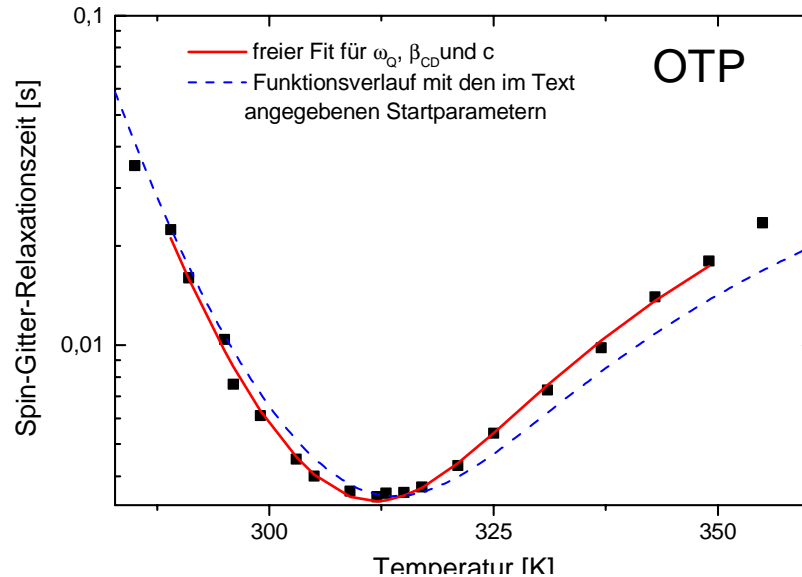


Abbildung 5-4: Anpassung temperaturabhängiger T_1 -Zeiten mittels Cole-Davidson Verteilung. Man erhält die folgenden Parameter (die Startwerte sind in Klammern angegeben):

$$\omega_Q = 137,0 \text{ kHz (136,5 kHz)}, \beta_{CD} = 0,51 (0,49) \text{ und } c = 3,615 \cdot 10^{-6} (4,7 \cdot 10^{-6})$$

Um die Bestimmung von β_{CD} und ω_Q möglichst genau durchführen zu können, wurde im 1. Schritt die Viskosität nur über einen kleinen Temperaturbereich gefittet. Mit nun fixiertem β_{CD} , ω_Q und c werden die T_1 -Daten nun nochmals angefittet dabei aber die Viskositätsparameter variiert. Man erhält eine Anpassung, die über den gesamten Temperaturbereich des primären Glasprozesses sehr gut mit den Meßdaten übereinstimmt, erst bei Temperaturen oberhalb von 400 K erkennt man deutliche Abweichungen. Die Abweichungen unterhalb 290 K entspricht der erwarteten Translationsentkopplung bei $T_c \sim 290 \text{ K}$. Unterhalb von 290 K wird die Relaxationszeit immer stärker von dem β -Prozeß bestimmt. Der funktionelle Verlauf von $\tau_0^\beta(T)$ ist jedoch anders als für $\tau_0^\alpha(T)$, damit ist eine geschlossene Auswertung der T_1 -Daten über den gesamten Temperaturbereich unmöglich.

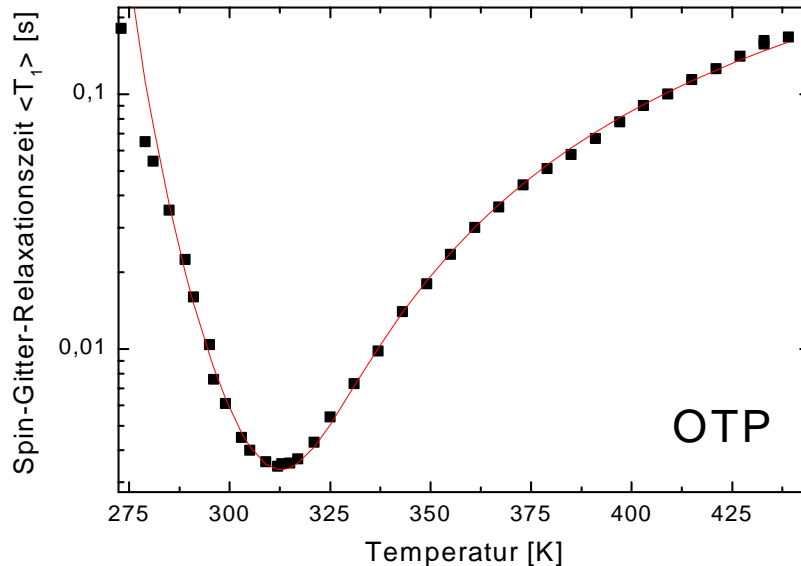


Abbildung 5-5: Anpassen der T_1 -Daten über den Temperaturbereich von 280 K - 430 K. Unterhalb von 290 K findet die T_1 -Relaxation nicht mehr ausschließlich durch den α -Prozeß statt. Der mit abnehmender Temperatur immer größere Einfluß des β -Prozesses auf die Relaxationszeit ist die Ursache der Abweichungen zwischen der Anpassung und den T_1 -Daten. Die erhaltenen Fitparameter sind: $\omega_0 = 137046,9618$; $\beta_{CD} = 0,51323$; $c = 3,638E-6$; $P1 = -0,6206$; $P2 = 276,36902$; $P3 = 269,62121$; $P4 = 4,35495$.

Die mittleren Rotationskorrelationszeiten skalieren nicht nur mit der Viskosität, sondern auch mit Korrelationszeiten anderer Meßtechniken. In Abbildung 5-6 sind die Korrelationszeiten des α - und β -Prozesses der Dielektrik mit den mittleren Rotationskorrelationszeiten der NMR aufgetragen. Die Korrelationszeiten des α -Prozesses der Dielektrik haben die gleichen Absolutwerte wie die Rotationskorrelationszeiten der NMR. Auch in ihrer Temperaturabhängigkeit passen beide Datensätze sehr gut zusammen. Offenbar detektiert die Dielektrik den gleichen zugrundeliegenden Prozeß wie die NMR.

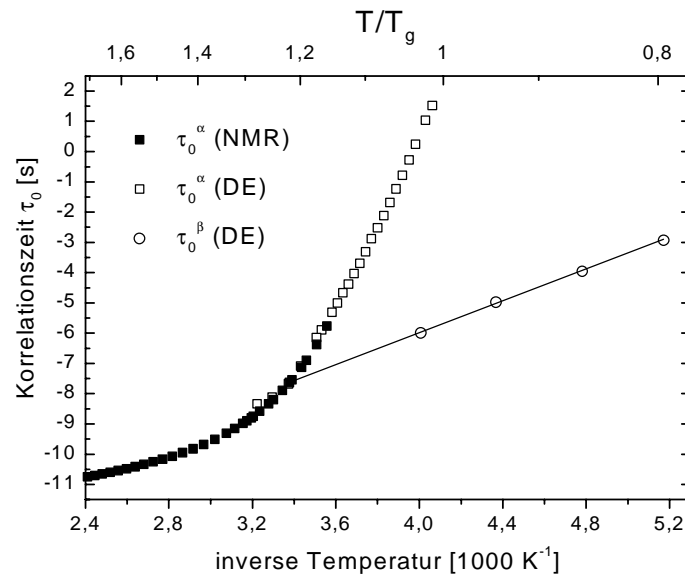


Abbildung 5-6: Vergleich der Korrelationszeiten unterschiedlicher Meßmethoden. Der α -Prozeß der Dielektrik [Stickel 1995] und der NMR stimmen sehr gut überein. Der β -Prozeß der Dielektrik [Johari and Goldstein 1970] zeigt unterhalb 290 K eine deutliche Abweichung.

Es soll abschließend noch die Gültigkeit der Debye-Gleichung Gleichung (5-13) in Abbildung 4-7 überprüft werden, dazu wird der Logarithmus der mittleren Rotationskorrelationszeit $\langle \tau_0 \rangle$ gegen den Logarithmus η/T aufgetragen. Man erwartet eine Gerade mit der

Steigung $m=1$. Der Achsenabschnitt ist $c = \frac{4\pi \cdot r_D^3}{3k_B}$. Bei der linearen Regression erzielt

man eine gute Anpassung mit einer Geraden der Steigung 1 über den Temperaturbereich von 290 bis 390 K. Aus dem Achsenabschnitt berechnet sich ein Debye-Radius r_D von 2,28 Å. Bei einer freien Anpassung erhält man eine Steigung von 0,987 und einen Radius von 2,13 Å. Der Stokes-Einstein-Radius liegt bei 2,22 Å. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen ergeben sich – wie bereits diskutiert – aus dem Einfluß des β -Prozesses in die Daten-Auswertung der NMR-Relaxationszeiten. Die Abweichungen bei hohen Temperaturen entsprechen einer leichten Zunahme des Debye-Radius auf 2,5 Å. Ursache könnte die Zunahme des Molekülvolumens sein. Eine Änderung der Bindungslängen um 10 % ist allerdings nicht wahrscheinlich. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß aufgrund der hohen Temperaturen die Phenylringe jetzt frei um die Bindungsachse zum Benzolring rotie-

ren können, damit ist eine Zunahme des durch die Phenylringe ausgeschlossenen Volumens verbunden. Das Molekül „erscheint“ jetzt größer.

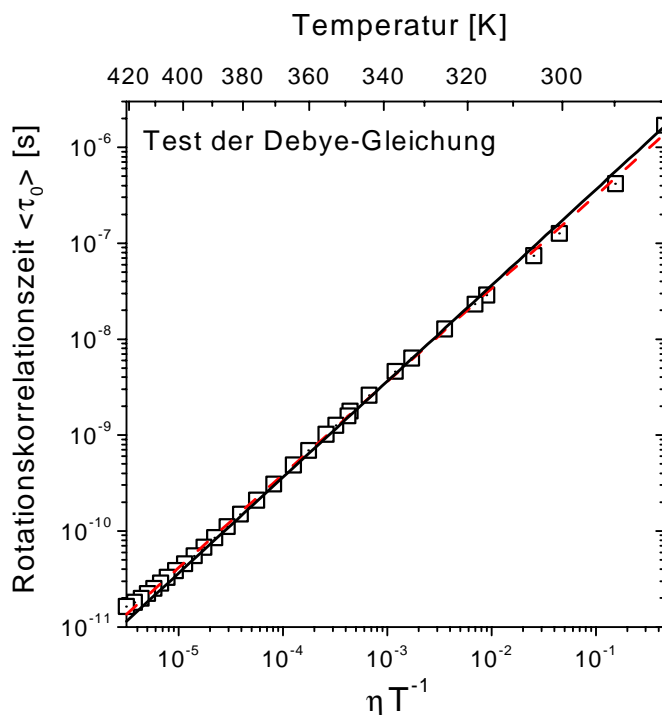


Abbildung 5-7: : Auftragung $\langle \tau_0 \rangle$ gegen ηT^{-1} . — freier Fit (Steigung = 0,987), - - - Fit mit Steigung = 1.

Eine andere Möglichkeit, diese Abweichung zu erklären, ergibt sich aus einer empirisch eingeführten Modifikation der Debye-Gleichung [Fury and Jonas 1976]. Für $\eta/T \rightarrow 0$ ist $\tau_0 \neq 0$. Der Achsenabschnitt $\tau_{\eta \rightarrow 0}$ beträgt in Abbildung 5-8 ungefähr 4 ± 2 ps. Die Bestimmung des Wertes ist allerdings mit einem großen Fehler verknüpft. So wurde mittels Brillouin-Spektroskopie [Fytas, Wang et al. 1981] $\tau_{\eta \rightarrow 0} = 20$ ps bestimmt. Allerdings liefern andere Messungen organischer Moleküle [Alms, Bauer et al. 1973; Fury and Jonas 1976] im allgemeinen Werte zwischen -0.4 und 3 ps (z.B. Benzol = 0.83 ps). Nach dem Kopplungsmodell von Ngai soll zusätzlich zu dem normalen α -Prozeß ein noch schnellerer α -Prozeß existieren, der aufgrund der kurzen Zeit noch nicht von der intermolekularen Kooperativität beeinflusst wird. Für OTP wurde aus dem Vergleich von Neutronenstreu-

mit Viskositätsmessungen [Roland and Ngai 1997] gezeigt, daß dieser Prozeß auf einer Zeitskala schneller als 2 ps, also auf der gleichen Zeitskala wie $\tau_{\eta \rightarrow 0}$ ist.

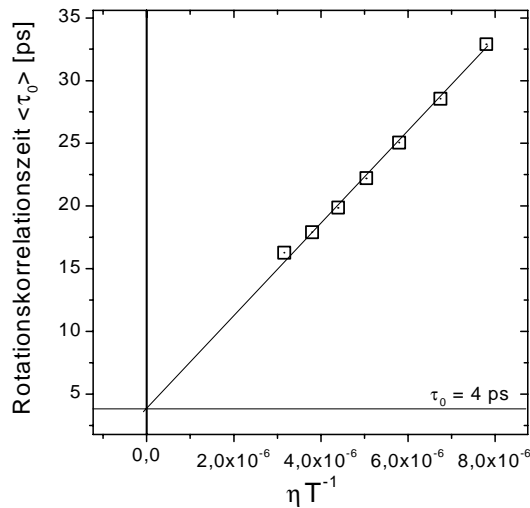


Abbildung 5-8: Bestimmung von $\tau_{\eta \rightarrow 0}$.

Verwendet man die von Fury vorgeschlagene erweiterte Debye-Gleichung zur Anpassung der T_1 -Daten, so zeigt sich keine Verbesserung der Anpassung, da offenbar $\tau_{\eta \rightarrow 0}$ zusätzlich auch noch temperaturabhängig ist. Da die Temperaturabhängigkeit nicht bekannt ist, soll auf die Verwendung der erweiterten Debye-Gleichung verzichtet werden. Dadurch ergibt sich – besonders bei kleinen Korrelationszeiten – ein zusätzlicher Fehler. Allerdings sollte der Fehler vernachlässigbar sein, falls $\langle \tau_0 \rangle \gg \tau_{\eta \rightarrow 0}$ ist. Es wer-

den daher keine Korrelationszeiten kürzer als 400 ps ($=100 \cdot \tau_{\eta \rightarrow 0}$) ausgewertet.

5.2.1 Hochdruckmessungen

Der Meßaufbau wurde bereits ausführlich beschrieben [Schug 1994], alle Messungen wurden bei einer Larmorfrequenz von $\omega_L = 55,1 \text{ MHz}$ durchgeführt. Die π -Pulslänge lag typischerweise zwischen 5 und 9 μs . Während die Messung bei 347,5 K noch an einer verunreinigten OTP Probe durchgeführt wurde, sind alle anderen Messungen mit triphenylenfreien Proben durchgeführt worden. Bei allen Messungen kristallisierte OTP langsam aus. Offenbar wird durch die Druckvariation die Kristallisation zusätzlich begünstigt. Aufgrund der verwendeten 0,8 mm Kapillarröhrchen lief die Kristallisation allerdings so langsam ab, daß trotzdem noch genügend Signal für T_1 -Messungen vorhanden war. Die Messungen bei 362,5 K wurden z.T. dreifach durchgeführt. Aus der Streuung der T_1 -Werte wird ein Fehler ΔT_1 von $\pm 10\%$ abgeschätzt.

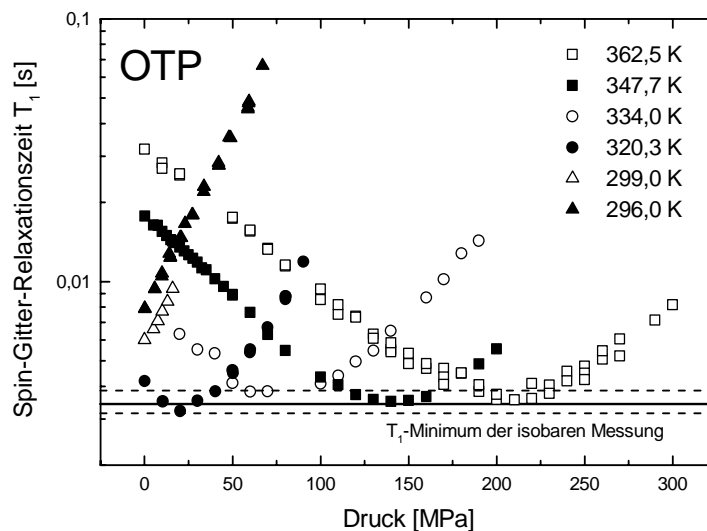


Abbildung 5-9: OTP Spin-Gitter-Relaxationszeit Messungen im Bereich des α -Prozesses der NMR. Alle Messungen wurden isotherm durchgeführt. Die Messung bei 296 K lag bereits bei Normaldruck auf der Tief-temperaturseite des T_1 -Minimums. — T_1 -Minimum-Wert (3,48 ms) für isobares Experiment bei Normaldruck, - - - der Bereich $3,48 \text{ ms} \pm 10\%$.

Die T_1 -Minimum-Werte der Isothermen bei 362,5 K und 347,7 K streuen nur etwa 1 % um den Wert der Normaldruck-Messung, für die Temperatur 334,0 K ist die Auswertung schwierig, da das T_1 -Minimum nicht getroffen wurde. Die Messung bei 320,3 K zeigt eine stärkere Abweichung zu kürzeren Zeiten, allerdings liegt diese Abweichung noch in den

Grenzen des Meßfehlers. Unter der Annahme, daß der T_1 -Wert am Minimum konstant ist, folgt, daß auch β_{CD} konstant ist. Am T_1 -Minimum ist dann für alle Temperaturen und Drücke $\omega_L \tau_0$ gleich. In einer ersten Auswertung soll daher der Verlauf einer iso- $\omega_L \tau_0$ Linie betrachtet werden. Alle Punkte auf dieser Linie besitzen die gleiche mittlere Rotationskorrelationszeit τ_0 , man nennt sie daher isokinetisch.

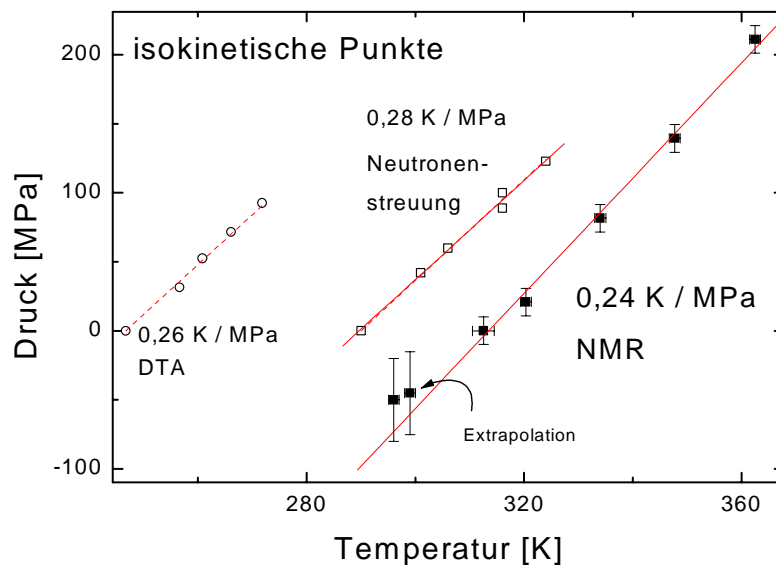


Abbildung 5-10: ■■■ Punkte gleicher Rotationskorrelationszeit τ_0 ($\cong 1,7$ ns). Das T_1 -Minimum ist bei der 296 K und 299 K Messung bereits bei Normaldruck durchlaufen, der angegebene Wert ist daher zu negativen Drücken extrapoliert. Man erhält einen Druckkoeffizienten von 0,24 K/MPa. □□□ kritische Punkte aus Neutronenstreudaten [Tölle 1994], $\tau_0 \cong 44$ ns. ○○○ Glasübergang bestimmt durch DTA [Atake and Angell 1979] $\tau_0 \cong 100$ s.

Der Druckkoeffizient $\Delta T/\Delta p$ der isokinetischen Punkte (hier T_1 -Minimum) liegt bei etwa 0,24 K / MPa und ist im betrachteten Temperaturbereich konstant. Auch Messungen an anderen isokinetischen Punkten, so z.B. dem Glasübergang ($\tau_0=100$ s) bzw. dem kritischen Punkt der MCT ($\tau_0=44$ ns), zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit. Offenbar existiert im Bereich der Zeitskala von 10^{-9} s bis 10^2 s ein lineares Druck-Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip in der unterkühlten Flüssigkeit.

Die T_1 -Daten sollen jetzt analog den temperaturabhängigen Daten über den gesamten Bereich des α -Prozesses angepaßt werden. Dazu muß im ersten Schritt ein funktioneller Ver-

lauf für die Druckabhängigkeit der Rotationskorrelationszeit gefunden werden. Es wird – wie bereits bei der temperaturabhängigen Anpassung – wieder der Weg über die Viskosität gewählt. In diesem Druckbereich liegen jedoch keine isothermen Viskositätsmessungen mit der nötigen Genauigkeit vor, zudem sind die Messungen teilweise nicht exakt bei den gleichen Temperaturen wie im NMR-Experiment durchgeführt worden. Die Scherviskositätsmessungen [Sieben 1997] und die Kugelrollviskositäten können daher nur zur Bestimmung der Startparameter der Anpassung dienen. Als funktioneller Verlauf der Viskosität und auch der Rotationskorrelationszeit wurde die bereits früher [Schug 1994] eingeführte VFT_p Gleichung

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{C - 1/p} \quad (5-14)$$

verwendet.

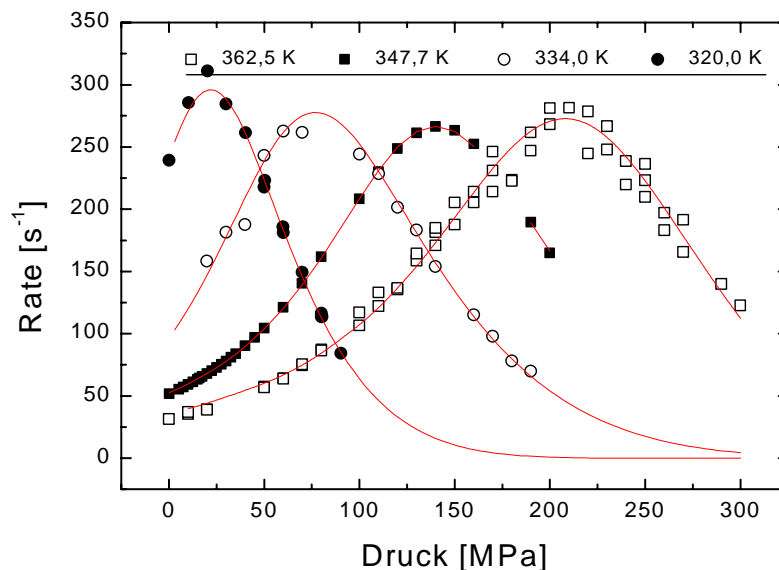


Abbildung 5-11: Anpassung der druckabhängigen Raten, T_1^{-1} , mittels Cole-Davidson Verteilung. Die Parameter sind in Tabelle 5-1 angegeben.

Bei der abschließenden Diskussion der aus der Anpassung erhaltenen Parameter darf allerdings nicht vergessen werden, daß ein 5 Parameter Fit durchgeführt wurde. Auch die Fixierung der Quadrupolkopplungskonstante auf den Wert bei Normaldruckwert und die

Vernachlässigung des Offsets $\tau_{\eta \rightarrow 0}$ (siehe dazu auch Seite 49) können als mögliche Fehlerquellen auftreten. Während bei der isobaren Messung bei Normaldruck hauptsächlich relative Temperaturfehler eine Auswirkung auf die Auswertung haben, so sind beim Vergleich mehrerer druckabhängiger Messungen sowohl Temperatur als auch der Druck möglichst genau in absoluten Einheiten zu messen. Eine ungünstige Kombination von Meßfehlern (zu hohe Temperatur + zu niedriger Druck) kann leicht zu einem Fehler von 50 % in der Rotationskorrelationszeit führen. Auch die Bestimmung des Streckungsparameters β_{CD} ist mit einem erheblichen Fehler verbunden, z.T. ist der erhaltene Wert abhängig von der Auswerteprozedur. Es wurde sehr sorgfältig versucht, die temperaturabhängige Normaldruckmessung und die druckabhängigen Messungen bei verschiedenen Temperaturen nach dem gleichen Schema auszuwerten. Trotzdem muß mit einem erheblichen Fehler in der Bestimmung von β_{CD} gerechnet werden. **Es wurden daher in den folgenden Abbildungen besonders konservative Fehlerbalken eingezeichnet**, deren Größen aus dem Fehler des Fits und der Variation des Fits aufgrund verschiedener Startwerte abgeschätzt wurden.

Temperatur	β_{CD}	r_D	A [Pas]	B	C [MPa ⁻¹]	T ₁ -Minimum [MPa]
362,5 K	0,440	1,57 Å	-1.64429	-0,00406	0,00176	208,14
347,7 K	0,418	1,17 Å	-1,2243	-0,00583	0,00212	141,33
334,0 K	0,451	1,26 Å	-0,95006	-0,001038	0,00137	77,31
320,0 K	0,507	1,52 Å	-0,68821	-0,01619	0,00219	22,35
312,5 K *	0,513	~2,2 Å				0,1

Tabelle 5-1: Fitwerte der Anpassung von T₁-Daten mittels Cole-Davidsonverteilung.

* 312,5 K: isotherme Messung bei Normaldruck.

Von besonderem Interesse ist die mögliche Variation der Verteilungsbreite der mittleren Rotationskorrelationszeiten mit Druck und Temperatur. Es zeigt sich aber, daß die Bestimmung der Verteilungsbreite nicht nur in der NMR, sondern auch in der Dielektrik und der Lichtstreuung mit erheblichen Fehlern behaftet ist. Während in Polymeren lange Zeit das Temperatur-Superpositionsprinzip Anwendung fand, und somit die Verteilungsbreite

als konstant betrachtet wurde, ist in molekularen Glasbildnern schon längere Zeit bekannt, daß eine Temperaturabhängigkeit besteht. Oberhalb von T_g ist der genaue Verlauf noch unklar, man erwartet eine deutliche Abnahme der Temperaturabhängigkeit oder sogar Temperaturunabhängigkeit.

In Glyzerin wurden druckabhängige Messungen der dielektrischen Relaxation [McDuffie and Kelly 1964; Johari and Goldstein 1970; Paluch, Rzoska et al. 1996] oberhalb und unterhalb der kritischen Linie der MCT durchgeführt ¹⁾. Diese zeigen über einen großen Druck- und Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit von β_{WW} vom Druck. Dabei wird die Verteilungsbreite mit zunehmendem Druck größer ($\Delta\beta_{\text{WW}} \approx -0,15 \text{ GPa}^{-1}$) ²⁾. Von OTP sind bisher druckabhängige Messungen bis $\sim 1.1 T_g$, also noch unterhalb der kritischen Linie, bekannt [Naoki, Endou et al. 1987], auch diese zeigen – trotz stärkerer Streuung der β_{WW} -Werte – eine deutliche Druckabhängigkeit der Verteilungsbreite. Aus den veröffentlichten Daten läßt sich durch Extrapolation eine Steigung $\Delta\beta_{\text{WW}} \approx -1,2 \text{ GPa}^{-1}$ abschätzen ³⁾. Dieser Wert ist etwa um einen Faktor 8 größer als bei Glyzerin. Dieser Faktor entspricht etwa dem Verhältnis der Druckkoeffizienten von OTP zu Glyzerin $0,26 : 0,04 \text{ KMPa}^{-1} = 6,5$ [Atake and Angell 1979]. Die Anpassung der druckabhängigen Spin-Gitter-Relaxationszeiten berücksichtigt keine Druckabhängigkeit von β_{CD} .

Bei Versuchen, eine lineare Abhängigkeit von β_{CD} mit dem Druck einzuführen, zeigt sich allerdings, daß der Fit nur sensibel auf die Verteilungsbreite der Rotationskorrelationszeit in der Nähe des T_1 -Minimum ist. Aus der Tatsache, daß die Anpassung mit einer temperatur- bzw. druckinvarianten Verteilungsfunktion erfolgreich ist, läßt sich somit **nicht** folgern, daß die Verteilungsbreite auch wirklich über einen größeren Bereich hinweg konstant ist. Vielmehr ist einzig die Feststellung möglich, daß nur bei der Temperatur und dem Druck des T_1 -Minimums der gefundene β_{CD} Wert gültig ist. Ändert sich β_{CD} allerdings dra-

¹⁾ Bei temperatur- und druckabhängigen Messungen muß der kritische Punkt der MCT durch eine Linie in der p,T-Fläche ersetzt werden, da T_c druckabhängig ist [Tölle 1997].

²⁾ Der von Johari et al. erwähnte Unterschied in der Steigung um Faktor 2 bis 3 im Vergleich zu den Daten von McDuffie et al. beruht wohl u.a. drauf, daß dieser versehentlich β_{CD} mit β_{WW} verglichen hat.

³⁾ Naoki et al. schreiben „the distribution of the relaxation time is inert to the pressure change, but not to the temperature change“. Dies ist völlig unverständlich, da sie in ihrer Abbildung 2 eine deutliche Druckabhängigkeit zeigen. Die Daten [Naoki, Endou et al. 1987] wurden digitalisiert und zum Vergleich in Abbildung 12 eingezeichnet.

stisch mit Temperatur und Druck, so wird die Bestimmung mit dieser Methode sehr ungenau.

In Abbildung 5-12 sind daher nur β_{CD} -Werte für das T_1 -Minimum angegeben. Die Umrechnung der Verteilungsparameter der sehr unterschiedlichen Verteilungsfunktionen Cole-Davidson und Williams-Watts, wurden mit den folgenden Gleichungen durchgeführt [Lindsey and Patterson 1980]:

$$\beta_{ww} = \begin{cases} 0,970 \beta_{CD} + 0,144 & 0,2 \leq \beta_{CD} \leq 0,6 \\ 0,683 \beta_{CD} + 0,316 & 0,6 \leq \beta_{CD} \leq 1,0 \end{cases}$$

Die Messungen der Dielektrischen Relaxation wurden bei 0,1; 19,6; 39,2; 58,8 und 78,5 MPa durchgeführt. Diese werden mit den T_1 -Minima bei 320 K / 22,35 MPa, 334 K / 77,31 MPa und 312,5 K / 0,1 MPa verglichen. Da die Druckunterschiede zwischen 19,6 und 22,35 MPa sowie 78,5 und 77,31 MPa noch innerhalb des Fehlerbereiches der Messungen liegen, werden diese Punkte jeweils als auf einer Isobaren liegend angenommen.

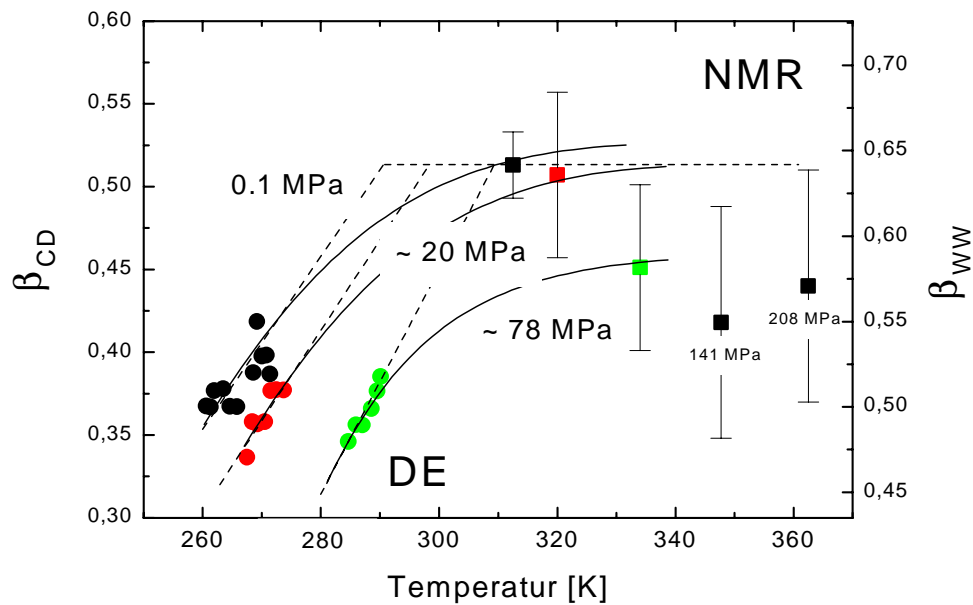


Abbildung 5-12: ■■■ β_{CD} -Werte aus Tabelle 5-1. ○○○ β_{CD} -Werte berechnet aus β_{WW} -Werten der Dielektrischen Relaxation (entnommen aus Naoki et al.). Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien entsprechen Isobaren zweier verschiedener Szenarien, die im Text diskutiert werden.

Bei einer kritischen Betrachtung der Verteilungsbreiten, die aus Spin-Gitter-Relaxationszeit Messungen bestimmt wurden, ist – auch wenn die Datenpunkte einen Trend andeuten – der Fehlerbalken zu groß, um eine eindeutige Aussage über das Temperatur- und Druckverhalten zu treffen. In erster Näherung wurde daher im betrachteten Bereich $\beta_{WW}(T,p)$ als konstant angenommen, dies entspricht dem in Abbildung 5-12 durch gestrichelte Linien angedeuteten Szenario. Selbst die Temperatur- und Druckabhängigkeit bei tiefen Temperaturen [Naoki, Endou et al. 1987] steht nicht im Widerspruch zu dieser Aussage. Allerdings wird unter Berücksichtigung der Hochtemperatur-Messungen von McDuffie et al. in Glycerin, die auch oberhalb der kritischen Linie eine eindeutige Druckabhängigkeit der Verteilungsbreite zeigen, Szenario 2 (durchgezogene Linien) wahrscheinlicher. Auch die über einen großen Temperaturbereich relativ konstante Steigung $\Delta\beta_{WW} \approx -0,15 \text{ GPa}^{-1}$ für Glycerin würde eher dem Kurvenverlauf des Szenarios 2 entsprechen. Hier sollen nicht vorbehaltslos zwei völlig verschiedene Flüssigkeiten wie Glycerin und OTP verglichen werden (starke / fragile Flüssigkeit), jedoch zeigt auch die Skalierbarkeit von $\Delta\beta_{WW}(p)$ mit dem

Druckkoeffizienten eine gewisse Universalität unabhängig von anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten. Vielmehr stehen Fragilität und Druckkoeffizient in einem engen Zusammenhang mit der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeitenverteilung. Empirisch wurde ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen der Verteilungsbreite und der Fragilität gefunden [Böhmer, Ngai et al. 1993]. Aufgrund des negativen Koeffizienten $\Delta\beta_{\text{WW}}(p)$ würde somit die Fragilität von OTP unter Druck zunehmen. Allerdings ist die Fragilität am Glasübergang definiert, der hier diskutierte Bereich liegt davon weit entfernt. Die Druckabhängigkeit der Fragilität soll nochmals am Ende des Kapitels „Druckabhängige Viskositäten“ diskutiert werden.

Abschließend soll geprüft werden, inwieweit eine Druckabhängigkeit der Verteilungsbreite β_{CD} einen Einfluß auf das hier angewendete Auswerteverfahren hat. In der folgenden Abbildung 5-13 wurde daher das Auswerteverfahren einmal für $\beta_{\text{CD}} = \text{konstant}$ und dann mit einer angenommenen Druckabhängigkeit von $\Delta\beta_{\text{CD}}(p) = 1 \text{ GPa}^{-1}$ durchgeführt.

Am Beispiel der Isothermen bei 347,7 K zeigt sich, daß der Einfluß einer möglichen $\beta_{\text{CD}}(p)$ Variation auf die mittlere Rotationskorrelationszeit gering ist, und somit vernachlässigt werden kann.

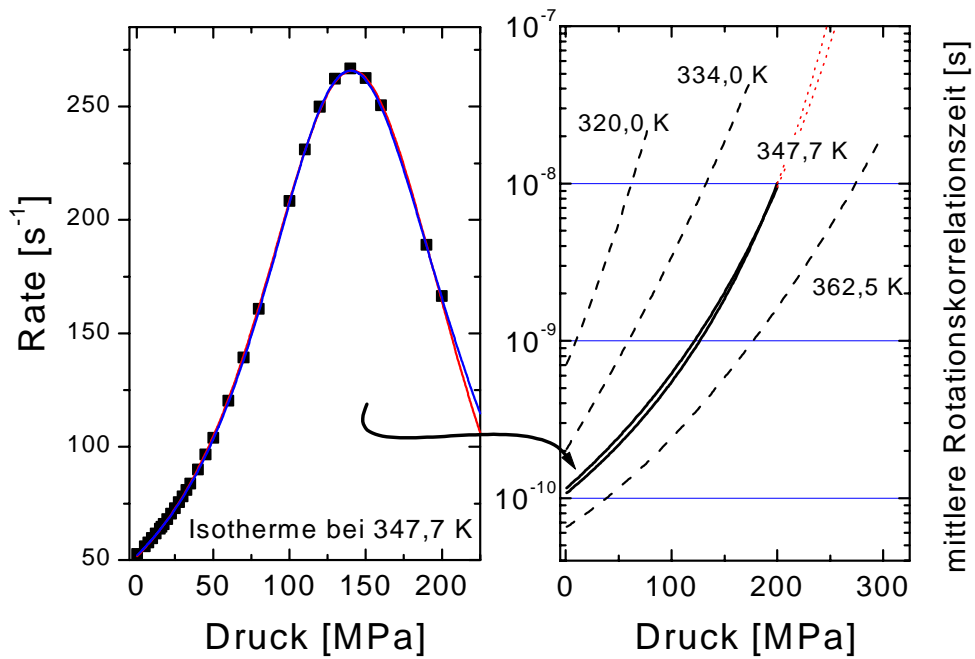


Abbildung 5-13: Links: Anpassung der Raten der Spin-Gitter-Relaxationszeit mittels Cole-Davidson-Verteilung – Isotherme bei 347,7 K. Die beiden Anpassungen mit $\Delta\beta_{CD} = 0$ bzw. $\Delta\beta_{CD} = 1 \text{ GPa}^{-1}$ unterscheiden sich nur geringfügig. Rechts: Mittlere Rotationskorrelationszeiten. — Rotationskorrelationszeiten der beiden Anpassungen sind nur im Bereich des T_1 -Minimums gleich. --- Im Vergleich Rotationskorrelationszeiten der anderen Isothermen.

5.2.2 Universelles Skalierungsverhalten

Die dominierende intermolekulare Wechselwirkung von OTP ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Empirisch wurde für den abstoßenden Term dieser Wechselwirkung ein etwa mit der 12. Potenz des Abstandes abfallendes Potential gefunden [Wedler 1985]. Beschränkt man sich nur auf das abstoßende Potential r^m , so läßt sich ein einfaches Skalierungsgesetz ableiten [Hansen and McDonald 1986]. Dabei sollen bestimmte statische Größen mit $\rho T^{3/m}$ skalieren. Unter der Annahme $m = -12$ erhält man daraus eine Skalierung mit $\rho T^{-1/4}$. Es soll im folgenden getestet werden, ob eine solche Skalierung auch für die mittlere Rotationskorrelationszeit erfolgreich ist.

In der folgenden Abbildung wurde die Isotherme der höchsten Temperatur (=362,5 K) mit $\rho T^{-1/4}$ aufgetragen und die anderen Isothermen so skaliert, daß sie zumindest im Hochtemperaturbereich übereinander liegen, man erhält die in der

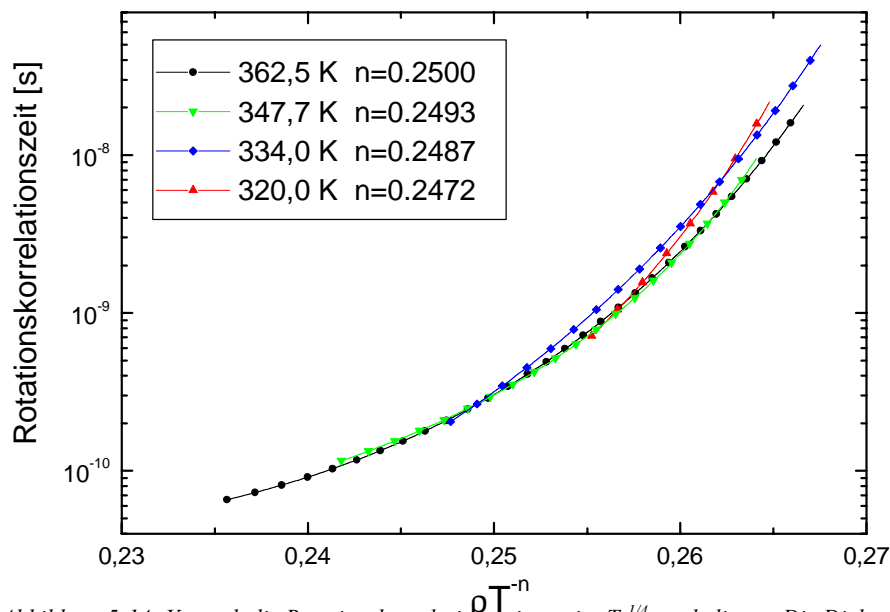


Abbildung 5-14: Versuch die Rotationskorrelationszeiten mit $\rho T^{-1/4}$ zu skalieren. Die Dichte wurde mit der Formel $1/((0,70746+7,32571e-4*T[K])*(1-0,12241*\ln((466,2359-0,7665*T[K]+p[MPa])/(466,2359-0,7665*T[K]+0,1))))$ bestimmt [Schug, King et al. 1998].

Abbildung 5-14 angegebenen Skalierungsfaktoren .

Es deutet sich eine Skalierung an, die Abweichungen der Isothermen zueinander sind nicht größer, als die abgeschätzten Fehler in der Bestimmung der Rotationskorrelationszeit. Um die Fehler aufgrund des aufwendigen Auswerteverfahrens in die Skalierung nicht eingehen zu lassen, soll die Skalierung nochmals direkt mit den Spin-Gitter-Relaxationszeiten durchgeführt werden. Hier können zudem auch die Isothermen bei 299 und 296,6 K eingezeichnet werden, für die aufgrund der tiefen Temperatur keine Auswertung der Rotationskorrelationszeit möglich war, da bereits die Normaldruckpunkte unterhalb des T_1 -Minimums lagen.

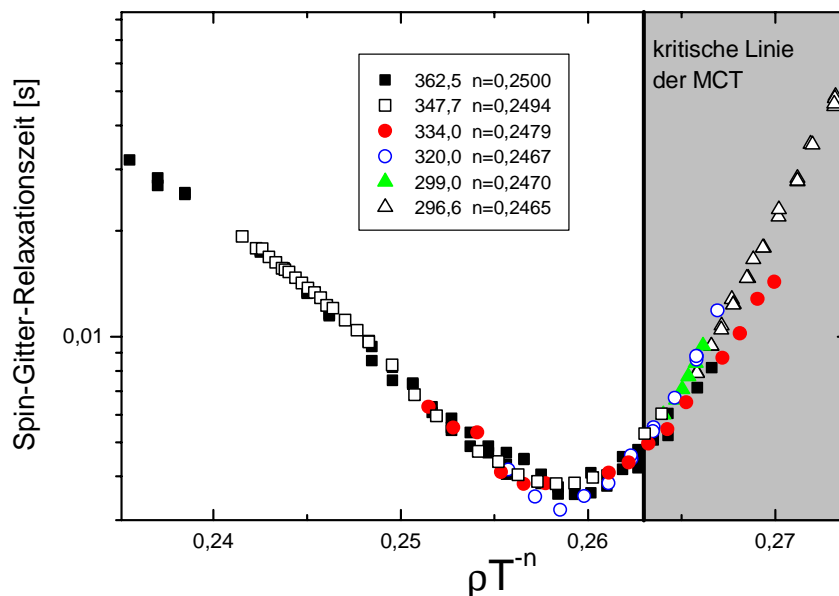


Abbildung 5-15: $\rho T^{-1/4}$ Skalierung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten, man erhält eine wesentlich bessere Anpassung, als mit den Rotationskorrelationszeiten. Eingezeichnet ist die kritische Linie der MCT [Tölle 1997]. Siehe dazu auch Anmerkung ¹⁾ auf Seite 54.

Es zeigt sich – zumindest unterhalb der kritischen Linie – eine gute Skalierung. Der Grund für die Abweichungen oberhalb der kritischen Linie ist unklar, hier könnte der Einfluß des β -Prozesses der NMR oder auch einfach nur der von der MCT vorausgesagte Mechanismuswechsel eine Rolle spielen. Die Skalierung ist allerdings auch bei $n = 0,2$ und $0,3$ noch erfolgreich. Aber auch dann weicht n für die anderen Isothermen nur geringfügig von dem vorgegebenen Startwert ab. Statische Größen – und wie in Abbildung 5-15 gezeigt auch zumindest eine dynamische Größe – lassen sich somit trotz erheblicher Vereinfachung gut

mit einem rein repulsiven Potential beschreiben. Der Potentialverlauf liegt bei $r^{-12 \pm 3}$ und zeigt nur eine geringe Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die scheinbare Zunahme des abstoßenden Potentials für die tiefer gelegenen Isothermen könnte im Zusammenhang mit der wesentlich höheren Dichte (10 bis 20 % Zunahme) bei gleichem ρT^{-n} liegen, so daß der abstoßende Potentialverlauf verstärkt abgetastet wird.

5.2.3 Aktivierungsvolumen

Aus den vorhandenen Daten läßt sich abschließend noch das Aktivierungsvolumen berechnen. In einem sehr einfachen Bild, ist das Aktivierungsvolumen das zusätzliche Volumen das benötigt wird um eine Bewegung durchzuführen. Die Berechnung erfolgt direkt aus der Definitionsgleichung:

$$V^{\#} = RT \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial p} \right)_T \quad (5-15)$$

Zur Berechnung werden die mittleren Rotationskorrelationszeiten aus der Abbildung 5-13 verwendet. Auch hier sind wieder Extrapolationen zu $p=0,1$ MPa durchgeführt worden. Im gleichen Temperaturbereich stehen Viskositätsmessungen zur Verfügung [Sieben 1997; Schug, King et al. 1998], so daß die Aktivierungsvolumen unterschiedlicher Messungen verglichen werden können. Zusammen mit Daten weiterer Methoden sind diese in Abbildung 5-16 dargestellt.

Die aus der Viskosität und der NMR bestimmten Aktivierungsvolumen zeigen zusammen mit den Werten von Naoki et al. einen klaren Temperaturverlauf. Bei tiefen Temperaturen findet man eine lineare Abnahme des Aktivierungsvolumens mit steigender Temperatur.

Die deutlichen Abweichungen der PCS Daten von Fytas et al. sind wohl auf eine wesentliche stärkere Streuung der Datenpunkte zurückzuführen.

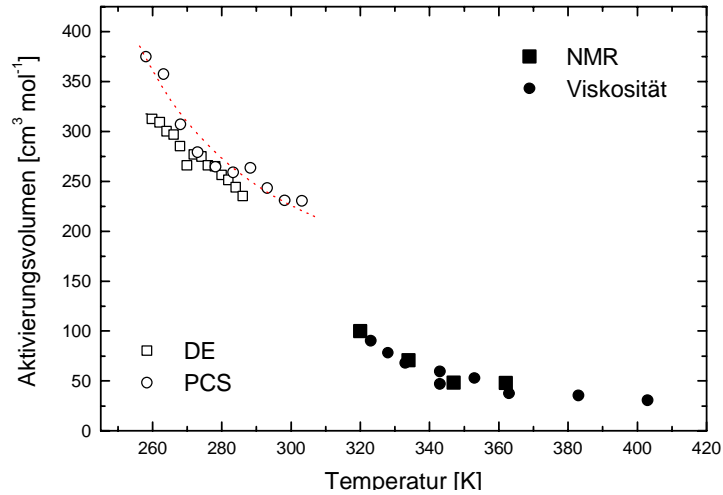


Abbildung 5-16: Aktivierungsvolumen aus unterschiedlichen Messungen. Die NMR Messungen und die Viskositätsmessungen [Sieben 1997; Schug, King et al. 1998] ergeben zusammen mit den dielektrischen Messungen einen einheitlichen Kurvenverlauf, nur die PCS [Fytas, Dorfmueller et al. 1983] weicht stärker davon ab. Die von Fytas et al. angegebene Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens --- kann nicht bestätigt werden.

6 VISKOSITÄT

6.1 Viskosität im Vergleich zu anderen dynamischen und statischen Meßgrößen

Die Viskosität ist eine der am einfachsten zu beobachtenden und somit auch die charakteristischste dynamische Größe unterkühlter Flüssigkeiten. Im Hochtemperaturbereich – wesentlich oberhalb des Schmelzpunktes – haben viele nicht-assoziierte Flüssigkeiten eine Viskosität im Bereich von 0,1 – 1 mPas, die dann in der Nähe des Schmelzpunktes auf etwa 1 – 10 mPas anwächst. Beim weiteren Abkühlen einer Flüssigkeit unter ihren Schmelzpunkt T_m beobachtet man innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls eine dramatische Zunahme der Viskosität über viele Dekaden hinweg, bis schließlich innerhalb der Experimentierzeit ein Fließen der Flüssigkeit nicht mehr zu beobachten ist, die Glasübergangstemperatur T_g ist somit erreicht.

Bereits seit längerer Zeit ist allgemein bekannt, daß verschiedene physikalische Eigenschaften, so z.B. die dielektrische Relaxation, die Scherviskosität und auch Molekülrotationen zwar unterschiedliche Relaxationszeiten liefern, die den Prozessen zugrunde liegenden mittleren Korrelationszeiten jedoch direkt proportional zueinander sind. Zur Skalierung der Korrelationszeiten kann daher ein temperaturunabhängiger Skalierungsparameter eingeführt werden. Die Änderungen dieser physikalischen Eigenschaften haben ihre Ursache in der mikroskopischen Dynamik der Flüssigkeit, damit sind die makroskopischen Eigenschaften mit mikroskopischen direkt verknüpft.

Auch die thermodynamischen statischen Größen zeigen ein auffälliges Verhalten, so kann der Glasübergang auch kalorimetrisch aufgrund einer mehr oder weniger starken Änderung in der spezifischen Wärme gemessen werden. Im Vergleich zu Phasenübergängen (z.B. T_m) sind die Änderungen allerdings niemals sprunghaft, sondern finden in einem endlichen Temperaturübergangintervall statt – dies ist auch der Grund, warum meist nicht von einer Glastemperatur, sondern von einer Glasübergangstemperatur gesprochen wird. Dieser Übergangsbereich ist stark kühlratenabhängig. Zur Bestimmung der Glastemperatur T_g wird oftmals eine *DSC*-Kurve (*Differential Scanning Calorimetrie*) mit einer Kühlrate von

10 K min⁻¹ aufgenommen. Empirisch wurde gefunden, daß die damit ermittelte Glastemperatur mit Messungen der dielektrischen Relaxation (Relaxationszeit von 100 s bei T_g) gut übereinstimmt. Für OTP wurde mit dieser Methode ein T_g von 242 – 244 K ermittelt [Chang and Bestul 1972], dabei ist die gefundene Glastemperatur unabhängig von der Kühlrate, jedoch abhängig von der thermischen Vorgeschichte. In der Literatur wird meist 243 K also der Mittelwert angegeben. Messungen der dielektrischen Relaxation liefern dagegen Werte von 241 K [Dixon and Nagel 1988].

6.2 Fragilität von unterkühlten Flüssigkeiten

Es liegt nun nahe zur Auftragung von temperaturabhängigen Viskositätsmessungen die Temperaturachse durch eine mit der Glastemperatur reduzierte Achse zu ersetzen. Da die Glastemperatur eine stoffspezifische Größe ist, erhofft man sich dadurch Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten im Kurvenverlauf besser erkennen zu können. Dabei ist die Festlegung auf T_g als Fixpunkt zunächst rein willkürlich, bereits früher wurden Skalierungen mit T₁₇ ≡ T (η=10¹⁷ mPa s) eingeführt [Laughlin and Uhlmann 1972], erst später wurde dann die in der Zwischenzeit allgemein verwendete Definition T_g = T₁₅ ≡ T (η=10¹⁵ mPa s) zur Festlegung des Skalierungspunktes verwendet [Wong and Angell 1976]. Damit aus der Steigung direkt die Aktivierungsenergie zu erkennen ist, trägt man log η gegen T_g/T auf. Die Auftragung geht auf C. A. Angell zurück und wird daher meist als Angell-Plot bezeichnet. Bei einer ersten Betrachtung unterschiedlicher Stoffgruppen lassen sich zwei Gruppen von Glasbildnern unterscheiden, zum einen die sogenannten fragilen Glasbildner, die eine stark temperaturabhängige Aktivierungsenergie besitzen ($\partial^2 \log_{10} \eta / \partial^2 (T_g/T) > 0$) und die starken Glasbildner, deren Aktivierungsenergie im wesentlichen konstant ist, also $\partial^2 \log_{10} \eta / \partial^2 (T_g/T) \cong 0$.

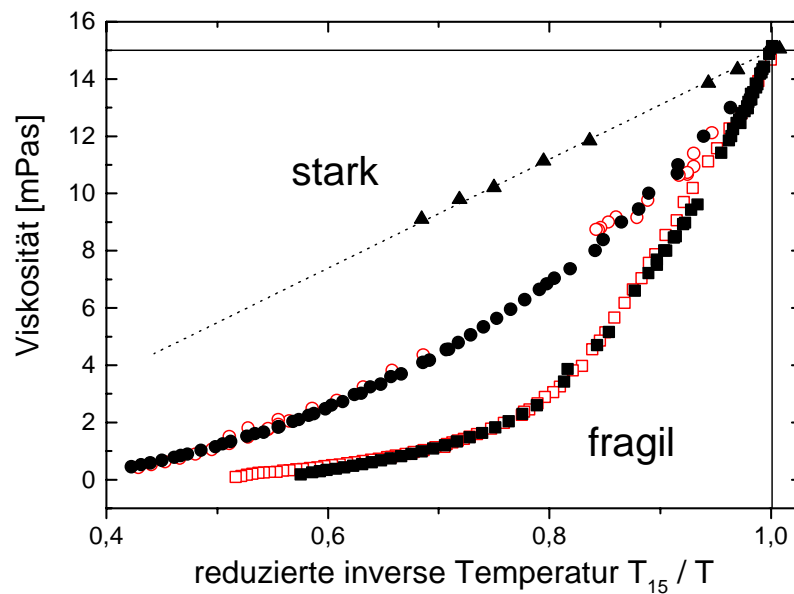


Abbildung 6-1: Angell-Plot: Auftragung der Viskosität gegen die reduzierte inverse Temperatur. ▲▲▲ Siliziumdioxid [Rössler and Sillescu 1990], ●●● Glyzerin [Heuberger 1996], ○○○ Propandiol-1,2 [Stickel 1995], ■■■ OTP [Turnbull and Cohen 1961; Laughlin and Uhlmann 1972; Cuikerman, Lane et al. 1973] und □□□ Salol [Heuberger 1996]. Die Paare Glyzerin / Propandiol-1,2 und OTP / Salol zeigen über den gesamten Meßbereich gleichen Kurvenverlauf – sie besitzen die gleiche **Fragilität**.

Zur Gruppe der besonders starken Glasbildner gehören die anorganischen Netzwerkbildner, so z.B. SiO_2 und GeO_2 , sie lassen sich über einen weiten Temperaturbereich mit einer konstanten – sehr hohen – Aktivierungsenergie beschreiben. Zu den fragilen Glasbildnern zählen viele nicht-assoziierte organische Substanzen, beispielsweise OTP, Toluol und Propylencarbonat. Sie zeichnen sich durch eine starke Änderung der Aktivierungsenergie E_a mit der Temperatur aus. Während die Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen noch deutlich kleiner als bei den starken Glasbildnern ist, steigt sie bei Annäherung an T_g deutlich an und übertrifft die Aktivierungsenergie der starken Glasbildner in der Nähe des Glasüberganges. Zwischen diesen beiden Extremen liegen die physikalischen Netzwerkbildner, ihre Netzwerkstruktur wird meist durch Wasserstoffbrücken aufgebaut, deren Bindungsenergie mit $10 - 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich geringer ist, als die Bindungsenergie der chemisch vernetzten Oxide, die $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ erreichen können.

Für eine nähere – quantitative Betrachtung der Fragilität bieten sich verschiedene Verfahren an. Die zunächst naheliegende Bestimmung von $\partial^2 \log \eta / \partial^2 (T_g / T)$ scheitert meist aufgrund einer zu starken Streuung der Meßpunkte, da die Bestimmung einer zweiten Ableitung mit zu großen Fehlern behaftet ist. Der von Böhmer [Böhmer, Ngai et al. 1993] eingeführte Fragilitätsindex m wird über die Steigung der Viskosität bei T_{15} definiert:

$$m = \left| \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial \left(\frac{T_{15}}{T} \right)} \right|_{T=T_{15}} \quad (6-1)$$

Die Bestimmung der Steigung kann modellunabhängig erfolgen, eine Annahme eines bestimmten temperaturabhängigen Verlaufs der Viskosität ist somit nicht notwendig, es muß nur die Ableitung 1. Ordnung bestimmt werden. Allerdings können die so gewonnenen Werte des Fragilitätsindex m aus dielektrischen Relaxationszeitmessungen nicht mit Werten aus Viskositätsmessungen verglichen werden. Gerade in der Nähe des Glasüberganges weichen die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Meßmethoden deutlich voneinander ab, da die Scherviskosität im Gegensatz zur dielektrischen Relaxation in der Nähe des Glasüberganges oft wieder ein Arrheniusverhalten zeigt [Laughlin and Uhlmann 1972]. Somit sind die aus Viskositätsmessungen gewonnenen Werte für den Fragilitätsindex m von fragilen Glasbildnern i.a. größer, als die aus der dielektrischen Relaxation bestimmten [Böhmer, Ngai et al. 1993]. Die Werte von m für die starken Glasbildner sind dagegen von der Meßmethode weitgehend unabhängig, da diese sowieso schon ein Arrheniusverhalten zeigen.

Glasbildner	OTP	Salol	Glyzerin	SiO ₂
m (Visko)	95-100	95-100	54	19
m (DE)	81	73	53	20

Tabelle 6-1: Fragilitätsindex in Abhängigkeit von der Meßmethode

Setzt man ein VFT Verhalten der Viskosität voraus, so läßt sich zeigen, daß es einen Zusammenhang zwischen m und dem Parameter D der VFT-Gleichung gibt:

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{T - T_0} = A + \frac{D \cdot T_0}{T - T_0} \quad (\text{VFT})$$

$$\frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_{15}/T)} = D \frac{T^2 T_0}{T_{15} (T - T_0)^2} \quad (6-2)$$

An der Stelle $T=T_{15}$ gilt:

$$\log_{10} \eta(T_{15}) = A + \frac{D \cdot T_0}{T_{15} - T_0} \Leftrightarrow T = T_{15} = \frac{D \cdot T_0 + T_0 \cdot (\log_{10} \eta(T_{15}) - A)}{(\log_{10} \eta(T_{15}) - A)} \quad (6-3)$$

Setzt man dieses Ergebnis in die Ableitung 1. Ordnung ein, so erhält man für den Fragilitätsindex m :

$$m \equiv \left. \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_{15}/T)} \right|_{T \rightarrow T_{15}} = (\log_{10} \eta(T_{15}) - A) + \frac{(\log_{10} \eta(T_{15}) - A)^2}{D} \quad (6-4)$$

Liegt über den gesamten Temperaturbereich VFT-Verhalten vor, so kann nach Gleichung (6-4) der Fragilitätsindex berechnet werden, sogar ohne daß Messungen bei T_{15} vorhanden sind. Allerdings zeigen viele unterkühlte Flüssigkeiten eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Abweichung vom VFT-Verhalten. In Abhängigkeit davon in welchem Temperaturbereich die VFT-Anpassung erfolgte, ist daher mit erheblichen Fehlern zu rechnen.

6.3 Allgemein definierte Fragilität

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, ist es nicht notwendig die Fragilität bei einer Viskosität von 10^{15} mPas zu definieren. Gerade zum Vergleich von Messungen der dielektrischen Relaxation und der Scherviskosität wäre es sinnvoller die Fragilität bei wesentlich höheren Temperaturen zu bestimmen. Der Angell-Plot ist ein Konzept zur Klassifizierung von Substanzen aufgrund ihres Verhaltens als unterkühlte Flüssigkeit, es ist daher nicht unbedingt sinnvoll als stoffspezifische Größe T_{15} zu verwenden, also der Übergangstemperatur von der unterkühlten Flüssigkeit ins Glas.

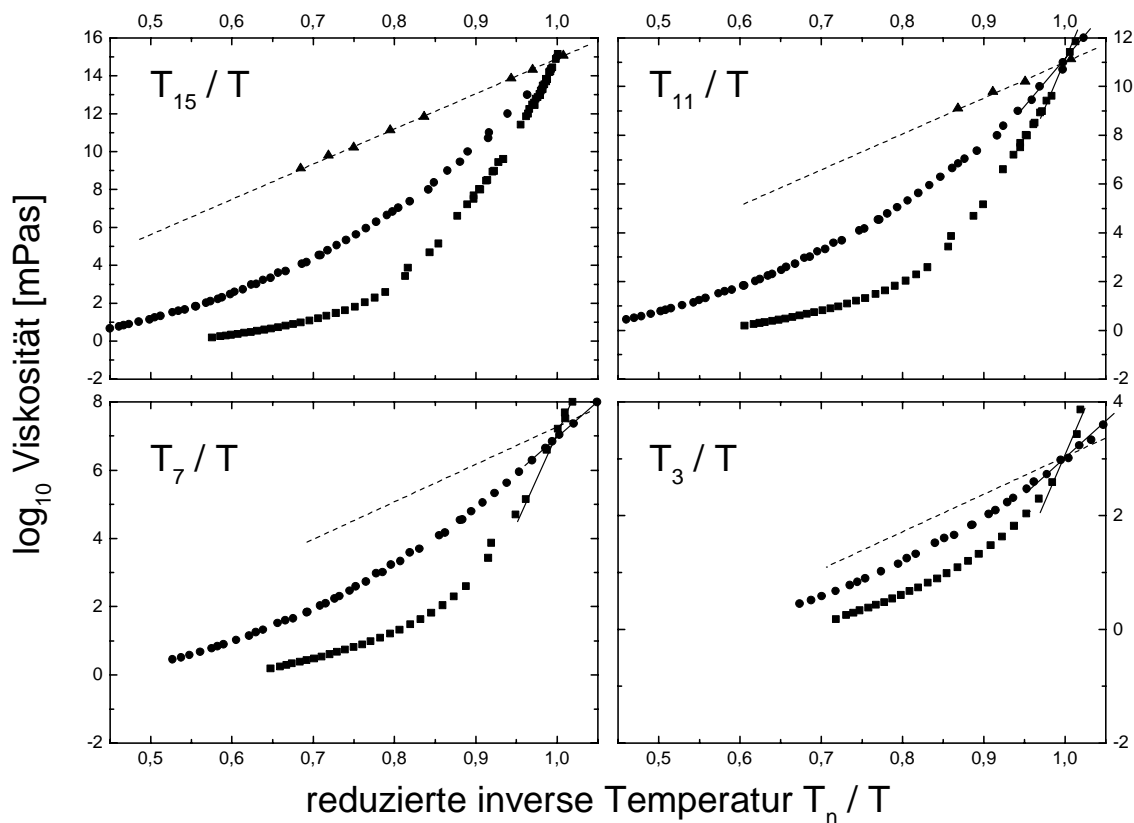


Abbildung 6-2: Angell-Plot für T_n/T mit $n = 15, 11, 7$ und 3 . $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ Siliziumdioxid [Rössler and Sillescu 1990], $\bullet\bullet\bullet$ Glycerin [Heuberger 1996], $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$ OTP [Turnbull and Cohen 1961; Laughlin and Uhlmann 1972; Cuikerman, Lane et al. 1973]. Für SiO_2 lagen nichtgenügend Hochtemperaturdaten vor, der Kurvenverlauf wurde daher linear interpoliert ----.

Am Beispiel dreier Flüssigkeiten (SiO_2 : chemischer Netzwerkbildner, Glycerin: physikalischer Netzwerkbildner, OTP: nicht-assoziierte Flüssigkeit) wird in Abbildung 6-2 gezeigt, daß unabhängig von dem betrachteten Temperaturbereich sich fragile und starke Flüssigkeiten charakteristisch unterscheiden.

Selbst bei einer T_3 / T -Auftragung, also einer Skalierung bei 10^3 mPas verläuft die Viskosität fragiler und starker Flüssigkeiten weiterhin charakteristisch. Eine Unterscheidung zwischen starken und fragilen Flüssigkeiten bleibt so weiterhin möglich. Für einen relativen Vergleich der Fragilität unterschiedlicher Flüssigkeiten bzw. der im folgenden diskutierten druckinduzierten Fragilitätsänderung ist es daher nicht notwendig Messungen in experimentell schwierig zugänglichen Meßbereichen durchzuführen.

Bestimmt man den Fragilitätsindex m_n nach der folgenden Definition:

$$m_n \equiv \left. \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_n / T)} \right|_{T \rightarrow T_n} \quad (6-5)$$

so erkennt man, daß die Fragilität generell mit zunehmendem T_n abnimmt, allerdings ist dieser Effekt bei fragilen Flüssigkeiten wesentlich stärker ausgeprägt, als bei starken.

Die folgende Abbildung zeigt die Bestimmung des Fragilitätsindex für $n = 4, 7, 11$ und 15 . Man erkennt deutlich, daß trotz Abnahme der Fragilitätsindex m_n zu kleineren n hin, der Fragilitätsindex fragiler Flüssigkeiten immer größer als für starke Flüssigkeiten bleibt.

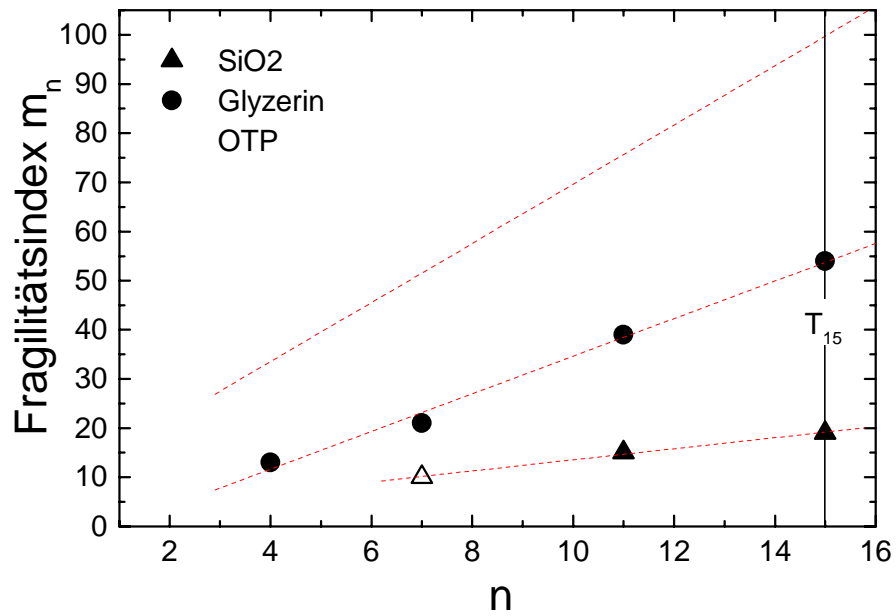


Abbildung 6-3: Abhängigkeit des Fragilitätsindex von n . Für $n = 15$ erhält man die Standard-Fragilität nach Böhmer et. al. am Glasübergang. Offene Symbole sind extrapolierte Werte, die eingezeichneten Linien sind lineare Anpassungen zur Verdeutlichung des Trends.

6.4 Hochdruckmessungen

Der Fragilitätsindex für einen Großteil der bekannten Glasbildner ist mittlerweile bestimmt worden ¹⁾. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb mit der Erwartung neue Erkenntnisse über die Ursachen der Fragilität zu erhalten, druckabhängige Viskositätsmessungen durchgeführt. Allerdings sind aufgrund experimenteller Schwierigkeiten bei vielen Experimenten meist keine isobaren Hochdruckmessungen durchführbar, dies gilt auch für die Viskositätsmessungen mittels Diamant-Stempel-Zellen. Es ist zwar grundsätzlich möglich auch eine Fragilität für isotherme Experimente zu definieren [Cook, King et al. 1994],

$$m_p \equiv \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial V_g/V} \quad (6-6)$$

jedoch leitet sich diese Definition nicht mehr von einer Änderung der Aktivierungsenergie, sondern des Aktivierungsvolumens ab. Der isobare Fragilitätsindex m_T nach Gleichung (6-4) und der isotherme Fragilitätsindex m_p sind damit unterschiedliche Größen, die nicht direkt verglichen werden können. Damit eine konsistente Auswertung der Hochdruckmessungen analog der bisher durchgeführten isobaren Messungen möglich wird, müssen daher möglichst viele isotherme Messungen durchgeführt werden, aus denen dann durch Inter- und Extrapolationen Isobaren bestimmt werden.

Dieses Verfahren ist enorm zeitaufwendig, da die Viskosität an vielen Punkten in der p,T-Fläche gemessen werden muß. Es soll daher im folgenden ein Verfahren vorgestellt werden, das die Anzahl der notwendigen Meßpunkte deutlich reduziert.

¹⁾ Siehe dazu die sehr ausführliche Auflistung in [Böhmer, Ngai et al. 1993]. Allerdings handelt es sich dabei streng genommen nicht um den Fragilitätsindex m , wie in Gleichung (6-4) definiert. Statt dessen wurden dielektrische Relaxationsmessungen ausgewertet.

Im folgenden soll die Fragilität mittels isoviskoser Linien ausgewertet werden. Für zwei isoviskose Linien mit $\eta_n = 10^n \text{ mPas}$ und $\eta_{n'} = 10^{n'} \text{ mPas}$ und den beiden zugehörigen Referenztemperaturen T_n und $T_{n'}$, läßt sich die effektive Energiebarriere wie folgt angeben [Schug, King et al. 1998]:

$$E_{eff, n-n'} = \log_{10} \left(\frac{\eta_{n'}}{\eta_n} \right) \frac{T_n T_{n'}}{(T_n - T_{n'}) \cdot \ln(10)} \quad (6-7)$$

Der Fragilitätsindex läßt sich nach [Böhmer, Ngai et al. 1993] direkt aus dem Verhältnis der effektiven Energiebarrieren zur Referenztemperatur berechnen. Wählt man $T_{n'}$ als Referenztemperatur, so erhält man aus Gleichung (6-7):

$$m_{n-n'} = \log_{10} \left(\frac{\eta_{n'}}{\eta_n} \right) \frac{T_n}{(T_n - T_{n'})} \quad (6-8)$$

Für den Grenzfall $n \rightarrow n'$ geht Gleichung (6-8) in die bekannte Gleichung (6-5) über. Aus dem Abstand zweier skaliertes isoviskoser Linien läßt sich damit direkt die Fragilität berechnen. Wie bereits im Kapitel 6.3 „Allgemein definierte Fragilität“ gezeigt, kann die Auswertung auch bei niedrigeren Viskositäten erfolgen. Dieses Verfahren wird im folgenden Kapitel auf Meßdaten der Substanzen OTP und Salol angewandt.

6.4.1 Salol und OTP

Bei den Messungen an Salol zeigte sich, daß die Kristallisationstendenz bei erhöhtem Umgebungsdruck erheblich größer ist, als bei Normaldruck. Es war daher nicht möglich sämtliche Isothermen ausgehend vom Normaldruck bis zu den höchsten Drücken zu messen (der Bereich der höchsten Kristallisationstendenz ist in Abbildung 6-4 angedeutet). Auch eine extrem schnelle Druckerhöhung analog dem temperaturabhängigen Abschrecken, konnte die Kristallisation bei 343,2 bis 383,2 K nicht verhindern. Um nun trotzdem Mes-

sungen entlang der Isothermen durchführen zu können, mußte in der p,T-Fläche ein „Umweg“ gemacht werden. Nach der notwendigen Eichung der Viskositäts- und Druckmessung bei Normaldruck, wurde zunächst die Temperatur bis unterhalb 320 K reduziert, danach wurde der Druck erhöht und anschließend wiederum die Temperatur auf den Startwert eingestellt. Allerdings ist mit einer Temperaturänderung auch eine Änderung des Druckes verbunden, es ist daher nicht vorauszusagen, bei welchem Druck die Isotherme wieder erreicht wird.

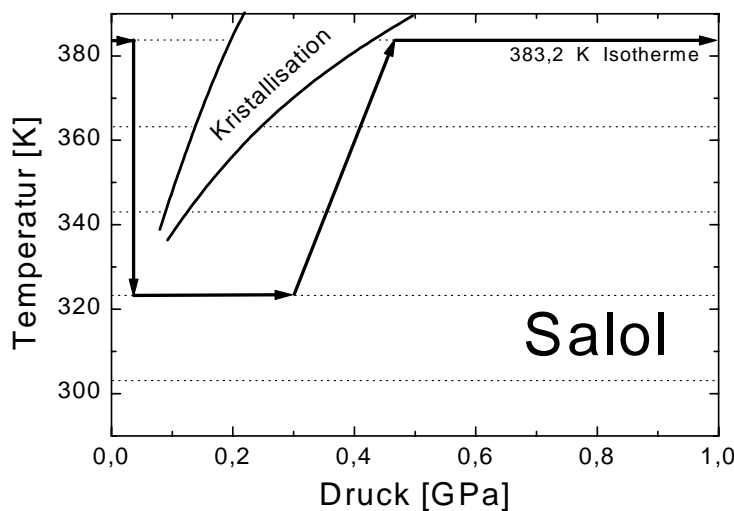


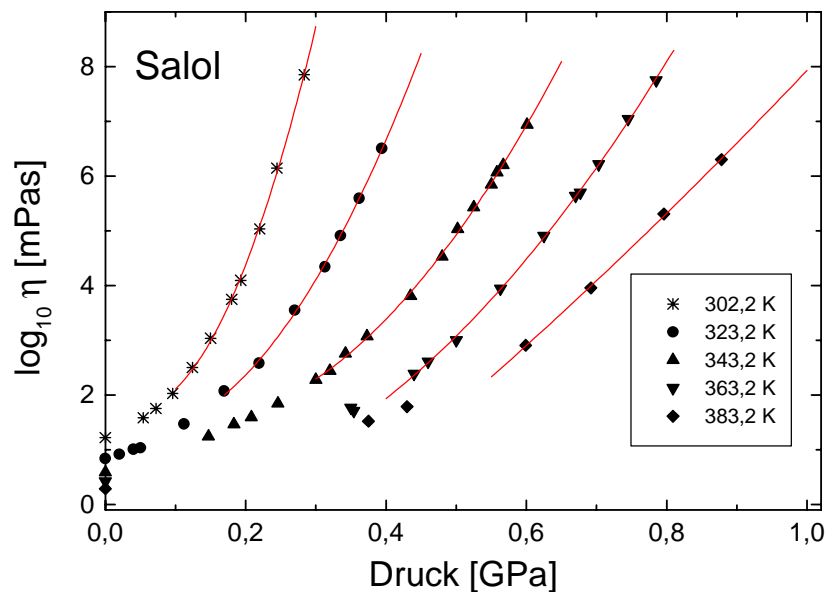
Abbildung 6-4:
Schematische Darstellung des Bereiches höchster Kristallisation für Salol. Die Isothermen 343,2 K und höher konnten nicht mehr direkt gemessen werden. Als Beispiel ist mit Pfeilen das Vorgehen für die 383,2 K Isotherme angedeutet.

Mit diesem Verfahren konnten somit, trotz der erheblichen Probleme aufgrund der Kristallisation noch Isothermen über einen großen Temperatur- und Druckbereich hinweg gemessen werden. Die erhaltenen Viskositätsdaten sind in der folgenden Abbildung 6-5 aufgetragen.

Zur Bestimmung der Fragilität ist es notwendig die Isothermen zu interpolieren, damit isoviskose Linien bestimmt werden können. Dazu bieten sich zwei grundsätzlich verschiedene Vorgehensweisen an: Anpassungen mittels Modellen, die die Druckabhängigkeit der Viskosität beschreiben oder modellfreie Anpassungen, so zum Beispiel Parabelfits.

Keine der bekannten Modelle und Theorien liefern direkt den Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit vom Druck, vielmehr wird die Viskosität im allgemeinen in Abhängigkeit von Temperatur und **Dichte** beschrieben. Sollen trotzdem diese Modelle Anwendung fin-

den, muß zunächst die Dichte entlang der Isothermen bestimmt werden. Aber auch die Bestimmung der temperatur- und druckabhängigen Dichte ist wiederum mit Meßfehlern verknüpft, so daß die Vorteile einer modellverknüpften Anpassung (Ausgleich von Meßfehlern) kaum zum Tragen kommen. Es hat sich aber gezeigt, daß Anpassungen mittels Parabeln in einem begrenzten Druckbereich die Daten gut beschreiben können.



In **Abbildung 6-5** sind Polynome 2. Ordnung eingezeichnet, sie beschreiben die Viskosität auf allen gemessenen Isothermen zwischen 10^2 und 10^8 mPas wesentlich besser als die angenommenen Meßfehler (> 15 MPa). Die Messung der Dichte mittels einer Zelle nach Zoeller (MPI für Polymerforschung) ist dagegen gescheitert. Als Druckübertragungsmedium wird hier Quecksilber eingesetzt. Der direkte Metallkontakt führte – wie bereits allgemein im vorherigen Kapitel erläutert – beim Abkühlen / Drücken zur Kristallisation.

Im Gegensatz dazu liegen für OTP druck- und temperaturabhängige Dichtemessungen [Naoki and Koeda 1989] vor. Anpassungen mit dem Model des freien Volumens sind daher möglich, und sollen mit den Parabelfits verglichen werden. Ähnlich wie bei Salol zeigt sich auch bei OTP eine erhöhte Kristallisationstendenz unter Druck. Jedoch war diese bei OTP nicht so stark ausgeprägt. Dies wird vor allem auf die sehr aufwendige Reinigungsprozedur von OTP zurückgeführt. Noch viel stärker als bei Salol wird bei OTP deutlich, daß es eine „Kristallisationsinsel“ in der p,T-Fläche gibt, innerhalb derer die Kristallisation

nicht zu vermeiden ist. Dabei ist generell festzustellen, daß die Kristallisationstendenz in Diamant-Stempel-Zellen wesentlich geringer ist, als in NMR-Probenröhrchen. Ursache hierfür können die besonders glatten Diamantoberflächen bzw. deren hohen Reinheit sein (Coulette und sämtliche Facetten wurden unter dem Mikroskop vor dem Laden der Diamant-Stempel-Zellen von Hand einzeln sorgfältig gereinigt).

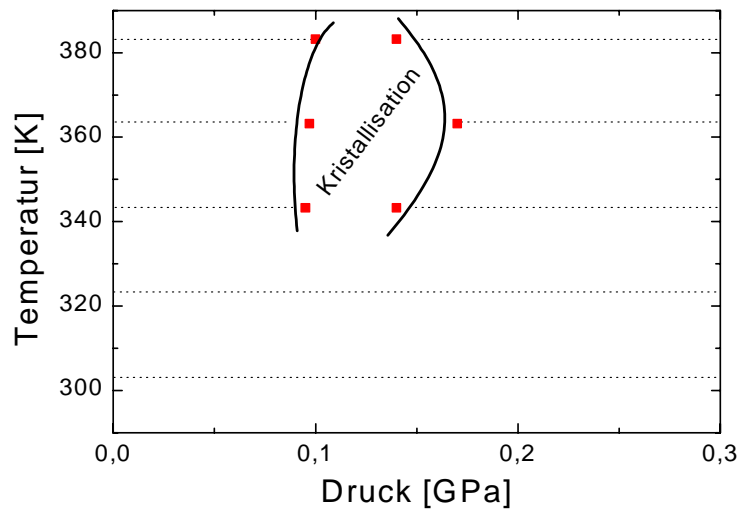


Abbildung 6-6: Kristallisationsbereich von OTP in der p,T-Fläche. Bei den Isothermen 303,2 K, 323,2 K, 403,2 K und 423,2 K wurde keine Kristallisation beobachtet.

Auch bei OTP mußte der Bereich der erhöhten Kristallisationstendenz durch Variation von Druck und Temperatur umgangen werden. Dies war allerdings nur bei den Isothermen 343,2 bis 383,2 K notwendig, bei höheren und tieferen Temperaturen konnte keine Kristallisation beobachtet werden. Die Kristallbildung beginnt meist auf Metalloberflächen, in Diamant-Stempel-Zellen sind dies die Oberflächen der Metaldichtung bzw. der Metallkugel.

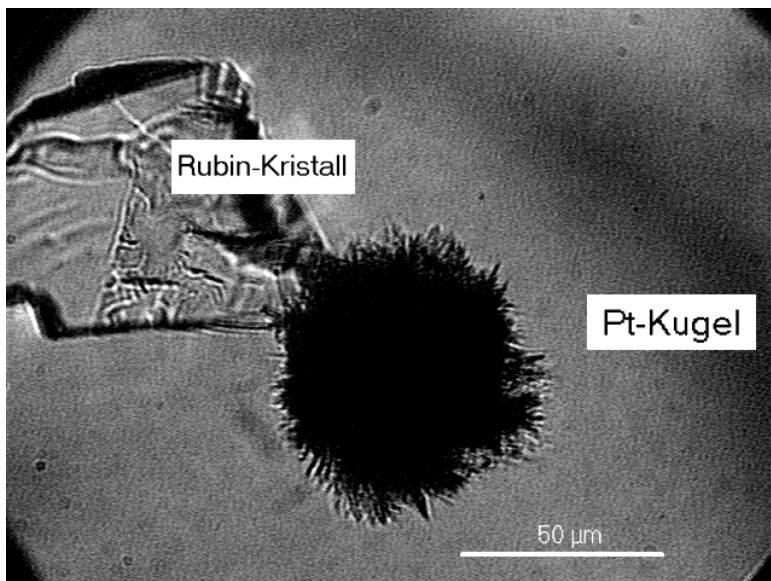


Abbildung 6-7: Kristallisation in einer Diamant-Stempel-Zelle. Die Kristallisation beginnt meist auf einer Metalloberfläche. Hier wachsen die Kristalle auf der Oberfläche der Platin Kugel.

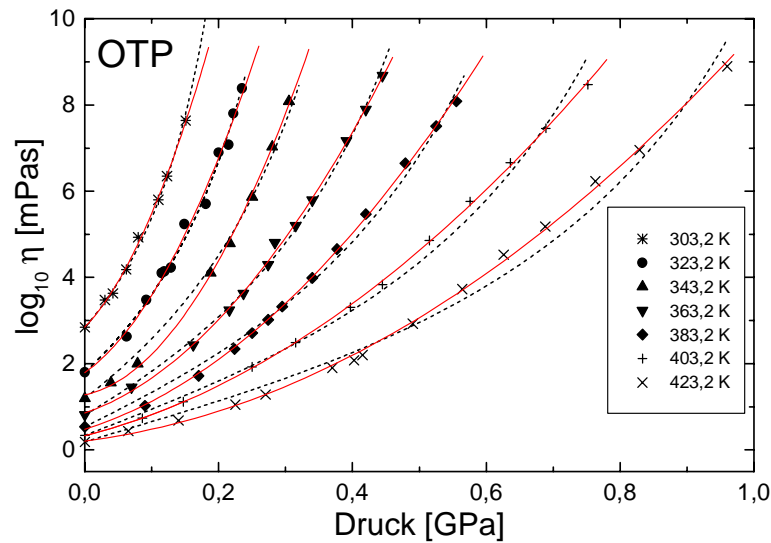
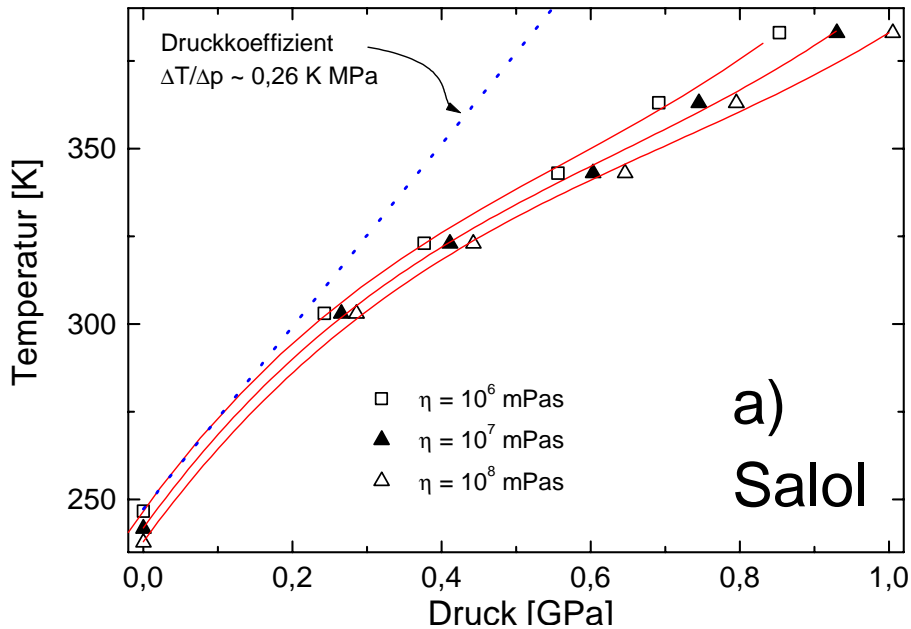


Abbildung 6-8: Druckabhängige Viskositätsmessungen an OTP bei 7 verschiedenen Isothermen. — Anpassungen mittels Polynomen 2. Ordnung. ---- Freie-Volumen-Modell Anpassungen mittels Gleichung $\log(\eta/\eta_{p=0})=BV_{\infty}[(V(p)-V_{\infty})-1-(V_0-V_{\infty})-1]$ mit Normaldruckviskosität $\eta_{p=0}$ und dem spezifischen Volumen $V(p)$ – alle anderen Parameter sind freie Fit-Parameter.

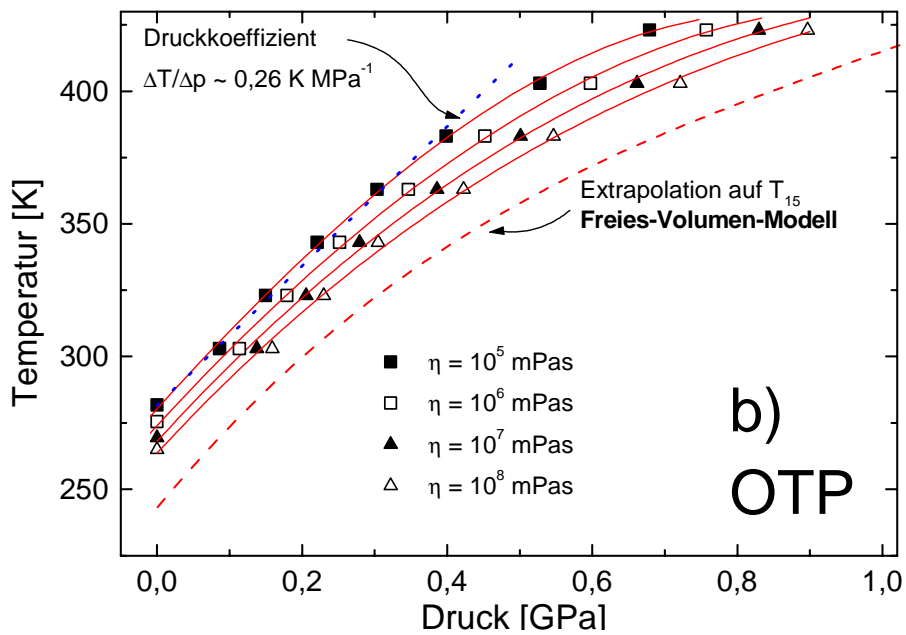
Ein Vergleich der beiden Interpolationsverfahren zeigt zunächst deutliche Abweichungen. Die Parabel-Anpassungen beschreiben den druckabhängigen Verlauf der Viskosität über den gesamten Druck- und Temperaturbereich mit guter Qualität. Im Gegensatz dazu sind deutliche Abweichungen der Anpassung aufgrund des Freien-Volumen-Modells erkennbar. Da jedoch alle Dichtewerte für Drücke oberhalb 0,0785 GPa auf einer Extrapolation beruhen, muß man mit erheblichen Fehlern in den Dichtedaten rechnen. Dies erklärt die Abweichungen bei hohen Drücken, da hier von 0,0785 GPa auf bis zu 0,8 GPa extrapoliert werden muß.

Die Bestimmung der Isoviskosen erfolgt durch Lösung der Parabelgleichung für verschiedene Viskositäten. Für die Berechnung der Fragilität nach Gleichung (6-8) sind die Isoviskosen mit möglichst hoher Viskosität von Vorteil, da sich mögliche Änderungen in der Fragilität mit zunehmender Viskosität am stärksten auswirken. Am besten eignen sich daher die Isoviskosen 10^7 und 10^8 mPas am oberen Ende des Meßbereiches. Für Salol waren hierzu geringfügige Extrapolationen der druckabhängigen Isothermen notwendig. Der Verlauf der Isoviskosen entspricht bei niedrigen Drücken in erster Näherung dem erwarteten linearen Verlauf, also der Existenz eines konstanten Druckkoeffizienten $\Delta T/\Delta p$. Bei höhe-

ren Drücken lassen sich jedoch charakteristische Unterschiede im Verhalten von OTP und Salol erkennen.



Abbildungen 6-9 a (oben) und b (unten): Isoviskosen für Salol (oben) und OTP (unten).
 Zum Vergleich ein Druckkoeffizient von $0,26 \text{ K MPa}^{-1}$. Für OTP konnte aufgrund der vorliegenden Dichtedaten eine Extrapolation unter Verwendung des Freien-Volumen-Modells auf T_{15} durchgeführt werden, also der Viskosität am Glasübergang - - - (unten).



Während für OTP bis zu einem Druck von $\sim 0,5$ GPa noch ein konstanter Druckkoeffizient angenommen werden kann, ist diese Näherung für Salol nicht möglich. Zwar kann ebenfalls eine Anfangssteigung von $0,26 \text{ K MPa}^{-1}$ angenommen werden, jedoch lassen sich bereits bei geringen Drücken deutliche Abweichungen vom linearen Verlauf erkennen. Der gleiche Wert des Druckkoeffizienten bei niedrigen Drücken für Salol und OTP zeigt, daß dieser Wert in einem direkten Zusammenhang mit der Fragilität steht, die für die beiden Flüssigkeiten fast gleich ist. Für starke, assoziierte Flüssigkeiten erhält man Werte von etwa $0,05 - 0,1 \text{ K MPa}^{-1}$ [Atake and Angell 1979].

Zu hohen Drücken hin erkennt man deutliche Abweichungen im Verhalten von OTP und Salol, bis zu den höchsten Drücken nimmt der Druckkoeffizient von OTP kontinuierlich ab und liegt bei $0,8$ GPa bei $0,14 \text{ K MPa}^{-1}$. Salol zeigt dagegen ein wesentlich komplexeres Verhalten. Der Druckkoeffizient ist wesentlich stärker druckabhängig, nimmt anfänglich bis $\sim 0,35$ GPa stark ab und bleibt dann bei $0,13 \text{ K MPa}^{-1}$ über einen großen Druckbereich konstant. Zu noch höheren Drücken deutet sich sogar wieder eine leichte Zunahme des Koeffizienten an. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß auch OTP bei noch höheren Drücken das gleiche Verhalten zeigt. Vergleicht man die beiden Abbildungen 6-9 miteinander, so erkennt man, daß der Kurvenverlauf der Isoviskosen von OTP bis zu $0,8$ GPa und von Salol bis $0,3-0,4$ GPa vergleichbar ist.

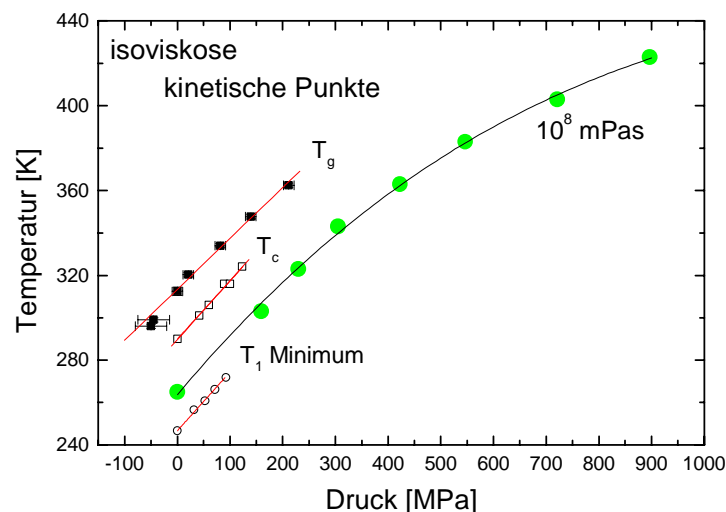


Abbildung 6-10: Vergleich isoviskoser Punkte von OTP mit isokineticen Punkten aus Abbildung 5-10. T_g mittels DTA, T_c mit Neutronenstreuung und T_1 -Minimum Werte aus NMR Messungen dieser Arbeit.

6.4.2 Druckabhängige Fragilität

Nachdem der Verlauf der Isoviskosen bereits einen Hinweis auf druckabhängige Änderungen in der Dynamik ergeben haben, soll dies mittels Bestimmung der Fragilität näher untersucht werden. Die Bestimmung der Fragilität erfolgt nach Gleichung (6-8). Während für starke Glasbildner bereits seit längerer Zeit eine Druckabhängigkeit der Fragilität diskutiert wird – man erwartet aufgrund der Störung von Wasserstoffbrücken eine Zunahme der Fragilität [Cook, King et al. 1994] – ist für die fragilen Flüssigkeiten aus bisherigen Messungen kein eindeutiger Trend erkennbar. Aufgrund der druckabhängigen Abnahme der isothermen Ausdehnung $(\Delta\alpha V)_T$ mit $\Delta\alpha = \alpha_{\text{Flüssigkeit}} - \alpha_{\text{Glas}}$ für einige fragile Glasbildner [Alba-Simionesco, Fujimori et al. 1997; Alba-Simionesco, Morineau et al. 1998; Morineau, Alba-Simionesco et al. 1998] schließen die Autoren auf eine Abnahme der Fragilität. Über die zweite Davies-Jones Gleichung (6-9) steht auch der Druckkoeffizient mit der isothermen Ausdehnung in Verbindung. Die Gültigkeit dieser Gleichung konnte für eine Reihe von Flüssigkeiten gezeigt werden [O'Reilly 1962; Williams and Angell 1977]:

$$\frac{dT_g}{dp} = T_g V_g \frac{\Delta\alpha}{\Delta C_p} \quad (6-9)$$

Auf der linken Seite der Gleichung steht der Druckkoeffizient, der für die meisten Flüssigkeiten – unabhängig von der Fragilität – zu erhöhten Drücken hin abnimmt [Atake and Angell 1979; Cook, King et al. 1994; Schug, King et al. 1998]. Daraus läßt sich aber jetzt nicht direkt auf die Abnahme der isothermen Ausdehnung schließen, vielmehr müssen für den Zusammenhang zwischen $\Delta\alpha$ und ΔC_p , der Änderung in der spezifischen Wärme zwischen Flüssigkeit und Glas, die Ehrenfest'schen Gleichungen herangezogen werden. Neuere Studien haben jedoch gezeigt, daß diese nicht immer gültig sind [Nieuwenhuizen 1997]. Eine Aussage über die Änderung der Fragilität ist daher mit erheblichen Unsicherheiten verknüpft.

Neuere Molekular-Dynamik-Simulationen [Shumway, Clarke et al. 1995]¹⁾ zeigen, daß bei höheren Drücken die Anzahl nächster Nachbarn generell zunimmt. In einem Energie-

¹⁾ Hannes Jónsson hat freundlicher Weise einen Teil seiner Datensätze zur Verfügung gestellt. Sie werden im folgenden zum Vergleich herangezogen.

landschaftsbild würde sich dadurch die Anzahl von Energieminima erhöhen, dies entspricht einer Zunahme der Fragilität.

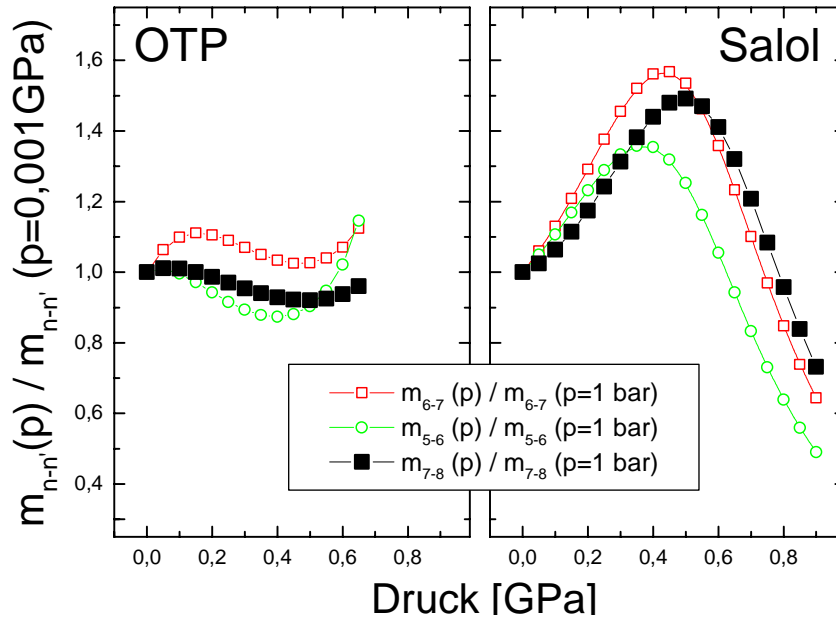


Abbildung 6-11:

Druckabhängigkeit der allgemeinen Fragilität bei verschiedenen Viskositäten. Die Kurven sind normiert auf den Wert bei Normaldruck.

In Abbildung 6-11 ist die mit Hilfe der Gleichung (6-8) aus den Isoviskosen der Abbildungen 6-9 bestimmte Fragilität von OTP und Salol, skaliert mit der Fragilität bei Normaldruck, druckabhängig aufgetragen. Die Änderungen der Fragilität bei OTP im gesamten Druckbereich sind kleiner als 10 - 15 %. Der Fehler durch Messung und Auswerteverfahren liegt ebenfalls bei 10 - 20 %, es können daher keine Aussagen getroffen werden, ob es bei OTP zu einer Änderung kommt.

Dagegen sind die Änderungen bei Salol signifikant. Zunächst nimmt die Fragilität stark zu, erreicht bei 0,5 GPa ein Maximum und nimmt danach wiederum stark ab. Extrapoliert man die Kurve zu höheren Drücken, so erreicht man bei 1,0 GPa eine Fragilität in der gleichen Größenordnung wie die von Glycerin bei Normaldruck. Spekulativ kann daher folgendes Szenario für Salol entwickelt werden: Der überwiegende Teil der Wasserstoffbrücken wird bei Normaldruck intramolekular aufgebaut, ein kleiner Teil dagegen auch intermolekular. Bei Druckerhöhung wird Salol zunächst fragiler, dies kann dadurch erklärt werden, daß zunächst durch Erhöhung der Dichte nur die intermolekularen Wasserstoffbrücken gestört werden. Bei noch höheren Drücken scheint sich dieser Effekt umzukehren, eventuell wird die Dichte soweit erhöht, daß innermolekulare Freiheitsgrade eingeschränkt werden, so daß

das Molekül keine intramolekularen Wasserstoffbrücken mehr bilden kann. Daraus resultiert wiederum eine starke Vernetzung und somit Erniedrigung der Fragilität.

Da OTP keine Wasserstoffbrücken besitzt, sind solche starken Effekte nicht zu erwarten, unklar ist zudem, ob die geringen Änderungen der Fragilität auf Meßfehler zurückzuführen sind, oder einen Hinweis auf sehr kleine druckabhängige Effekte darstellen. Da die Dynamik von OTP schon gut durch ein rein repulsives Potential beschrieben werden kann ($\rho T^{1/4}$ -Skalierung), erwartet man auch eine gute Modellierung auf der Basis von Lennard-Jones Potentialen [Lewis and Wahnström 1994]. Jónsson führte Molekular-Dynamik-Simulationen einer 2 Komponenten Lennard-Jones Flüssigkeit durch. Da die Viskosität im Computereperiment schwerer zugänglich ist, hat er aus den Simulationsdaten Diffusionskoeffizienten berechnet. Die Linien gleicher Diffusionskoeffizienten zeigen in der p,T -Fläche den gleichen Kurvenverlauf wie die experimentellen OTP Ergebnisse. In der folgenden Abbildung ist der druckabhängige Verlauf der Fragilität für die Ergebnisse der Simulation aufgetragen. Dabei soll auf die Umrechnung der Einheiten (basierend auf Argoneinheiten) bewußt verzichtet werden, da nur der grundsätzliche Kurvenverlauf betrachtet werden soll und die Ergebnisse nicht überinterpretiert werden sollen.

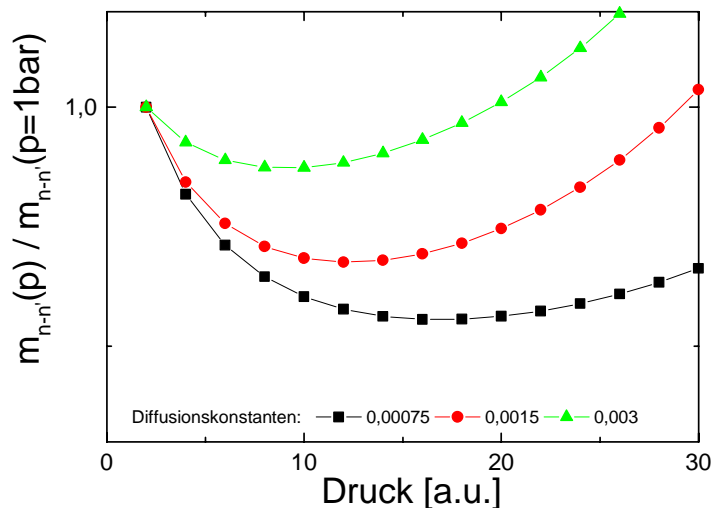


Abbildung 6-12: Druckabhängige allgemeine Fragilität eines 2-Komponenten Lennard-Jones Systems für verschiedene Diffusionskonstanten. Die Fragilität wurde auf den Wert bei Normaldruck normiert. Ähnlich wie bei den realen Experimenten sind Simulationen am Glasübergang nicht möglich. Alle simulierten Diffusionskonstante liegen daher noch im viskosen Flüssigkeitsbereich. $D=0,001$ entspricht etwa $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei Verwendung von Argon-Einheiten. [Shumway, Clarke et al. 1995]

Ähnlich wie bei den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 6-11 zeigt die druckabhängige Fragilität der simulierten Flüssigkeit zunächst eine leichte Abnahme der Fragilität, danach eine deutliche Zunahme.

Nach [Kondo, Tsumuraya et al. 1990; Liu, Qi et al. 1992; Clarke and Jónsson 1993] ist der temperaturgetriebene Glasübergang von hardsphere Systemen mit einer Erhöhung der lokalen Ordnung verbunden. Daraus resultiert die Zunahme der Fragilität in

Abbildung 6-3. Starke Glasbildner zeigen dagegen eine geringere Änderung in der Fragilität, offenbar verhindert die physikalische / chemische Vernetzung effektiv eine Änderung der lokalen Ordnung, indem über Wasserstoffbrücken bzw. chemische Bindungen das System unabhängig von der Temperatur in eine niedrigere Ordnung (= geringe Anzahl nächster Nachbarn) gezwungen wird.

Abschließend kann für OTP festgestellt werden, daß die experimentellen Ergebnisse keine Aussage über einen Trend der Fragilität zulassen. Der Kurvenverlauf der aus simulierten Daten erhalten wird – Fragilitätszunahme mit steigendem Druck – steht allerdings nicht im Widerspruch zu den Experimenten, da auch in den Simulationen anfangs nur geringe Änderungen in der Fragilität zu beobachten sind. Die von Alba-Simionesco et. al. [Morineau, Alba-Simionesco et al. 1998] gefundene deutliche Abnahme der Fragilität wirft allerdings Fragen auf. Die verwendeten Systeme m-Xylol und m-Fluoranilin sind zwar fragile Glasbildner, können aber im Gegensatz zu OTP nicht als ideale Glasbildner angesehen werden, da m-Xylol zusätzliche Methylgruppenrotationen zeigt und m-Fluoranilin aufgrund der möglichen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken ähnliches Verhalten wie Salol zeigen könnte. Eventuell wurde die leichte Abnahme der Fragilität, die sowohl im Experiment, als auch in der Simulation im Bereich der niedrigen Drücke gefunden wurde, überinterpretiert. Zudem wurden Schlußfolgerungen von Änderungen thermodynamischer Gleichgewichtsgrößen auf Änderungen der Fragilität getroffen. Dies sollte trotz der auch in dieser Arbeit immer wieder gefundenen gleichen Skalierung dynamischer und statischer Größen nur mit größter Vorsicht geschehen.

7 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Druckabhängigkeit der molekularen Dynamik mittels ^2H -NMR und Viskositätsmessungen untersucht. Für die Messungen wurde der niedermolekulare organische Glasbildner ortho-Terphenyl (OTP) ausgewählt, da dieser aufgrund einer Vielzahl vorliegender Arbeiten als Modellsubstanz angesehen werden kann. Daneben wurden auch Messungen an Salol durchgeführt.

Die Untersuchungen erstreckten sich über einen weiten Druck- und Temperaturbereich ausgehend von der Schmelze bis weit in die unterkühlte Flüssigkeit. Dieser Bereich wurde aufgrund experimenteller Voraussetzungen immer durch eine Druckerhöhung erreicht.

Beide Substanzen zeigten druckabhängig ein Verhalten, das dem der Temperaturvariation bei Normaldruck sehr ähnelt. Auf einer Zeitskala der molekularen Dynamik von 10^{-9} s bis zu 10^2 s wurde daher am Beispiel von OTP ein Druck-Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip diskutiert. Zudem konnte eine Temperatur-Dichte-Skalierung mit $\rho T^{-1/4}$ erfolgreich durchgeführt werden. Dies entspricht einem rein repulsiven Potentialverlauf mit $r^{-12\pm 3}$.

Zur Entscheidung, ob die Verteilungsbreiten der mittleren Rotationskorrelationszeiten durch Druckvariation beeinflusst werden, wurden auch Ergebnisse anderer experimenteller Methoden herangezogen. Unter Hinzuziehung aller Meßergebnisse kann sowohl eine Temperatur- als auch Druckabhängigkeit der Verteilungsbreite bestätigt werden.

Zur Auswertung von Viskositätsdaten wurde ein Verfahren vorgestellt, das eine quantitative Aussage über den Fragilitätsindex von unterkühlten Flüssigkeiten auch dann zuläßt, wenn die Messungen nicht bis zur Glasübergangstemperatur T_g durchgeführt werden.

Die Auswertung der druckabhängigen Viskositätsdaten von OTP und Salol zeigt einen sehr differenzierten druckabhängigen Verlauf des Fragilitätsindexes für beide Glasbildner. OTP zeigt zunächst eine leichte Abnahme und danach wieder eine Zunahme des Fragilitätsindexes, dieses Ergebnis wird auch von Simulationsdaten, die der Literatur entnommen wurden, unterstützt. Salol hingegen zeigt zunächst eine deutliche Zunahme und danach eine

Abnahme des Fragilitätsindex. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Glasbildner mit ähnlichem Fragilitätsindex bei Normaldruck wird auf die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb von Salol zurückgeführt.

8 DATENANHANG

(5.1.1) Propylencarbonat Spin-Gitter-Relaxation $\omega_L = 2 \pi 40$ MHz

Normaldruckmessung

T [K]	T1 [ms]
158,2	1970,57
159,7	1103,09
161,7	558,89
163,7	331,96
165,7	249,97
167,8	186,91
171,6	90,30
179,7	30,26
181,6	23,64
183,5	18,80
185,3	15,00
187,2	12,26
189,1	9,65
191,0	7,58
192,9	6,15
194,8	5,13
196,6	4,47
198,5	4,06
200,3	3,88
202,3	3,86
203,8	4,00
205,7	4,31
207,6	4,82
209,5	5,48
211,4	6,39
213,3	7,55
215,3	8,95
217,0	10,57
218,9	12,56
220,8	14,77
222,7	17,19
224,6	20,01

226,5	22,93
228,4	26,51
230,3	30,20
232,2	34,15
234,1	38,47
236,0	43,14
238,0	48,07
239,9	53,48
241,7	59,63
243,5	65,45
245,4	71,62
247,3	78,40
249,2	85,36
251,2	92,71
253,1	100,39
255,0	108,60

(5.2.1) OTP Spin-Gitter-Relaxation $\omega_L = 2 \pi 55,1$ MHz

Isotherme bei 362,5 K

Druck [MPa]	T1 [s]	T1 [s]	T1 [s]
0	0,03186	--	--
10	0,02825	0,02695	--
20	0,02543	0,02569	--
50	0,0174	0,01759	--
60	0,01558	0,01568	--
70	0,01339	0,01326	--
80	0,01146	0,01157	--
100	0,00938	0,00854	--
110	0,00751	0,00818	--
120	0,00738	0,00731	--
130	0,0063	0,00608	--
140	0,00551	0,00541	0,00585
150	0,00487	0,00533	--
160	0,00467	0,00487	--
170	0,00467	0,00433	0,00406
180	0,00447	0,00449	--
190	0,00382	0,00405	--
200	0,00356	0,00373	--

210	0,00355	--	--
220	0,00359	0,00409	--
230	0,00403	0,00375	--
240	0,00455	0,00419	--
250	0,00477	0,00448	0,00423
260	0,00507	0,00546	--
270	0,00522	0,00604	--
280	--	--	--
290	0,00715	--	--
300	0,00816	--	--

Isotherme bei 347,7 K

Druck [MPa]	T1 [s]
0,1	0,01776
5,2	0,01642
7,5	0,01638
10	0,0155
12,5	0,01495
15	0,0144
16	0,01426
17,5	0,01407
20	0,01352
22,5	0,01307
25	0,01266
27,5	0,01228
30	0,01186
32,5	0,01128
35	0,0111
40	0,01026
45	0,00959
50	0,00892
50	0,00889
60	0,00764
70	0,00629
80	0,00547
100	0,00433
110	0,00405
120	0,00372
130	0,00356
140	0,0035
150	0,00352
160	0,00365

190	0,00487
200	0,00555

Isotherme bei 334,0 K

Druck [MPa]	T1 [s]
0	--
10	--
20	0,00632
30	0,00551
40	0,00533
50	0,00411
60	0,00381
70	0,00382
90	--
100	0,0041
110	0,00438
120	0,00496
130	0,00546
140	0,0065
160	0,00869
170	0,01021
180	0,01281
190	0,01431

Isotherme bei 320,3 K

Druck [MPa]	T1 [s]
0,1	0,00418
10,3	0,0035
20,3	0,00322
30,1	0,00351
40,3	0,00382
50,3	0,00448
50	0,00459
60,1	0,00552
59,9	0,00538
69,9	0,0067
80,3	0,0088
80,1	0,0086
80	0,0088
90,2	0,01189

Isotherme bei 299,0 K

Druck [MPa]	T1 [s]
0	0,006
5	0,0066
7,5	0,00707
10	0,0077
13	0,0084
16	0,0094

Isotherme bei 296,0 K

Druck [MPa]	T1 [s]	T1 [s]
0,1	0,0079	0,00787
5,8	0,00938	0,0094
9,9	0,01074	--
9,8	0,01047	--
14	0,01278	--
14,8	0,01238	--
14,55	0,01233	--
20,8	0,01467	--
20,2	0,01468	--
23	0,0166	--
27,4	0,01792	--
27	0,0179	--
33,65	0,02194	--
33,8	0,02303	--
42,05	0,0283	--
42,1	0,02767	--
42,1	0,02775	--
48	0,03534	--
48,75	0,03519	--
58,7	0,04528	0,04601
59,3	0,04838	--
59	0,04775	--
67	0,06622	--

(6.4.1) Salol Viskosität

Isotherme bei 302,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	1,2230
0,054	1,5875
0,072	1,7568
0,096	2,0307
0,124	2,5040
0,150	3,0400
0,180	3,7500
0,193	4,0960
0,220	5,0340
0,245	6,1480
0,284	7,8520

Isotherme bei 323,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	0,8407
0,020	0,9196
0,040	1,0094
0,050	1,0344
0,112	1,4738
0,170	2,0767
0,219	2,5827
0,270	3,5507
0,313	4,3417
0,335	4,9126
0,362	5,5937
0,394	6,5057

Isotherme bei 343,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	0,5903
0,147	1,2452
0,183	1,4655
0,208	1,5933
0,246	1,8433
0,300	2,2783
0,320	2,4423
0,342	2,7573
0,373	3,0733

0,435	3,8093
0,480	4,5303
0,502	5,0343
0,525	5,4288
0,550	5,8423
0,558	6,0693
0,567	6,2003
0,601	6,9413

Isotherme bei 363,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log ₁₀ [cP]
0,000	0,4209
0,350	1,7689
0,354	1,7089
0,440	2,3879
0,460	2,6089
0,500	3,0019
0,563	3,9429
0,625	4,9089
0,670	5,6379
0,677	5,6979
0,703	6,2149
0,745	7,0429
0,785	7,7499

Isotherme bei 383,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log ₁₀ [cP]
0,878	6,3026
0,796	5,3109
0,692	3,9593
0,599	2,9074
0,430	1,7896
0,375	1,5225
0,000	0,2901

(6.4.1) OTP Viskosität

Isotherme bei 303,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	2,8424
0,030	3,4750
0,042	3,6312
0,062	4,1846
0,080	4,9308
0,110	5,8021
0,123	6,3515
0,151	7,6379

Isotherme bei 323,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	1,7955
0,063	2,6257
0,092	3,4757
0,115	4,0983
0,119	4,1370
0,129	4,2282
0,149	5,2344
0,181	5,7043
0,200	6,8945
0,215	7,0753

Isotherme bei 343,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	1,1967
0,039	1,5546
0,079	1,9985
0,188	4,1065
0,217	4,7896
0,250	5,8670
0,280	7,0295
0,305	8,0848

Isotherme bei 363,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	0,8089
0,070	1,4529

0,162	2,4299
0,216	3,2389
0,237	3,6246
0,274	4,2960
0,284	4,8051
0,315	5,1985
0,340	5,7900
0,391	7,1676
0,420	7,8910
0,445	8,6766

Isotherme bei 383,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log ₁₀ [cP]
0,000	0,5373
0,090	1,0249
0,170	1,7163
0,224	2,3365
0,250	2,7093
0,274	3,0181
0,295	3,3252
0,340	3,9885
0,377	4,6574
0,420	5,4693
0,479	6,6462
0,525	7,5064
0,555	8,0832

Isotherme bei 403,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log ₁₀ [cP]
0,000	0,3365
0,086	0,7347
0,147	1,1153
0,250	1,9245
0,315	2,4870
0,397	3,3075
0,445	3,8336
0,515	4,8575
0,576	5,7601
0,636	6,6614
0,689	7,4576

0,752	8,4703
-------	--------

Isotherme bei 423,2 K

Druck [GPa]	Viskosität log10 [cP]
0,000	0,1820
0,065	0,4353
0,140	0,6811
0,225	1,0485
0,270	1,2819
0,370	1,9009
0,403	2,0768
0,415	2,2016
0,490	2,9243
0,564	3,7307
0,626	4,5257
0,688	5,1801
0,763	6,2334
0,829	6,9546
0,960	8,8970

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [Abragam 1978] Abragam, A. (1978). The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford, GB, Oxford University Press.
- [Aikawa 1978] Aikawa, S., Maruyama, Y., Ohashi, Y. und Sasada, Y. (1978). "1,2-Diphenylbenzene (o-Terphenyl)." Acta. Cryst. **B34**: 2901-2904.
- [Alba-Simionescu 1997] Alba-Simionescu, C., Fujimori, H., Morineau, D. und Frick, B. (1997). "A Study of the Glass Transition of Molecular Liquids as a Function of Pressure and Temperature." Prog. Theor. Phys. Suppl. **126**: 229-233.
- [Alba-Simionescu 1998] Alba-Simionescu, C., Morineau, D., Frick, B., Higoneng, N. und Fujimori, H. (1998). J. Non-Cryst. Solids **235-238**.
- [Alms 1973] Alms, G. R., Bauer, D. R., Brauman, J. I. und Pecora, R. (1973). "Depolarized Rayleigh scattering and oriental relaxation of molecules in solution. III Carbo-cyclic acids." Journal of Chemical Physics **59**(10): 5321-5328.
- [Alms 1973] Alms, G. R., Bauer, D. R., Brauman, J. I. und Pecora, R. (1973). "Depolarized Rayleigh scattering and orientational relaxation of molecules in solution. II Chloroform and nitrobenzene." Journal of Chemical Physics **59**(10): 5310-5320.
- [Angell 1995] Angell, C. A. (1995). "The old problems of glass transition, and the many new twists." Proc. Natl. Acad. Sci USA **92**: 6675-6682.
- [Angell 1976] Angell, C. A. und Sichina, W. (1976). "The glass transition: Thermodynamics and kinetics aspects. Thermodynamics of the glass transition: empirical aspects." Ann. NY Acad. Sci **279**: 53.
- [Artaki 1985] Artaki, I. und Jonas, J. (1985). "Pressure effect on the coupling between rotational and translational motions of supercooled viscous fluids." Journal of Chemical Physics **82**(7): 3360-3370.
- [Atake 1979] Atake, T. und Angell, A. C. (1979). "Pressure Dependence of the Glass Transition Temperature in Molecular Liquids and Plystic Crystals." Journal of Physical Chemistry **83**(25): 3218-3223.
- [Barlow 1972] Barlow, A. J., Harrison, G., Irving, J. B., Kim, M. G., Lamb, J. und Pursley, W. C. (1972). "The effect of pressure on the viscoelastic properties of liquids." Proc. R. Soc. London A **327**(403-412).
- [Barlow 1965] Barlow, A. J., Lamb, J. und Matheson, A. J. (1965). "Viscous behaviour of supercooled liquids." .
- [Barnett 1969] Barnett, J. D. und Bosco, C. D. (1969). Journal of Applied Physics **40**: 3144-3150.
- [Bartsch 1996] Bartsch, E. (1996). "Erhöhte Kristallisationstendenz von OTP-Proben bei Neutronenstreuexperimenten." private Mitteilung.
- [Bartsch 1995] Bartsch, E., Fujara, F., Legrand, J. F., Petry, W., Sillescu, H. und Wuttke, J. (1995). Phys. Rev. E **E52**: 738.
- [Berthe 1990] Berthe, D. und Vergne, P. (1990). Journal of Rheology **34**: 1387-1414.

- [Böhmer 1993] Böhmer, R., Ngai, K. L., Angell, C. A. und Plazek, D. J. (1993). "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers." Journal of Chemical Physics **99**(5): 4201-4209.
- [Bridgeman 1926] Bridgeman, P. W. (1926). Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **61**: 57-99.
- [Brown 1979] Brown, G. M. und Levy, H. A. (1979). Acta Cryst. **B35**: 998.
- [Brugmans 1995] Brugmans, M. J. P. und Vos, W. L. (1995). "Vitrification and crystallization of methanol at High Pressure." Journal of Chemical Physics **103**(7): 2661-2669.
- [Cáceres 1994] Cáceres, M., Baonza, V. G., Rubio, J. E. F., Arsuaga, J. M. und Núñez, J. (1994). "High Pressure Heat Capacity of Benzene Derivates from pVT Measurements." Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **98**(563-567).
- [Cervinka 1993] Cervinka, L. (1993). J. Non-Cryst. Solids **156**: 94.
- [Champeney 1975] Champeney, D. C. und Dean, G. W. (1975). "Molecular vibrations in glassy glycerol measured by Mössbauer scattering." J. Phys. C: Solid State Phys. **8**: 1276-1284.
- [Champeney 1972] Champeney, D. C. und Sedgwick, D. F. (1972). "Investigation of molecular motion in some organic glasses and supercooled liquids by Mössbauer scattering." J. Phys. C: Solid State Phys. **5**: 1903-1913.
- [Chang 1994] Chang, I., Fujara, F., Geil, B., Heuberger, G., Mangel, T. und Sillescu, H. (1994). "Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering." Journal of Non-Crystalline Solids **172-174**: 248-255.
- [Chang 1972] Chang, S. S. und Bestul, A. B. (1972). "Heat Capacity and Thermodynamic Properties of o-Terphenyl Crystal, Glass, and Liquid." Journal of Chemical Physics **56**(1): 503-516.
- [Cicerone 1995] Cicerone, M. und Ediger, M. D. (1995). "Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl." Journal of Chemical Physics **103**(13): 5684-5692.
- [Cicerone 1995] Cicerone, M. T., Blackburn, F. R. und Edinger, M. D. (1995). "How do molecules move near T_g ? Molecular rotation of six probes in ortho-terphenyl across 14 decades in time." Journal of Chemical Physics **102**(1): 471-479.
- [Cicerone 1996] Cicerone, M. T. und Ediger, M. D. (1996). "Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl: Signature of spatially heterogeneous dynamics?" Journal of Chemical Physics **104**(18): 7210-7218.
- [Clarke 1993] Clarke, A. S. und Jónsson, H. (1993). Phys. Rev. E **47**: 3975.
- [Cohen 1979] Cohen, M. H. und Grest, G. S. (1979). "Liquid-glass transition, a free-volume approach." Phys. Rev. B **20**(3): 1077-1098.
- [Cohen 1981] Cohen, M. H. und Grest, G. S. (1981). "Dispersion of relaxation rates in dense liquids and glasses." Phys. Rev. B **24**(7): 4091-4094.
- [Cohen 1959] Cohen, M. H. und Turnbull, D. (1959). "Molecular Transport in Liquids and Glasses." Journal of Chemical Physics **31**(5): 1164-1168.
- [Colucci 1997] Colucci, D. M., McKenna, G. B., Filliben, J. J., Lee, A., Curliss, D. B., Bowman, K. B. und Russel, J. D. (1997). "Isochoric and Isobaric Glass Formation: Similarities and Differences." J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **35**: 1561-1573.

- [Cook 1993] Cook, R. L., Herbst, C. A. und King, H. E. j. (1993). "High -Pressure Viscosity of Glass-Forming Liquids Measured by the Central Force Diamond Anvil Cell Viscometer." Journal of Physical Chemistry **97**(10): 2355-2361.
- [Cook 1994] Cook, R. L., King, H. E. j., Herbst, C. A. und Herschbach, D. R. (1994). "Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: Glycerol and dibutyl phthalate." Journal of Chemical Physics **100**(7): 5178-5189.
- [Cuikerman 1973] Cuikerman, M., Lane, J. W. und Uhlmann, D. R. (1973). "High-temperature flow behaviour of glass-forming liquids: A free volume interpretation." Journal of Chemical Physics **59**: 3639-3644.
- [Cummins 1997] Cummins, H. Z., Li, G., Du, W., Hwang, Y. H. und Shen, G. Q. (1997). "Light Scattering Spectroscopy of Orthoterphenyl." Progress of Theoretical Physics Supplement **126**: 21-34.
- [Debus 1991] Debus, O., Zimmermann, H., Bartsch, E., Fujara, F., Kiebel, M., Petry, W. und Sillescu, H. (1991). "Comparative study of the Debye-Waller factor anomaly at the glass transition of isotopically substituted orthoterphenyls." Chemical Physical Letters **180**(3): 271-274.
- [Dixon 1988] Dixon, P. K. und Nagel, S. R. (1988). "Frequency-Dependent Specific Heat and Thermal Conductivity at the Glass Transition in o-Terphenyl Mixtures." Phys. Rev. Lett. **61**(3): 341-344.
- [Dixon 1991] Dixon, P. K., Nagel, S. R. und Weitz, D. A. (1991). "The length scale dependence of viscosity approaching the glass transition in glycerol." Journal of Chemical Physics **94**(10): 6924-6925.
- [Doolittle 1951] Doolittle, A. K. (1951). "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space." Journal of Applied Physics **22**(12): 1471-1475.
- [Döb 1997] Döb, A. (1997). "Deuteronen-NMR Untersuchungen von unterkühlten Flüssigkeiten in einschränkenden Geometrien." Diplomarbeit Physikalische Chemie, Mainz.
- [Döb 2000] Döb, A., Hinze, G., Böhmer R., Sillescu H., Kolshorn H., Vogel M., Zimmermann H. (2000). "Deuteron and carbon magnetic resonance studies of supercooled liquid and glassy salol" Journal of Chemical Physics **112**(13):5884-5892.
- [Dries 1985] Dries, T. (1985). "Deuteronen-kernmagnetische Resonanz Untersuchungen zum Glasübergang von 1,2-Diphenylbenzol (Orthoterphenyl)." Diplomarbeit Physik, Mainz.
- [Fischer 1991] Fischer, E. W., Meier, G., Rabenau, T., Patkowski, A., Steffen, W. und Thönnies, W. (1991). "Density fluctuations around the glass-transition of low molecular weight glass-forming liquids." Journal of Non-Crystalline Solids **131-133**: 134-138.
- [Fox 1984] Fox, J. R. und Andersen, H. C. (1984). Journal of Physical Chemistry **88**: 4019.
- [Fricke 1992] Fricke, M. (1992). "Dynamik paraelektrischer Defekte in Alkalihalogeniden: Eine NMR Untersuchung." Doktorarbeit Physik, Dortmund.
- [Fujara 1993] Fujara, F. (1993). "Dynamic anomalies at the glass transition of organic van der Waals liquids." Journal of Molecular Structure **296**: 285-294.
- [Fujishiro 1994] Fujishiro, I. (1994). "Kugeln aus Gold." private Mitteilung.

- [Fury 1976] Fury, M. und Jonas, J. (1976). "Molecular reorientation and shear viscosity in dense liquids." Journal of Chemical Physics **65**(6): 2206-2210.
- [Fytas 1983] Fytas, G., Dorfmüller, T. und Wang, C. H. (1983). "Pressure- and Temperature-Dependent Homodyne Photon Correlation Studies of Liquid o-Terphenyl in the Supercooled State." Journal of Physical Chemistry **87**(87): 5041-5045.
- [Fytas 1981] Fytas, G., Wang, C. H., Lilge, D. und Dorfmüller, T. (1981). "Homodyne light beating spectroscopy of o-terphenyl in the supercooled liquid state." Journal of Chemical Physics **75**(9): 4247-4255.
- [Geil 1993] Geil, B. und Hinze, G. (1993). "Influence of data treatment on the shape of ^2H NMR T_1 curves." Chem. Phys. Lett. **216**(1): 51-55.
- [Greet 1967] Greet, R. J. und Turnbull, D. (1967). "Glass Transition in o-Terphenyl." Journal of Chemical Physics **46**(4): 1243-1251.
- [Hall 1987] Hall, R. W. und Wolynes, P. G. (1987). "The aperiodic crystal picture and free energy barriers in glasses." Journal of Chemical Physics **86**(5): 2943-2948.
- [Hansen 1986] Hansen, J. P. und McDonald, I. R. (1986). Theory of Simple Liquids. London, Academic Press.
- [Herbst 1194] Herbst, C. A., Cook, R. L. und King, H. E. j. (1194). "Density-mediated transport and the glass transition: high pressure viscosity measurements in the diamond anvil cell." Journal of Non-Crystalline Solids **172-174**: 265-271.
- [Heuberger 1996] Heuberger, G. (1996). Doktorarbeit Physikalische Chemie,
[Heuberger 1996] Heuberger, G. und Sillescu, H. (1996). "Size Dependence of Tracer Diffusion in Supercooled Liquids." .
- [Hinze 1995] Hinze, G., Sillescu, H. und Fujara, F. (1995). "Anisotropic motion of toluene above and below the glass transition studied by ^2H NMR." Chem. Phys. Lett. **232**: 154-158.
- [Huber 1984] Huber, H., Mali, M., Roos, J. und Brinkmann, D. (1984). "High-pressure NMR probe head for low temperatures." Review of Scientific Instruments **55**(8): 1325-1327.
- [Hutton 1973] Hutton, J. F. und Phillips, M. C. (1973). Nature **245**: 15-16.
- [Hynes 1978] Hynes, J. T., Kapral, R. und Weinberg, M. (1978). "Molecular rotation and reorientation: Microscopic and hydrodynamic contributions." Journal of Chemical Physics **69**(6): 2725-2733.
- [Jäckle 1986] Jäckle, J. (1986). "Models of the glass transition." Rep. Prog. Phys. **49**: 171-231.
- [Jäckle 1997] Jäckle, J. (1997). "Models of Molecular Cooperativity in Liquids near the Glass Transition." Progress of Theoretical Physics Supplement **126**: 53-60.
- [Jobling 1951] Jobling, A. und Lawrence, A. S. C. (1951). "Viscosities of liquids at constant volume." Proc. R. Soc. London Ser. A **206**(6): 257-274.
- [Johari 1970] Johari, G. P. und Goldstein, M. (1970). "Viscous Liquids and the Glass Transition. II Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules." Journal of Chemical Physics **53**: 2372-2388.
- [King 1995] King, H. E. j. (1995). High Pressure Viscometry. High-Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach. Isaacs, N. und Holzapfel, W., Oxford University Press.
- [King 1995] King, H. E. j. (1995). The Rate of Nucleation Under High Pressure Conditions. Annandale NJ, Exxon Research and Engineering.

- [King 1994] King, H. E. j., Cook, R. L. und Herbst, C. A. (1994). "Density Scaling of viscosity measured via diamond cell viscometry." 1055-1058.
- [King 1992] King, H. E. j., Herbolzheimer, E. und Cook, R. L. (1992). "The diamond-anvil cell as a high pressure viscometer." Journal of Applied Physics **71**(5): 2071-2081.
- [Kircher 1998] Kircher, O., Diezemann, G., Böhmer, R., Hinze, G., Schug, K. U. und Zimmermann, H. (1998). "Decay of single and double quantum coherences in deuterated glassy ortho-terphenyl." Journal of Chemical Physics **108**(20): 8550-8556.
- [Klug 1983] Klug, D. D. und Whalley, E. (1983). "Nitrite and nitrate ions as infrared pressure gauges for diamond anvils." Review of Scientific Instruments **54**(9): 1205-1208.
- [Kondo 1990] Kondo, T., Tsumuraya, K. und Watanabe, S. (1990). Journal of Chemical Physics **93**: 5182.
- [Laughlin 1972] Laughlin, W. T. und Uhlmann, D. R. (1972). "Viscous Flow in Simple Organic Liquids." Journal of Physical Chemistry **76**: 2317-2325.
- [Lee 1987] Lee, S.-H., Luszczynski, K. und Norberg, R. E. (1987). "NMR in a diamond anvil cell." Review of Scientific Instruments **58**(3): 415-417.
- [Leheny 1996] Leheny, R. L., Menon, N. und Nagel, S. R. (1996). "Comment on "Spectral shape of the α -process in supercooled liquids revisited". " Europhys. Lett. **36**(6): 473-474.
- [Leheny 1997] Leheny, R. L. und Nagel, S. R. (1997). "High-frequency asymptotic shape of the primary relaxation in supercooled liquids." Europhys. Lett. **39**(4): 447-452.
- [Lewis 1994] Lewis, L. J. und Wahnström, G. (1994). "Molecular-dynamics study of supercooled ortho-terphenyl." Phys. Rev. E **50**(5): 3865-3877.
- [Leyser 1995] Leyser, H., Schulte, A., Doster, W. und Petry, W. (1995). "High Pressure Specific Heat Spectroscopy at the Glass Transition in o-Terphenyl." .
- [Li 1995] Li, G., King, H. E. j., Oliver, W. F., Herbst, C. A. und Cummins, H. Z. (1995). "Pressure and Temperature Dependence of Glass-Transition Dynamics in a "Fragile" Glass Former." Physical Review Letters **74**(12): 2280-2798.
- [Lindsey 1980] Lindsey, C. P. und Patterson, G. D. (1980). "Detailed comparison of the Williams-Watt and Cole-Davidson functions." Journal of Chemical Physics **73**: 3348-3357.
- [Litovitz 1993] Litovitz, T. A. und McDuffie, G. E. j. (1993). "Comparison of Dielectric and Mechanical Relaxation in Associated Liquids." Journal of Chemical Physics **39**(3): 729-734.
- [Liu 1992] Liu, R. S., Qi, D. W. und Wang, S. (1992). Phys. Rev. B **45**: 451.
- [MacKenzie 1958] MacKenzie, J. D. (1958). "Viscous Flow of Liquids at Constant Volume and Constant Pressure." Journal of Chemical Physics **28**(6): 1037-1039.
- [MacKenzie 1985] MacKenzie, J. D. (1985). Journal of Chemical Physics **28**: 1037.
- [Mao 1981] Mao, H. K. und Bell, P. M. (1981). "Electrical resistivity measurements of conductors in the diamond-window, high-pressure cell." Review of Scientific Instruments **52**(4): 615-616.
- [Marzke 1994] Marzke, R. F., Raffaella, D. P., Halvorson, K. E. und Wolf, G. H. (1994). "A ^1H NMR study of glycerol at high pressure." Journal of Non-Crystalline Solids **172-174**: 401-407.

- [Matenaar 1996] Matenaar, U., Richter, J. und Zeidler, M. D. (1996). "High-Temperature-High-Pressure NMR Probe for Self-Diffusion Measurements in Molten Salts." Journal of Magnetic Resonance, Series A **122**: 72-75.
- [McCall 1969] McCall, D. W., Douglass, D. C. und Falcone, D. R. (1969). "Molecular Motion in ortho-Terphenyl." Journal of Chemical Physics **50**(9): 3839-3843.
- [McDuffie 1964] McDuffie, G. E. j. und Kelly, M. V. (1964). "Effect of Pressure on the Viscosity and Dielectric Relaxation Time in Glycerol." Journal of Chemical Physics **41**(9): 2666-2670.
- [Merill 1974] Merrill, L. und Bassett, W. A. (1974). Review of Scientific Instruments **45**: 290.
- [Meyer 1997] Meyer (1997). "Umlagerung OTP nach Triphenylen." private Mitteilung.
- [Morineau 1998] Morineau, D., Alba-Simionesco, C., Bellissent, M. C. und Lauthié, M. F. (1998). Europhys. Lett.
- [Munro 1979] Munro, R. G., Block, S. und Piermarini, G. J. (1979). "Correlation of the glass transition and the pressure dependence of viscosity in liquids." Journal of Applied Physics **50**(11): 6779-6783.
- [Munro 1979] Munro, R. G., Piermarini, G. J. und Block, S. (1979). "Wall effects in a diamond-anvil pressure-cell falling-sphere viscometer." Journal of Applied Physics **50**(5): 3180-3184.
- [Naoki 1987] Naoki, M., Endou, H. und Matsumoto, K. (1987). "Pressure Effects on Dielectric Relaxation of Supercooled o-Terphenyl." Journal of Physical Chemistry **91**: 4169-4174.
- [Naoki 1989] Naoki, M. und Koeda, S. (1989). "Pressure-Volume-Temperature Relations of Liquid, Crystal and Glass of o-Terphenyl. Excess Amorphous Entropies and Factors Determining Molecular Mobility." Journal of Physical Chemistry **93**: 948-955.
- [Nasu 1996] Nasu, S. (1996). "High-pressure Mössbauer spectroscopy with nuclear forward scattering of synchrotron radiation." High-Pressure-Research **14**(4-6): 405-412.
- [Nieuwenhuizen 1997] Nieuwenhuizen, T. M. (1997). Phys. Rev. Lett. **79**: 1317.
- [Oliver 1991] Oliver, W. F., Herbst, C. A., Lindsay, S. M. und Wolf, G. H. (1991). "High-Pressure Viscoelastic Properties and Equation of State of Liquids Derived from Brillouin Data." Physical Review Letters **67**(20): 2795-2798.
- [Onorato 1980] Onorato, P. I. K. und Uhlmann, D. R. (1980). "A kinetic treatment of glass formation: IV. Crystallization on reheating a glass." Journal of Non-Crystalline Solids **41**: 189-200.
- [O'Reilly 1962] O'Reilly, J. M. (1962). J. Polym. Sci. **57**: 429.
- [Paluch 1996] Paluch, M., Rzoska, S. J., Habdas, P. und Ziolo, J. (1996). "Isothermal and high-pressure studies of dielectric relaxation in supercooled glycerol." J. Phys. Condens. Matter **8**: 10885-10890.
- [Paluch 1996] Paluch, M., Ziolo, J., Rzoska, S. J. und Habdas, P. (1996). "High-pressure and temperature dependence of dielectric relaxation in supercooled di-isobutyl phthalate." Physical Review E **54**(4): 4008-4010.
- [Paluch 1997] Paluch, M., Ziožo, J., Rzoska, S. J. und Habdas, P. (1997). "The influence of pressure on dielectric relaxation for phthalate derivatives in the supercooled state." J. Phys: Condensed Matter **9**: 5485-5494.

- [Pasternak 1996] Pasternak, M. P. und Taylor, R. D. (1996). "High pressure Mössbauer spectroscopy: The second generation." Mössbauer Spectroscopy applied to magnetism and materials Science **2**: 167-205.
- [Petry 1991] Petry, W., Bartsch, E., Fujara, F., Kiebel, M., Sillescu, H. und Farago, B. (1991). Z. Phys. **B83**: 175.
- [Piermarini 1975] Piermarini, G. J., Block, S., Barnett, J. D. und Forman, R. A. (1975). Journal of Applied Physics **45**(2774).
- [Piermarini 1978] Piermarini, G. J., Forman, R. A. und Block, S. (1978). "Viscosity measurements in the diamond anvil pressure cell." Review of Scientific Instruments **49**(8): 1061-1066.
- [Prins 1990] Prins, K. O. (1990). "High-Pressure NMR Investigations of Motion and Phase Transitions in Molecular Systems." NMR Basic Principles and Progress **24**: 29-84.
- [Reichlin 1983] Reichlin, R. L. (1983). "Measuring the electrical resistance of metals to 40 GPa in the diamond-anvil cell." Review of Scientific Instruments **54**(12): 1674-1677.
- [Richert 1998] Richert, R. und Angell, C. A. (1998). "Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy." Journal of Chemical Physics.
- [Roland 1997] Roland, C. M. und Ngai, K. L. (1997). "Short-time viscous and density relaxation in glycerol and ortho-terphenyl." Journal of Chemical Physics **106**(3): 1187-1190.
- [Root 1997] Root, L. J. und Berne, B. J. (1997). "Effect of pressure on hydrogen bonding in glycerol: A molecular dynamics investigation." Journal of Chemical Physics **107**(11): 4350-4357.
- [Rössler 1989] Rössler, E. (1989). "Corresponding states analysis for viscosity and nuclear magnetic resonance data in the glass transition regime." Journal of Chemical Physics **92**(6): 3725-3735.
- [Rössler 1990] Rössler, E. (1990). "Corresponding States Concept for Single Supercooled Liquids Identifying a Change of Diffusion Mechanism above the Glass Transition Temperature." Bere. Bunsenges. Phys. Chem. **94**: 392-399.
- [Rössler 1998] Rössler, E., Hess, K.-U. und Novikov, V. N. (1998). "Universal representation of viscosity in glass forming liquids." Journal of Non-Crystalline Solids **223**: 207-222.
- [Rössler 1990] Rössler, E. und Schnauss, W. (1990). "β-process of supercooled o-terphenyl: a comparison of dielectrical and NMR data guided by mode-coupling theory." Chemical Physics Letters **170**(4): 315-320.
- [Rössler 1990] Rössler, E. und Sillescu, H., Eds. (1990). Organic Glasses and Polymers. Material Science and Technology: Glasses and Amorphous Materials. Weinheim, VCH Verlag Chemie.
- [Rössler 1993] Rössler, E., Sokolov, A. P., Eiermann, P. und Warschewske, U. (1993). "Dynamical phase transition in simple supercooled liquids and polymers - an NMR approach." Physica A **201**: 237-256.
- [Rössler 1994] Rössler, E., Warschewske, U., Eiermann, P., Sokolov, A. P. und Quitmann, D. (1994). "Indications for a change of transport mechanism in supercooled liquids

- and the dynamics close and below T_g ." Journal of Non-Crystalline Solids **172-174**: 113-125.
- [Sakai 1982] Sakai, N., Kajiwara, T., Tsuli, K. und Minomura, S. (1982). "Electrical resistance measurements at high pressure and low temperature using a diamond-anvil cell." Review of Scientific Instruments **53**(4): 499-502.
- [Schlosser 1989] Schlosser, H. und Ferrante, J. (1989). "An accurate analytic approximation to the non-linear change in volume of solids with applied pressure." J. Phys.: Condens. Matter **1**: 2727-2730.
- [Schlosser 1989] Schlosser, H. und Ferrante, J. (1989). "Liquid alkali metals: Equation of state and reduced-pressure, bulk-modulus, sound velocity, and specific-heat functions." Phys. Rev. B **40**(9): 6405-6408.
- [Schmidt-Rohr 1994] Schmidt-Rohr, K. und Spieß, H. W. (1994). Multidimensional Solid-State NMR and Polymers. London, GB, Academic Press Inc.
- [Schnauss 1991] Schnauss, W. (1991). "²H-NMR Relaxationsuntersuchungen an niedermolekularen organischen Glasbildnern im viskosen Bereich und im Glas." Doktorarbeit Physik, Mainz.
- [Schnauss 1992] Schnauss, W., Fujara, F. und Sillescu, H. (1992). "The molecular dynamics around the glass transition and the glassy state of molecular organic systems: A ²H-nuclear magnetic resonance (NMR) study." Journal of Chemical Physics **97**(2): 1378-1389.
- [Schug 1994] Schug, K. U. (1994). "Druckabhängige NMR Untersuchungen an 1,2-Diphenylbenzol." Diplomarbeit Physikalische Chemie, Mainz.
- [Schug 1998] Schug, K. U., King, H. E. j. und Böhmer, R. (1998). "Fragility under pressure: Diamond anvil cell viscometry of ortho-terphenyl." Journal of Chemical Physics **109**(4): 1472-1477.
- [Shumway 1995] Shumway, S. L., Clarke, A. S. und Jónsson, H. (1995). "Molecular dynamics simulations of a pressure-induced glass transition." Journal of Chemical Physics **102**(4): 1796-1805.
- [Sidebottom] Sidebottom, D. L. und Sorenson, C. M. "Ergodicity Breaking in Glass Forming Liquids." .
- [Sieben 1997] Sieben, G. (1997). Dissertation, Universität Mainz.
- [Slichter 1989] Slichter, C. P. (1989). Principles of Magnetic Resonance. Berlin, Springer Verlag.
- [Spiess 1977] Spiess, H. W. (1977). "Rotation von Molekülen und Kernspinrelaxation in kondensierten Phasen." Habilitationsschrift Physikalische Chemie, Mainz.
- [Steffen 1992] Steffen, W., Patkowski, A., Meier, G. und Fischer, E. W. (1992). "Depolarized dynamic light scattering studies of ortho-terphenyl dynamics above T_g ." Journal of Chemical Physics **96**(6): 4171-4179.
- [Stickel 1995] Stickel, F.-J. (1995). "Untersuchungen der Dynamik in niedermolekularen Flüssigkeiten mit Dielektrischer Spektroskopie." Doktorarbeit Physik, Mainz.
- [Stillinger 1994] Stillinger, F. H. und Hodgdon, J. A. (1994). "Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids." Physical Review E **50**(3): 2064-2068.
- [Sturm 1981] Sturm, K. G. (1981). "Thermische Ausdehnung und Glasübergang als Bestimmungsgrößen der Viskosität von Flüssigkeiten." Rheol. Acta **20**(59-63).

- [Sun 1995] Sun, T. und King, H. E. j. (1995). "Pressure-Induced Re-entrant Phase Behaviour in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/Water Systems." Physical Review Letters.
- [Tölle 1994] Tölle, A. (1994). "Probenvorbereitung OTP." private Mitteilung.
- [Tölle 1997] Tölle, A. (1997). "Relaxationen in viskosem Orthoterphenyl - Ein Test der Modenkopplungstheorie mit Hilfe der dynamischen Neutronenstreuung." Doktorarbeit Fachbereich Physik, Dortmund.
- [Tölle 1997] Tölle, A., Schober, H., Wuttke, J., Fujara, F. und Randl, O. (1997). "Incoherent dynamical structure factor of the compressed fragile liquid orthoterphenyl." Physica B **234-236**: 428-430.
- [Turnbull 1958] Turnbull, D. und Cohen, M. H. (1958). "Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass." Journal of Chemical Physics **29**(5): 1049-1054.
- [Turnbull 1961] Turnbull, D. und Cohen, M. H. (1961). "Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition." Journal of Chemical Physics **34**(1): 120-125.
- [Urban 1997] Urban, S. und Würflinger, A. (1997). Dielectric properties of liquid crystals under high pressure. Advances in Chemical Physics. Prigogine, I. und Rice, S. A., John Wiley & Sons, Inc. **XCVIII**: 143-216.
- [Van Wazer 1963] Van Wazer, J. R., Lyons, J. W., Kim, K. Y. und E., C. R. (1963). Viscosity and Flow Measurement. A Laboratory Handbook of Rheology. New York, Interscience Publishers - John Wiley & Sons.
- [Vasquez 1980] Vasquez, A. und Flinn, P. A. (1980). "Mössbauer effect investigation of the dynamics of ferrocene in liquid and glassy o-terphenyl." Journal of Chemical Physics **72**(3): 1958-1961.
- [Voloshin 1995] Voloshin, V. P., Naberukhin, Y. I., Medvedev, N. N. und Jhon, M. S. (1995). "Investigation of free volume percolation under the liquid-glass phase transition." Journal of Chemical Physics **102**(12): 4981.
- [Wedler 1985] Wedler, G. (1985). Lehrbuch der physikalischen Chemie. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft.
- [Williams 1977] Williams, E. und Angell, C. (1977). **81**: 232.
- [Wong 1976] Wong, J. und Angell, C. A. (1976). Glass-Structure by Spectroscopy. New York, Marcel Dekker.
- [Wunder 1981] Wunder, S. L. und Schoen, P. E. (1981). "Pressure measurement at high temperatures in the diamond anvil cell." Journal of Applied Physics **1981**(52): 6.
- [Wuttke 1993] Wuttke, J. (1993). "Dynamische Neutronen- und Lichtstreuung an molekularen Glasbildnern." Physik, Mainz.
- [Yinnon 1981] Yinnon, H. und Uhlmann, D. R. (1981). "A kinetic treatment of glass formation: V. surface and bulk heterogeneous nucleation." Journal of Non-Crystalline Solids **44**: 37-55.
- [Командин 1959] Командин, А. В. und Бонецкая (1959) ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ **23** (3): 566-568