

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
FACHBEREICH PHYSIK

Dielektrische Spektroskopie an Methyl-Tetrahydrofuran in Tristyrol

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines Diplom-Physikers
des Studienganges *Physik*
der Technischen Universität Darmstadt

vorgelegt von Philipp Gutfreund
geboren am 06. Dezember 1982 in Frankfurt a.M.

Betreuer: Prof. Dr. B. Stühn

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
1.1. Motivation	2
1.2. Glasübergang	3
1.3. Dielektrische Spektroskopie	5
1.3.1. Phänomenologische Relaxationsfunktionen	8
1.3.2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität	9
2. Experimenteller Teil	12
2.1. Messapparatur	12
2.2. Probenpräparation	16
3. Dynamik von Glasbildnern	18
3.1. Einfache Glasbildner	18
3.1.1. Typ-A Glasbildner	18
3.1.2. Typ-B Glasbildner	19
3.1.3. Zusammenfassung	23
4. Binäre Glasbildner	25
4.1. Tristyrol	26
4.2. M-THF in Tristyrol	27
4.2.1. Fitstrategie	27
4.2.2. Dielektrische Spektroskopie	29
5. Diskussion	37
6. Zusammenfassung	41
7. Abstract	43
A. Literaturverzeichnis	44
B. Glycerin	48
C. Fluoroanilin in Tristyrol	49
D. Methyl-Tetrahydrofuran in Tristyrol	50

1. Einleitung

1.1. Motivation

Die Kristallisation einer Flüssigkeit beim Abkühlen kann unter anderem durch hohe Abkühlraten verhindert werden, da den Molekülen dann die Zeit fehlt sich zum Kristallgitter zu ordnen. Wenn die unterkühlte Flüssigkeit eine Viskosität von 10^{14} Pa s erreicht spricht man von einem Glas. Bekannte Glasbildner sind z.B. Polymere, die durch ihre Größe schon bei niedrigen Abkühlraten in die Glasphase gebracht werden können. Es sind aber auch niedermolekulare Glasbildner bekannt, wie z.B. Methyl-Tetrahydrofuran (M-THF), die Gegenstand dieser Arbeit sein werden.

Das Interessante bei diesen niedermolekularen Glasbildnern ist die komplexe Dynamik, die trotz des relativ einfachen Aufbaus der Moleküle auftritt. Bei polymeren Glasbildnern, wie z.B. Polyethylenteraphthalat, wurde schon früh bei dielektrischen Messungen neben der Hauptrelaxation auch schnellere sekundäre Relaxationen beobachtet, die aber als Relaxationen der polaren Seitengruppen identifiziert wurden. Johari und Goldstein fanden diese sogenannten β -Prozesse auch bei starren Molekülen und schlossen daraus auf eine intermolekulare Herkunft dieser Dynamik[10]. Seitdem wurden viele niedermolekulare Glasbildner mit zusätzlichen schnellen Dynamiken untersucht. Ein Beispiel ist Glycerin, das im dielektrischen Verlust neben der Hauptrelaxation ein zusätzliches Potenzgesetz bei hohen Frequenzen (Hochfrequenzflügel) aufweist (s. Abbildung 1.1). Ein weiteres Beispiel ist M-THF, das neben dem HF-Flügel noch einen zusätzlichen sekundären Relaxationsprozess aufweist.

Eine Möglichkeit den grundlegenden Unterschied zwischen diesen Glasbildnern zu untersuchen sind binäre Mischungen. Es wurde beobachtet, dass der HF-Flügel bei Picolin als sekundärer Prozess separiert werden konnte, wenn man es in eine langsamere Matrix mischte[1]. Diese Relaxation zeigte ähnliche Eigenschaften, wie der im reinen M-THF und anderen Glasbildnern vorhandene sekundäre Prozess. Damit war gezeigt, dass der HF-Flügel ein versteckter β -Prozess ist und der Unterschied zwischen den verschiedenen Typen von Glasbildnern nur mehr in der Sichtbarkeit dieses Prozesses liegt. Allerdings ist der mikroskopische Ursprung dieser zusätzlichen Prozesse bis heute ungeklärt und ist ein viel diskutiertes Thema bei der Erforschung des Glasübergangs[17]. Die vorliegende Arbeit soll an diese Diskussion anschließen und mit Hilfe binärer Mischungen den Glasbildner M-THF untersuchen, der sowohl einen Hochfrequenzflügel, als auch einen separaten β -Prozess aufweist.

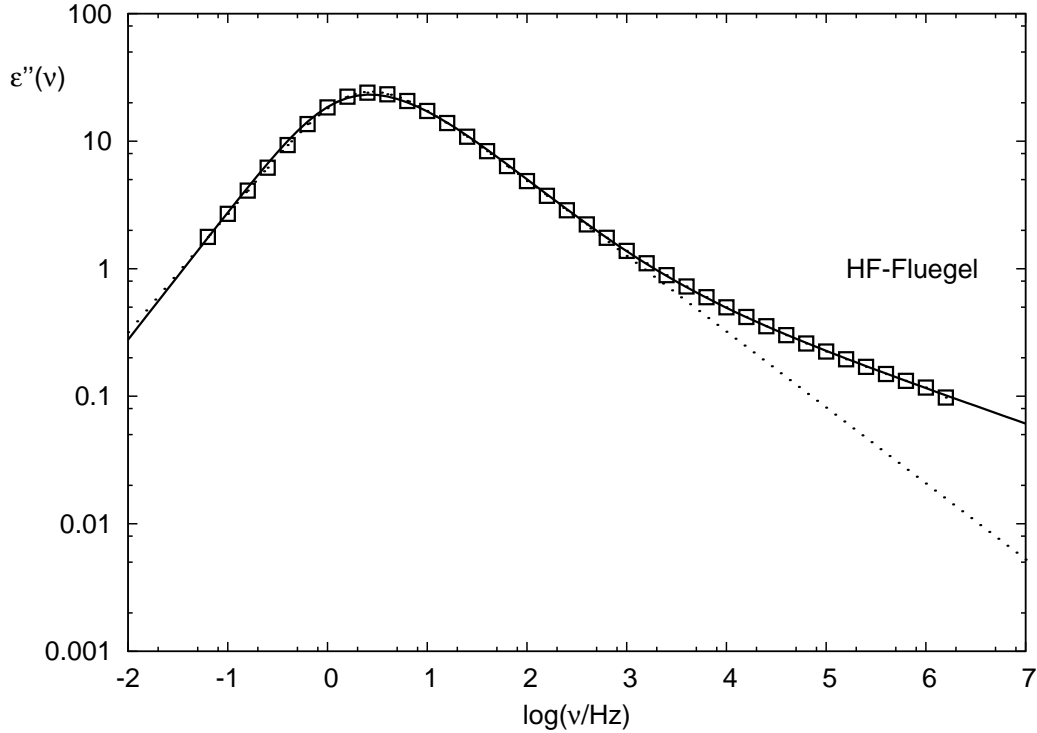


Abbildung 1.1: Dielektrischer Verlust von Glycerin bei 203 K.

1.2. Glasübergang

Wie schon in Abschnitt 1.1 erwähnt befindet sich eine Flüssigkeit in der Glasphase, wenn die Viskosität typische Werte von Festkörpern erreicht. Die molekulare Dynamik überschreitet dabei eine für Experimente typische Zeitskala von 100 s - 1000 s. D.h. die Moleküle haben nicht mehr genug Zeit sich zu einem Kristallgitter zu ordnen und verbleiben in einem Nicht-Gleichgewichts-Zustand. Der Glasübergang ist deshalb kein Phasenübergang im herkömmlichen Sinne, sondern ein kinetisches Phänomen.

Da eine allgemein anerkannte Theorie des Glasübergangs noch fehlt, muss man sich zur Beschreibung der beobachteten Effekte mit phänomenologischen Modellen begnügen. Eine dieser typischen Eigenschaften der Glasbildner ist das nicht-exponentielle zeitliche Abklingen von Störungen. Diese Eigenschaft wird bei dynamischen Messungen beobachtet und wird in Abschnitt 1.3.1 genauer besprochen. Ein weiteres Merkmal von glasbildenden Flüssigkeiten ist das sog. *Super-Arrhenius*-Verhalten der Relaxationszeiten. D.h. die Temperaturabhängigkeit dieser Relaxationszeiten kann im Allgemeinen nicht durch einen einfachen thermisch aktivierten Prozess beschrieben werden (*Arrhenius-Gesetz*):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (1.1)$$

Eine phänomenologische Beschreibung, die bei den meisten Glasbildnern zutrifft ist die

Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion[2, 3, 4]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right). \quad (1.2)$$

Dabei ist T_0 die *Vogel*-Temperatur, bei der die Relaxationszeit divergiert. Diese Eigenschaft zeugt von der experimentellen Herkunft und der fehlenden theoretischen Grundlage dieser Funktion. Trotzdem wurden verschiedene theoretische Modelle erarbeitet, um den Glasübergang zu beschreiben und damit auch die *VFT*-Gleichung zu rechtfertigen[28]. Ein Erklärungsversuch ist das *Entropie-Modell*, bei dem mit abnehmender Temperatur immer größere kooperative Bereiche nötig sind, um den Molekülen verschiedene Konfigurationen zu ermöglichen. T_0 wäre in dem Fall die Temperatur, bei der die Kooperation von allen Molekülen nötig wäre um zu relaxieren. Die *Freie-Volumen-Modelle* gehen dagegen von einem freien Volumen aus, das den Molekülen zum Relaxieren zur Verfügung steht. Es wird mit abnehmender Temperatur kleiner, bis es bei der *Vogeltemperatur* verschwindet. Weitere Modelle können unter dem Schlagwort *Energie-Modelle* zusammengefasst werden, die im wesentlichen darauf beruhen, dass die Energiebarrieren für kooperative Dynamik mit abnehmender Temperatur ansteigen. Der einzige Versuch einer *Ab-initio*-Theorie des Glasübergangs ist die *Moden-Kopplungs Theorie (MCT)*, die entwickelt wurde, um den sog. *cage*-Effekt zu erklären, bei dem ein Molekül in einem Käfig aus den Nachbarmolekülen gefangen ist und ohne kooperative Bewegung nicht entfliehen kann. Wenn die Dichte der Moleküle einen Wert erreicht, bei dem kooperative Bewegung nicht mehr möglich ist, sagt die *MCT* einen Phasenübergang voraus. Die Temperatur bei diesem Phasenübergang wird kritische Temperatur T_c genannt. Im Allgemeinen liegt diese kritische Temperatur aber deutlich über der beobachteten Glasübergangstemperatur. Nur in speziellen Modellen, wie dem *Harte-Kugeln-Modell* fallen T_c und die an Kolloiden gemessenen Glasübergangstemperaturen zusammen[27].

Die Abweichung des Temperaturverhaltens eines Glasbildners von dem *Arrhenius*-Gesetz wird als *Fragilität* m bezeichnet. Sie wird über die Steigung der Relaxationszeit im *Arrheniusplot* bei T_G definiert:

$$m \equiv \left. \frac{d \log \tau}{d(T_G/T)} \right|_{T_G} \quad (1.3)$$

In Abbildung 1.2 ist dieser *Arrheniusplot* für einige Glasbildner gezeigt. Die Fragilität kann sehr unterschiedliche Werte annehmen, sie reicht von $m = 16$ für ein *Arrheniusverhalten*, z.B. bei Quarz, bis zu Werten von über 190 für Polymere[29].

Trotz seiner kinetischen Natur zeigt der Glasübergang auch Eigenschaften eines echten Phasenübergangs zweiter Ordnung. Kalorimetrisch lässt sich der Glasübergang durch einen Sprung in der Wärmekapazität erkennen, der als ein Einfrieren von Freiheitsgraden interpretiert werden kann. Diese Eigenschaft wird bei *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* ausgenutzt, um den Glasübergang zu messen. In Abbildung 1.3 ist eine typische Messung mit einer Glasstufe zu sehen. Dabei ist der Wärmefluss gegenüber der Temperatur aufgetragen.

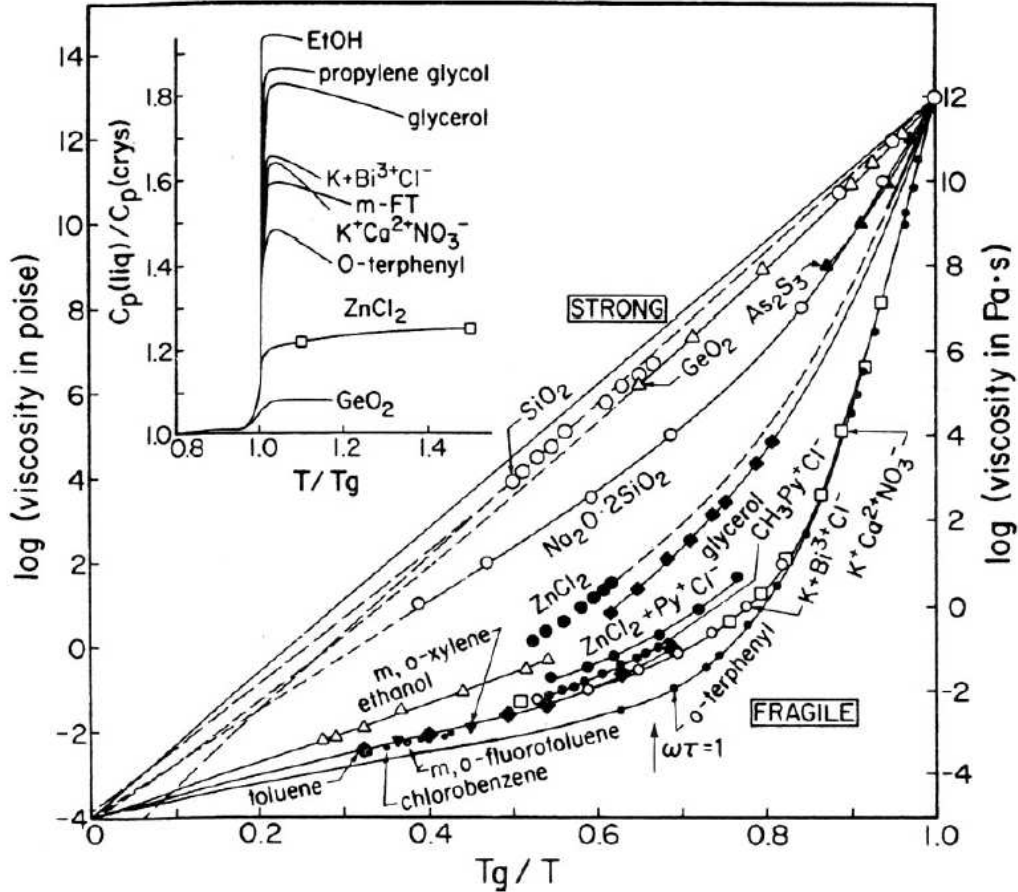


Abbildung 1.2: Arrheniusplot für einige Glasbildner aus [30]

1.3. Dielektrische Spektroskopie

In diesem Abschnitt soll die theoretische Grundlage für die dielektrische Spektroskopie kurz umrissen werden. Eine ausführlichere Einleitung kann Standardlehrbüchern über dielektrische Spektroskopie[15, 34] entnommen werden.

Dielektrische Spektroskopie basiert auf der Tatsache, dass sich elektrische Dipole bei Anlegen eines elektrischen Feldes orientieren. Die sich dadurch zeitlich ändernde Polarisation des Dielektrikums gibt Aufschluss über die molekulare Dynamik des Systems.

In einem linearen Medium ist diese Polarisation \vec{P} mit dem elektrischen Feld \vec{E} über die Suszeptibilität $\hat{\chi}$ verknüpft:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi} \vec{E} \quad (1.4)$$

wobei $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$ die Dielektrizitätszahl im Vakuum ist. Im allgemeinen ist die Suszeptibilität ein Tensor, das elektrische Feld und die Polarisation dementsprechend Vektoren. Im folgenden werden nur isotrope Medien und homogene Felder betrachtet, so dass zur Beschreibung skalare Größen ausreichen.

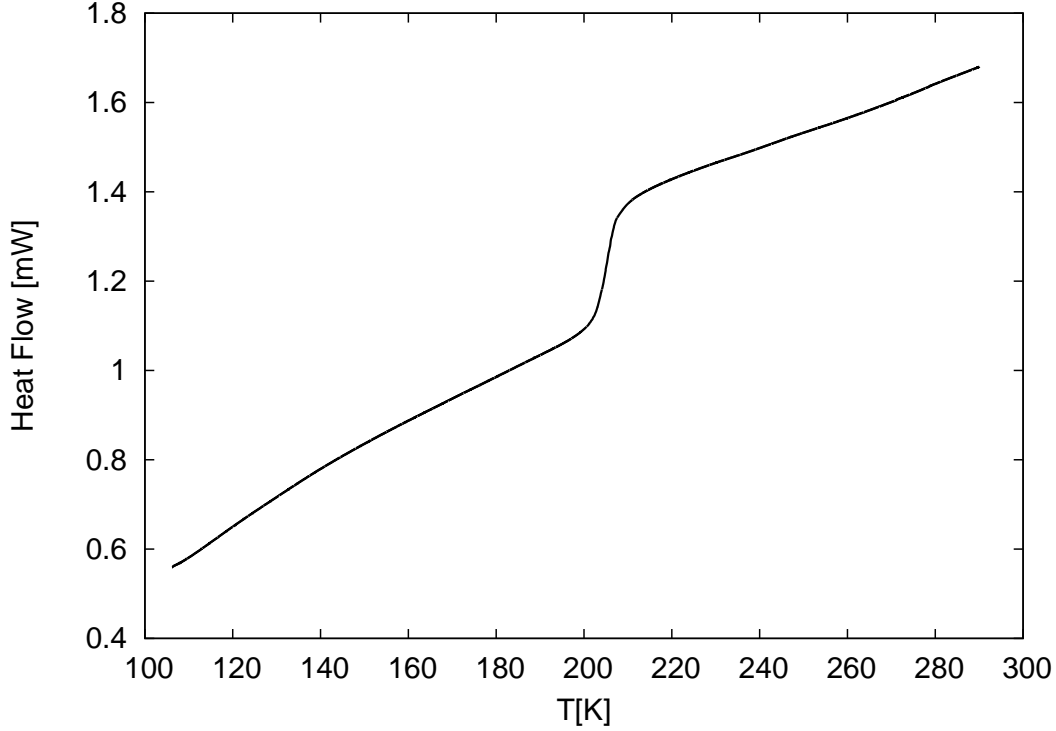


Abbildung 1.3: DSC-Messung an 25% M-THF in Tristyrol.

Die Polarisation des Dielektrikums kann aufgeteilt werden in eine auf der Messzeitskala instantane Polarisation $P_\infty = \varepsilon_0 \chi_\infty E_0$, die z.B. aus der Verschiebung der Elektronen gegenüber den Atomkernen herrührt, und die Orientierungspolarisation $P_{or} = \varepsilon_0 \Delta\chi E_0$ der polaren Moleküle:

$$P = P_{or} + P_\infty = \varepsilon_0 (\Delta\chi + \chi_\infty) E_0 \quad (1.5)$$

χ_∞ und $\Delta\chi$ sind dabei die entsprechenden Suszeptibilitäten.

Die bisherigen Überlegungen galten für den statischen Fall, für die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Polarisation und eines zeitlich variierenden elektrischen Feldes wird eine Antwortfunktion $\varphi(t)$ eingeführt:

$$P_{or}(t) = \varepsilon_0 \Delta\chi \int_{-\infty}^t \varphi(t-t') E(t') dt' \quad (1.6)$$

Zusätzlich ist die Antwortfunktion folgendermaßen normiert:

$$\int_0^\infty \varphi(t) dt = 1 \quad (1.7)$$

so dass mit einem bei $t_0 = 0$ eingeschaltetem elektrischen Feld E_0 im zeitlichen Limes $t \rightarrow \infty$ mit Gleichung 1.6 der statische Grenzfall $P_{or} = \varepsilon_0 \Delta\chi E_0$ eintritt. Bei der instantanen

Polarisation ist der statische Grenzfall immer gegeben, so dass $P_\infty(t) = \varepsilon_0 \chi_\infty E(t)$ gilt. Man erhält also für die Gesamtpolarisation:

$$P(t) = \varepsilon_0 (\Delta\chi \int_{-\infty}^t \varphi(t-t') E(t') dt' + \chi_\infty E(t)) \quad (1.8)$$

Im folgenden wird der Fall eines harmonisch oszillierenden elektrischen Feldes $E^*(\omega, t) = E_0 \exp(i\omega t)$ betrachtet, wie es auch bei dielektrischen Messungen in der Frequenzdomäne der Fall ist. Aus Gleichung 1.8 wird mit der Transformation $\tau = t - t'$:

$$P^*(\omega, t) = \varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t} (\Delta\chi \int_0^\infty \varphi(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau + \chi_\infty) \quad (1.9)$$

Die Suszeptibilitätsterme können zu einer komplexen Gesamtsuszeptibilität zusammengefasst werden:

$$\chi^*(\omega) \equiv \Delta\chi \int_0^\infty \varphi(t) e^{-i\omega t} dt + \chi_\infty. \quad (1.10)$$

Zur weiteren Vereinheitlichung wird die Relaxationsfunktion Φ über die Beziehung

$$\dot{\Phi}(t) = -\varphi(t) \quad (1.11)$$

eingeführt. Diese beschreibt die relative Polarisation, nach Abschalten eines konstanten elektrischen Feldes zum Zeitpunkt $t = 0$. Aufgrund der Normierbarkeit muß diese Funktion für große Zeiten abklingen: $\Phi(t \rightarrow \infty) = 0$, außerdem folgt aus Gleichung 1.7 die Randbedingung $\Phi(0) = 1$. Die einfachste Relaxation, die diese Bedingungen erfüllt, ist ein exponentieller Abfall (*Debye-Relaxation*):

$$\Phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.12)$$

wobei τ die Relaxationszeit ist.

Bei der dielektrischen Spektroskopie ist es üblich statt der Suszeptibilität die Dielektrizitätskonstante anzugeben. Diese wird folgendermaßen eingeführt:

$$\varepsilon^* \equiv \chi^* + 1 \quad (1.13)$$

$$\Delta\varepsilon \equiv \Delta\chi \quad (1.14)$$

$$\varepsilon_\infty = \chi_\infty + 1. \quad (1.15)$$

Damit kann man Gleichung 1.10 umschreiben zu:

$$\varepsilon^* = \Delta\varepsilon (1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) e^{-i\omega t} dt) + \varepsilon_\infty \quad (1.16)$$

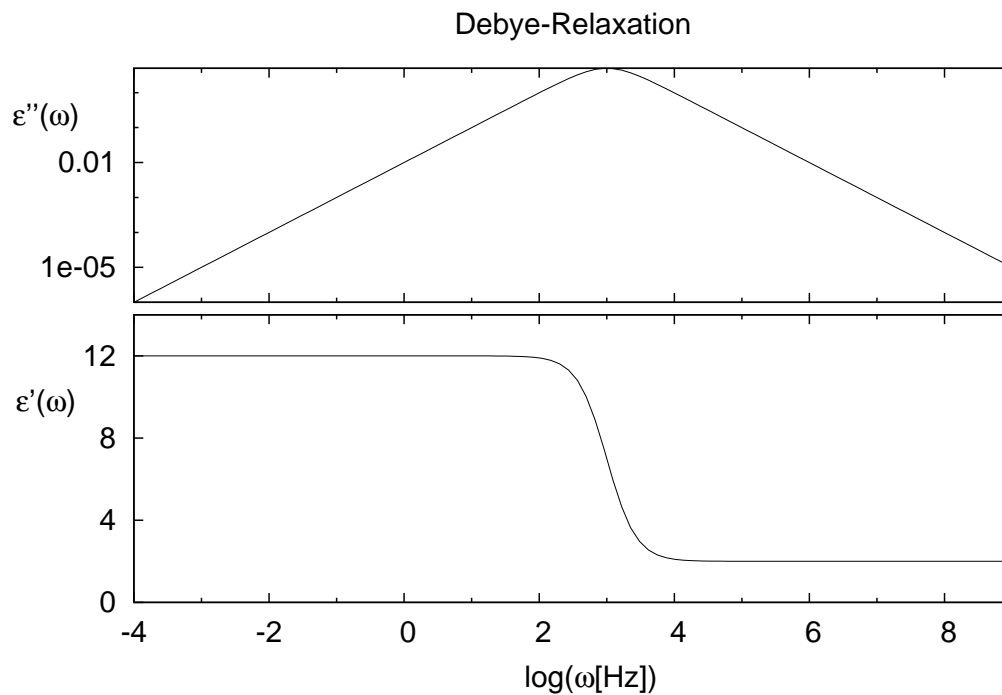


Abbildung 1.4: Real- und Imaginärteil einer *Debye*-Relaxation für $\tau = 10^{-3}$ s.

Nimmt man ein exponentielles Abklingen der Relaxationsfunktion an (Gleichung 1.12) vereinfacht sich die dielektrische Funktion zum *Debye*-Prozess:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}. \quad (1.17)$$

Die Dielektrizitätskonstante wird üblicherweise folgendermaßen in Real- und Imaginärteil zerlegt:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''. \quad (1.18)$$

In Abbildung 1.4 ist eine *Debye*-Relaxation mit typischen Werten gezeigt.

1.3.1. Phänomenologische Relaxationsfunktionen

Wie in Abschnitt 1.2 erläutert zeichnen sich Glasbildner durch nicht-exponentielles Relaxationsverhalten aus. Daher reicht ein *Debye*-Prozess i.A. nicht aus, um gemessene Daten zu beschreiben. Oft wird eine *Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)*-Funktion angenommen um nicht-exponentielle Relaxation zu beschreiben[5, 6]:

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right] \quad (1.19)$$

Im Allgemeinen kann eine beliebige Verteilung $G(\ln \tau)$ von Relaxationszeiten verwendet werden:

$$\Phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\ln \tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau. \quad (1.20)$$

Das Arbeiten mit diesen Relaxationszeitenverteilungen ist allerdings sehr aufwendig, da mitunter numerisch integriert werden muss. Eine weniger rechenintensive Möglichkeit in der Frequenzdomäne befriedigende Resultate zu erzielen sind analytische Funktionen, die im wesentlichen Modifikationen der *Debye*-Relaxation 1.12 sind. Ein Beispiel ist die sog. *Cole-Cole*-Funktion, die eine symmetrische Verbreiterung der dielektrischen Funktion beschreibt [7]:

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (1.21)$$

Der Verbreiterungsparameter α liegt zwischen 0 und 1. Oft beobachtet man nicht nur eine Verbreiterung der Prozesse, sondern eine zusätzliche Asymmetrie der beidseitigen Potenzgesetze. Diese wird durch die Einführung eines zusätzlichen Parameters $0 < \beta \leq 1$ in der *Havriliak-Negami*-Funktion erreicht [8, 9]:

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (1.22)$$

In Abbildung 1.5 sieht man die Unterschiede dieser Prozesse. Es ist nur der Imaginärteil der dielektrischen Funktionen aufgetragen, da in dieser Arbeit nur dieser betrachtet wurde. Bei den *Cole-Cole*- und *Havriliak-Negami*-Funktionen muss beachtet werden, dass sie z.T. physikalischen Grundprinzipien widersprechen. Z.B. ist in beiden Fällen bei einem Verbreiterungsparameter $\alpha < 1$ keine mittlere Relaxationszeit mehr definiert, da das Integral über die Relaxationszeitenverteilung in diesem Fall nicht konvergiert[1].

1.3.2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

Die Orientierungspolarisation kann als Summe über alle mikroskopischen Dipolmomente $\vec{\mu}_i$ in dem Volumen V dargestellt werden:

$$\vec{P}_{or} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle \quad (1.23)$$

Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes \vec{E}_0 und der Negierung aller anderen Wechselwirkungen ist die potentielle Energie eines Dipols durch $W_i = -\vec{E}_0 \vec{\mu}_i = -E_0 \mu_i \cos \theta_i$ gegeben, wobei θ_i der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und der Dipolachse ist. Damit lässt sich für gleiche Dipole mit Hilfe der *Boltzmann*-Statistik ein thermischer Mittelwert berechnen[34]:

$$| \langle \vec{\mu} \rangle | = \mu \langle \cos \theta \rangle = \mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) \quad (1.24)$$

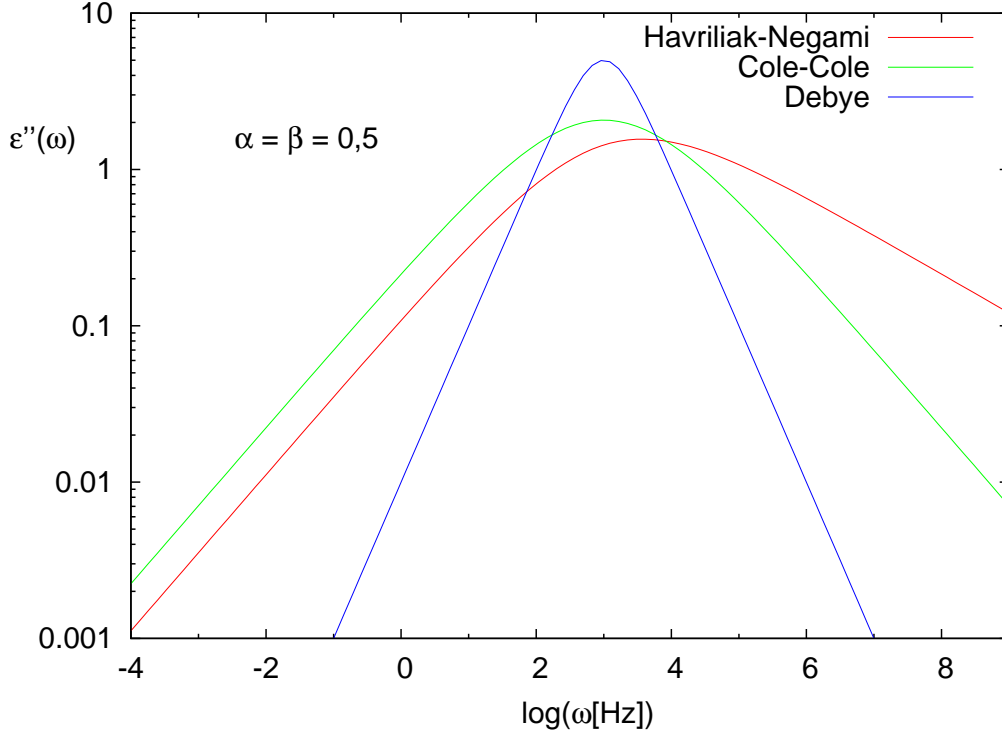


Abbildung 1.5: Imaginärteil der *Debye*-, *Cole-Cole*- und *Havriliak-Negami*-Funktionen.

mit der Abkürzung $x = \frac{\mu E_0}{k_B T}$. Wenn man nun den Kotangens hyperbolicus für kleine x (hohe Temperaturen) nähert: $\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$, erhält man:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu^2 E_0}{2k_B T} \quad (1.25)$$

Einfügen dieses Resultats in Gleichung 1.23 und diese in Gleichung 1.5 ergibt für die Suszeptibilität das *Curie*-Gesetz:

$$\Delta\chi(T) = \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.26)$$

In realen Systemen sieht ein Dipol allerdings nicht das angelegte Feld E_0 , sondern immer ein durch die Nachbardipole beeinflusstes lokales Feld E_{lok} . Dieses kann mit der Lorentz-Gleichung berechnet werden:

$$E_{lok} = \frac{\Delta\chi + \chi_\infty + 3}{3} E_0 \quad (1.27)$$

Ersetzt man das angelegte Feld in Gleichung 1.25 mit dem lokalen Feld ergibt sich mit Gleichung 1.23 und 1.5 (Selbstkonsistenzforderung) das *Curie-Weiss*-Gesetz:

$$\Delta\chi(T) = \frac{(\chi_\infty + 3)T_{CW}}{T - T_{CW}} = \frac{C'}{T - T_{CW}}, \quad \text{mit } T_{CW} = \frac{N\mu^2}{9\varepsilon_0 k_B} \quad (1.28)$$

Zusätzlich kann noch der polarisierende Einfluss eines einzelnen Dipols auf seine Nachbarn berücksichtigt werden[26]. Die Wirkung dieser Korrelation in der Orientierung benachbarter Dipole wird durch den *Kirkwood-Fröhlich* Korrelationsfaktor g_K ausgedrückt. Er kann über die *Kirkwood-Fröhlich*-Formel mit dem orientierenden Teil der Suszeptibilität in Verbindung gebracht werden[15]:

$$\Delta\chi = \frac{C''}{T} g_K(T) \quad (1.29)$$

Experimentell wird beobachtet, dass der *Kirkwood-Fröhlich* Korrelationsfaktor oft wesentlich größer als eins ist und somit eine wichtige Rolle in unterkühlten Flüssigkeiten spielt.

2. Experimenteller Teil

2.1. Messapparatur

In Abbildung 2.1 ist das Grundprinzip einer dielektrischen Messung, wie sie bei dieser Arbeit benutzt wurde gezeigt. An den Platten des Kondensators mit der Probe als Dielektrikum wird eine harmonisch schwingende Spannung angelegt:

$$U^*(\omega, t) = U_{max}e^{i\omega t} \quad (2.1)$$

Der entstehende phasenverschobene Strom

$$I^*(\omega, t) = I_{max}(\omega)e^{i[\omega t + \phi(\omega)]} \quad (2.2)$$

wird phasensensitiv gemessen, wobei hier aufgrund der nichtleitenden Eigenschaften der Proben und der großen Frequenzbreite sehr unterschiedliche Stromstärken (10^{-14} A - 0,1 A) auftreten. Die obere Grenze der Messfrequenz hängt also wesentlich von der Empfindlichkeit dieser Messung ab.

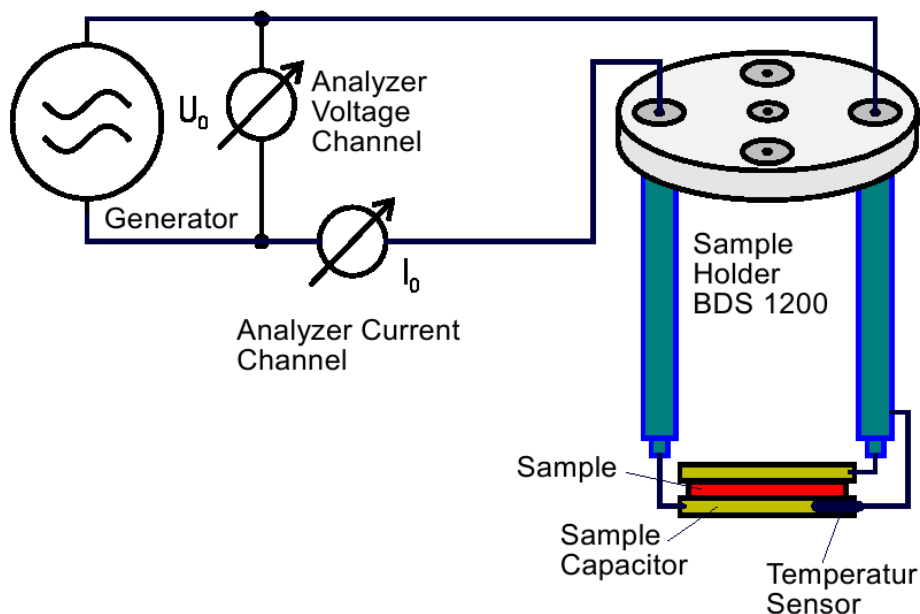


Abbildung 2.1: Prinzip einer dielektrischen Messung aus [37]

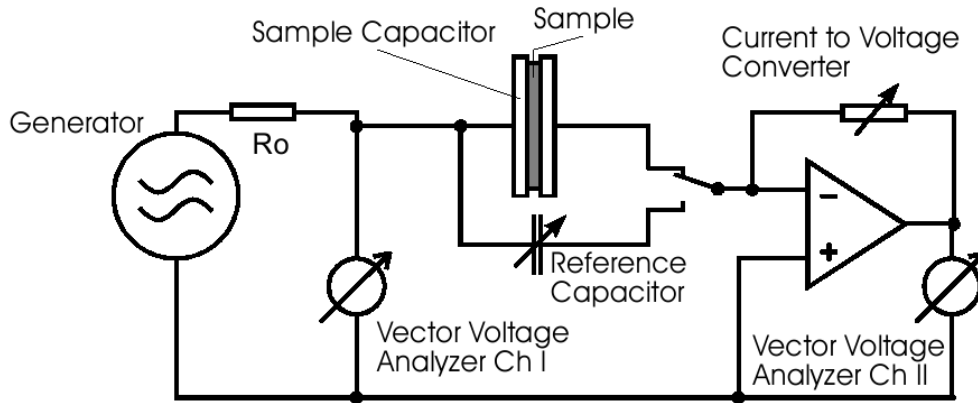


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des *Novocontrol Alpha Analyzers*[37]

Die gesuchte komplexe dielektrische Funktion hängt folgender Maßen mit der gemessenen Impedanz zusammen:

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega, t)}{I^*(\omega, t)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega e^*(\omega)C_0} \quad (2.3)$$

C_0 ist dabei die Leerkapazität des Probenkondensators.

In dem bei dieser Arbeit verwendeten Aufbau der Firma *Novocontrol Technologies* wird der auftretende Strom zuerst in eine Spannung umgewandelt und dann mit einem äquivalenten Kanal, wie die Kondensatorspannung gemessen. Dieser Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Der Widerstand R_0 dient der Absicherung gegen zu große Ströme. Der Strom-Spannungs-Wandler ist dabei so geschaltet, dass zwischen den Eingängen des Operationsverstärkers idealerweise keine Spannung anliegt, so dass die am ersten Kanal gemessene Spannung U_1 der tatsächlichen Kondensatorspannung entspricht. Die beiden Spannungen U_1 und U_2 werden weiter mit einem *Frequenz-Resonanz-Verfahren (FRA)* analysiert. Dabei wird das Eingangssignal mit zwei orthogonalen Funktionen Fouriertransformiert:

$$U'(\omega) = \frac{1}{NT} \int_0^{NT} U(t) \sin(\omega t) dt \quad (2.4)$$

$$U''(\omega) = \frac{1}{NT} \int_0^{NT} U(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.5)$$

T ist dabei die Periodendauer $\frac{2\pi}{\omega}$ und N die Anzahl der Perioden, über die integriert wird. Im Idealfall wird die gemessene Spannung eine phasenverschobene Sinusschwingung sein:

$U(t) = U_0 \sin(\omega t + \phi)$. Diese multipliziert mit $\sin(\omega t)$ ergibt:

$$U(t) \sin(\omega t) = U_0 \sin(\omega t + \phi) \sin(\omega t) = \frac{U_0}{2} [\cos(\phi) - \cos(2\omega + \phi)]. \quad (2.6)$$

Wird jetzt über eine ganze Anzahl an Perioden integriert, mittelt sich der rechte Term in Gleichung 2.4 raus. Dementsprechend mittelt sich der zeitabhängige Teil auch in Gleichung 2.5 raus und man bekommt folgendes Ergebnis:

$$U'(\omega) = \frac{U_0}{2} \cos \phi \quad (2.7)$$

$$U''(\omega) = \frac{U_0}{2} \sin \phi \quad (2.8)$$

Die Phasenverschiebung und die Amplitude kann nun folgendermaßen berechnet werden:

$$U_0(\omega) = 2\sqrt{U'^2 + U''^2} \quad (2.9)$$

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{U''(\omega)}{U'(\omega)}\right) \quad (2.10)$$

In der Realität wird die gemessene Spannung nicht immer eine phasenverschobene Sinusschwingung mit der angelegten Frequenz sein. Vor allem bei sehr schwachen Strömen wird die umgewandelte Spannung mit Störfrequenzen überdeckt sein, die z.T. wesentlich größere Amplituden erreichen können, als das Messsignal selber. In diesem Fall zeigt sich der große Vorteil des *FRA* - Verfahrens. Durch die Fouriertransformation in Gleichung 2.4 und 2.5 werden alle Störfrequenzen rausgemittelt, wenn über eine genügend große Anzahl an Perioden integriert wird. Beiträge liefern nur Schwingungen mit der angelegten Frequenz ω .

Die Impedanzmessungen wurden an einem *Alpha-N High Resolution Analyzer* durchgeführt, dessen Messbereich zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ Hz und $2 \cdot 10^7$ Hz liegt. Allerdings konnten die Messdaten wegen der begrenzten Auflösung nur bis $2 \cdot 10^7$ Hz verwendet werden. Außerdem wurden aufgrund der langen Dauer von Frequenzdomänenmessungen bei tiefen Frequenzen nur bis 10^{-4} Hz gemessen. Als Indikator für das Auflösungsvermögen einer dielektrischen Apparatur wird gewöhnlich der Quotient aus Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion $\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ genommen. In Abb 2.3 ist der Verlauf der Kapazität und der Auflösung bei einer leeren Messzelle aufgetragen. Man erkennt deutlich das starke Ansteigen der Kapazität bei sehr hohen Frequenzen, sowie eine Art Relaxation bei etwa 10^{-1} Hz und Rauschen bei sehr niedrigen Frequenzen, für Messungen in diesem Bereich ist also ein starkes Signal notwendig.

Der Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 2.4 aufgezeichnet.

Da M-THF sehr flüchtig ist, mussten die Probenzellen besonders dicht sein. Durch die Verwendung von Gummidichtungsringen und die feste Verschließung durch große Schrauben konnte die Probe ca. fünf Tage lang ohne messbaren Gewichtsverlust in der Zelle verwendet werden. Durch den Spacer-freien Aufbau der Probenzelle war der Plattenabstand reproduzierbar. Über die gemessene Leerkapazität C_0 von ca. 45 pF konnte der

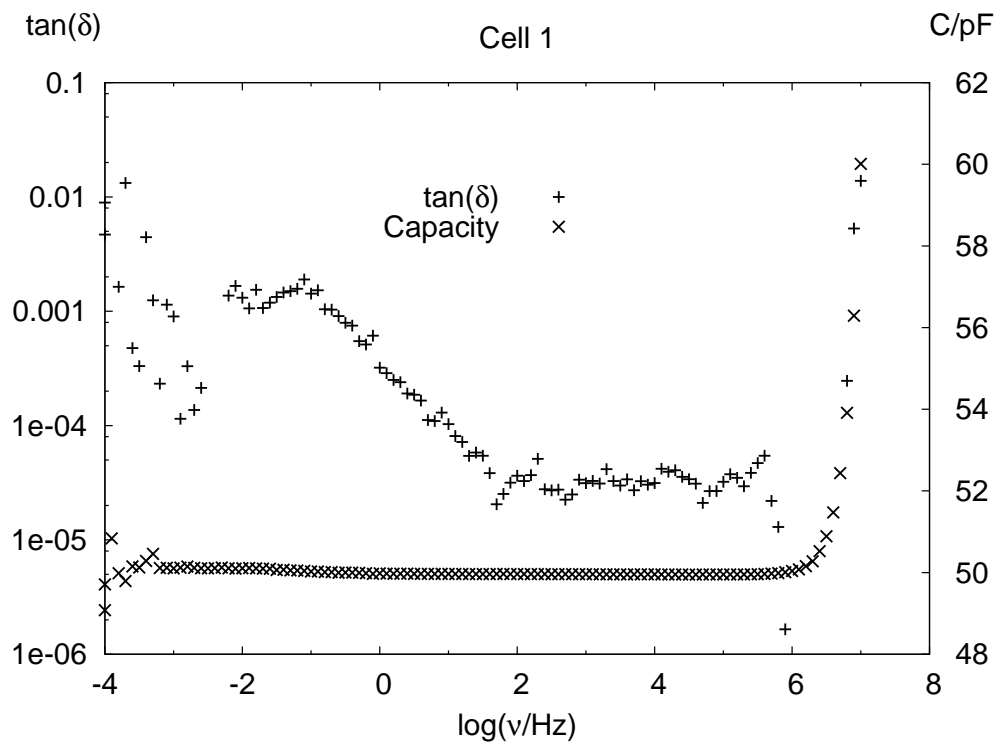


Abbildung 2.3: Leermessung der Messzelle

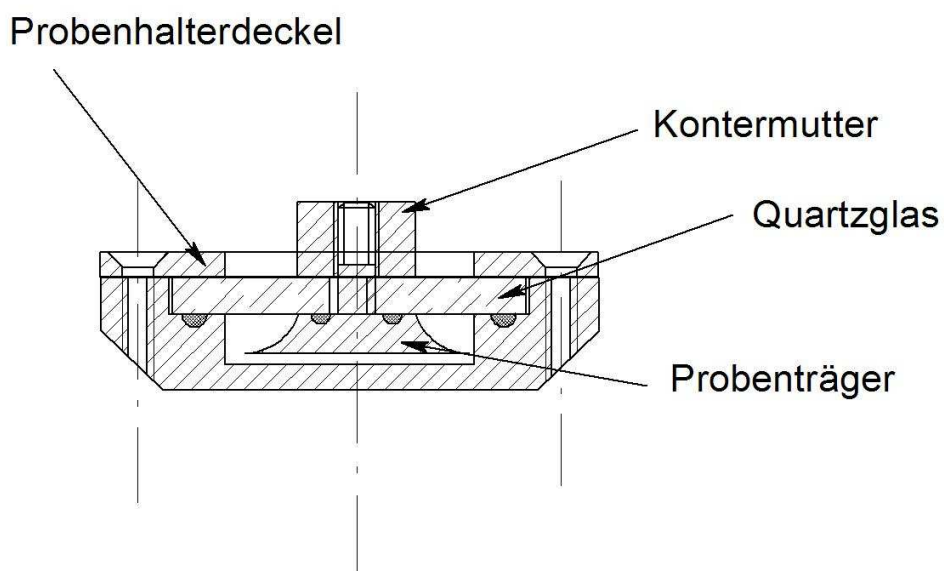


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Probenzelle

Plattenabstand d über $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$ der Messzelle zu ca. 40 μm berechnet werden. Die Fläche der Kondensatorplatten A betrug 201 mm^2 . Bei einer eingeschlossenen Probe mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 2$ wäre die resultierende Kapazität dann mit 100 pF in dem Bereich des *Alpha Analyzers* mit der besten Auflösung.

Für die Temperierung der Probenzelle wurde das *Novocontrol Quatro-Cryosystem* benutzt, das durch einen heizbaren Stickstoffdampfdurchfluss um den Probenhalter die Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,05 K konstant einstellen konnte. Allerdings verhinderte die Benutzung von gasförmigem Stickstoff das Messen bei Temperaturen unter 100 K. Durch das Fluten der Probenkammer mit flüssigem Stickstoff konnte noch eine Messung bei 77 K erreicht werden, allerdings mit einer deutlich schlechteren Auflösung bei tiefen Frequenzen.

2.2. Probenpräparation

Für diese Arbeit wurde ein in allen Konzentrationen mischbares glasbildendes binäres System benötigt, bestehend aus einem niedermolekularem Glasbildner mit einem Sekundärprozess, einem HF-Flügel und einem starken Dipolmoment und einer deutlich langsameren Matrix mit schwachem Dipolmoment.

Als erstes wurde der niedermolekulare Glasbildner Fluoroanilin (FAN) erprobt, der im dielektrischen Spektrum neben einer sehr starken Hauptrelaxation auch einen HF-Flügel und eine deutliche sekundäre Relaxation zeigt. Es wurde versucht FAN in o-Terphenyl (oTP) zu lösen, allerdings kristallisierte die Probe bei FAN-Konzentrationen unter 30% nach kurzer Zeit. Der Versuch FAN in Tristyrol zu lösen schlug ebenfalls fehl, da sich schon bei FAN-Konzentrationen unter 67% ein kristalliner Ausfall¹ bildete. Auch das Lösen in längerkettigem Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1620 g/mol war unbefriedigend, da trotz der sauberen Proben der Firma *Polymer Standard Service (PSS)* die elektrische Leitfähigkeit durch ionische Verschmutzung des Polystyrols zu groß war. Schließlich wurde das endgültige System 2-Methyl-Tetrahydrofuran in Tristyrol ausgewählt, da M-THF als dipolstarker Glasbildner bekannt ist und die Dynamik von reinem M-THF schon untersucht wurde [11]. Das monodisperse Tristyrol konnte in destillierter Form ebenfalls bei *PSS* bezogen werden, wodurch ionische Verunreinigungen minimiert werden konnten.

Aufgrund der oben erwähnten Flüchtigkeit des M-THF musste bei der Präparation der Mischungen und dem Füllen der Messzellen sorgfältig gearbeitet werden. Da das M-THF selbst aus einem mit Laborband versiegelten Schnappdeckelglas schon nach 24 Stunden messbar verdampft, musste das Mischen der Probe unmittelbar vor dem Befüllen der Probenzellen stattfinden. Das richtige Verhältnis von M-THF zu Tristyrol wurde mit Hilfe einer Waage bestimmt, woraufhin möglichst schnell ein Tiegel für die DSC-Messungen und die Probenzelle für die Dielektrik mit der Mischung befüllt und sofort verschlossen wurden. Anschließend wurden die Probenzellen eine kurze Zeit auf der Waage gemessen,

¹Die Ursache dieses Ausfalls konnte nicht festgestellt werden, da weder FAN, noch Tristyrol kristallisieren. Im Polarisationsmikroskop wurde der Ausfall bis über 470 K erhitzt, ohne dass die Kristallite schmolzen (siehe Abbildung C.1).

um sicherzugehen, dass die Zellen dicht verschlossen waren. Ein richtig verschweißter DSC-Tiegel konnte die Probe ca. eine Woche ohne Gewichtsverlust halten. Um Verschmutzung der Probe durch leitende Ionen und Wasser zu vermeiden wurden alle Behältnisse und Probenzellen vorher mit Aceton und mikrogefiltertem deionisiertem Wasser gereinigt und anschließend getrocknet. Durch anschließende Leermessungen wurde die Sauberkeit der Dielektrik-Probenzelle sichergestellt.

3. Dynamik von Glasbildnern

3.1. Einfache Glasbildner

Wie in der Einleitung erwähnt können auch Glasbildner mit einfachem molekularem Aufbau komplexe Dynamiken aufweisen. In [19] wurden universelle Gemeinsamkeiten und wesentliche Unterschiede festgestellt und folglich in zwei Gruppen eingeteilt. Die „Typ-A“ Glasbildner zeichnen sich durch einen Hochfrequenzflügel aus, bei „Typ-B“ Glasbildnern ist ein zusätzlicher sekundärer Prozess zu beobachten. Im folgenden sollen kurz die Merkmale dieser Typen aufgezählt werden.

3.1.1. Typ-A Glasbildner

Als Beispiel für einen „Typ-A“ Glasbildner wurde schon Glycerin erwähnt. In Abbildung 3.1 erkennt man bei hohen Frequenzen ein zusätzliches Potenzgesetz, den besagten Hochfrequenzflügel, der zu tieferen Temperaturen immer deutlicher separiert. Eine weitere universelle Eigenschaft von diesen Glasbildnern ist das Verschwinden des HF-Flügels bei hohen Temperaturen, das in dem vorliegenden Frequenzspektrum nur andeutungsweise zu erkennen ist. Allerdings ist in Abbildung B.1 ein starker Abfall des Parameter σ zu sehen, der den multiplikativen Offset zwischen dem α -Peak und dem Beginn des HF-Flügels beschreibt. D.h. bei diesen Temperaturen fällt die Hauptrelaxation und der HF-Flügel zusammen und letzterer ist nicht mehr zu erkennen.

In Abbildung 3.2 sind einige Fitparameter aufgezeichnet. Die Relaxationszeiten sind im *Arrheniusplot* aufgetragen und können sehr gut durch die *VFT*-Gleichung 1.2 beschrieben werden. Die Relaxationsstärke folgt dem *Curie-Weiss*-Gesetz (1.28).

Bei dem Vergleich vieler „Typ-A“ Glasbildner kann eine verblüffende Ähnlichkeit bei der sog. *Nagel-Skalierung* gezeigt werden. In [18] wurde gezeigt, dass alle untersuchten Glasbildner bei entsprechend skaliertem Auftragung des dielektrischen Verlustes gegen eine reduzierte Frequenz im gesamten Temperaturbereich übereinander liegen. Das betrachtete Frequenzspektrum umfasste dabei auch den Hochfrequenzflügel. Weiter wurde in [1] gezeigt, dass die Parameter σ und der Exponent des HF-Flügels γ verschiedener „Typ-A“ Glasbildner aufeinander fallen, wenn man sie gegenüber der Hauptrelaxationszeit τ_α aufträgt. Auch die Zeitskala, über der der HF-Flügel sichtbar wird lag in allen Fällen bei etwa $\tau_\alpha = 10^{-8}$ s. Zusammenfassend liegt eine universelle Einordnung dieser Glasbildner nahe und der HF-Flügel scheint eine intrinsische Eigenschaft des Glasübergangs zu sein.

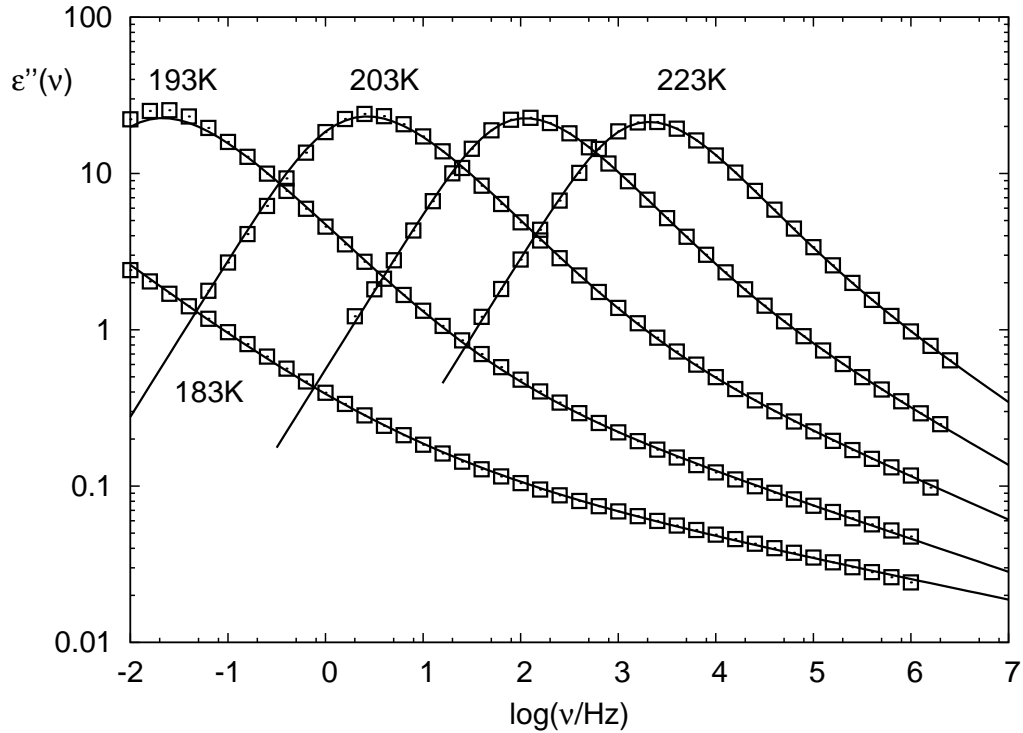


Abbildung 3.1: Dielektrische Daten von Glycerin. Die Fehler waren bei dieser Messung kleiner als die Symbole. Die durchgezogenen Linien im Bild sind Fits, die mit einer generalisierten Γ -Verteilung von Relaxationszeiten berechnet wurden.

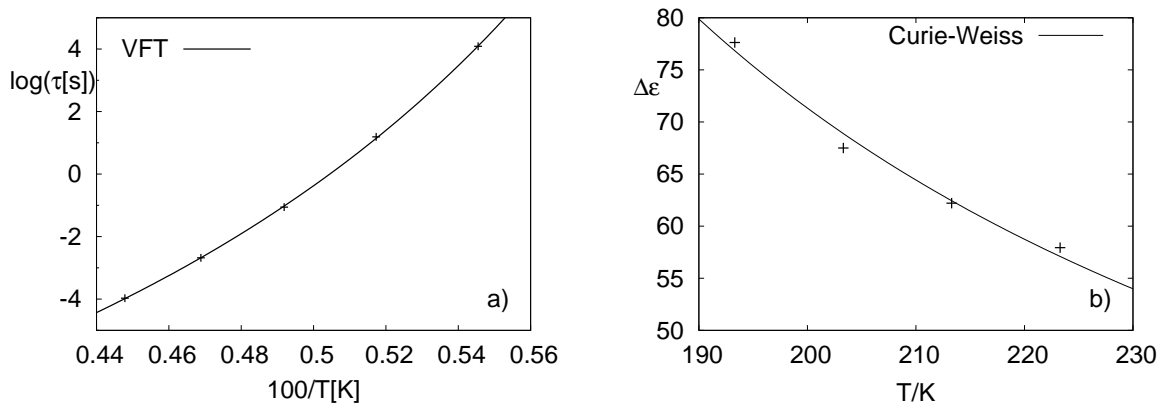


Abbildung 3.2: a) Relaxationszeiten des Glycerin, die durchgezogene Linie entspricht einem VFT-Verhalten. b) Relaxationsstärke von Glycerin.

3.1.2. Typ-B Glasbildner

Als Glasbildner mit einem separaten zweiten Relaxationsprozess soll hier M-THF vorgestellt werden. Die Daten stammen alle aus der Arbeit von Qi et al.[11]. Zur Überprüfung wurde reines M-THF bei einer Temperatur von 98 K dielektrisch vermessen und zeigt ein identisches Resultat.

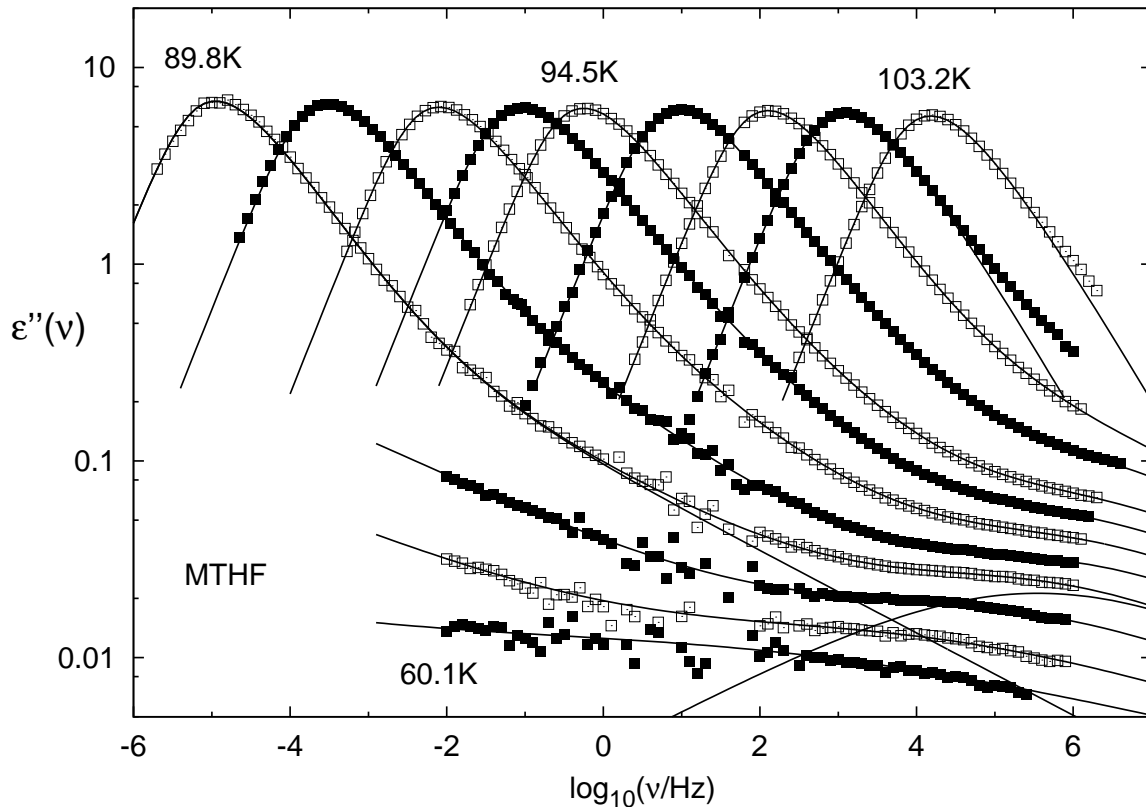


Abbildung 3.4: Dielektrischer Verlust von M-THF, aus Qi et al., J. Chem. Phys., 2003

Trotz des einfachen molekularen Aufbaus (siehe Abb.3.3) ist in den Daten aus [11] in Abbildung 3.4, neben einem HF-Flügel bei Temperaturen unter 94K, ein sekundärer Prozess zu sehen.

Die Relaxationszeiten der beiden Prozesse sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Hauptrelaxationszeiten folgen, wie bei „Typ-A“ Glasbildnern, einem *Vogel-Fulcher*-Verhalten. Der β -Prozess hingegen ist thermisch aktiviert, d.h. die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit lässt sich mit Gleichung 1.1 beschreiben.

In Abbildung 3.6 sind weitere Parameter der beiden Prozesse aufgetragen. Im ersten Bild erkennt man ein deutliches Ansteigen der Relaxationsstärke des Sekundärprozesses ab der Glasübergangstemperatur von 91 K, wobei gleichzeitig die Hauptrelaxation schwächer wird. In der zweiten Abbildung ist die Relaxationsbreite des β -Prozesses aufgetragen. Man erkennt ein exponentielles Ansteigen des Parameters zu höheren Temperaturen, d.h. die Breite des Prozesses nimmt ab. Das ist im Einklang mit den Vorstellungen eines energetisch aktivierten Prozesses. In Abbildung 3.7 sind zwei *Arrheniuslinien* mit verschiedenen Aktivierungsenergien gezeichnet, um eine Verteilung von Aktivierungsenergien anzudeuten.

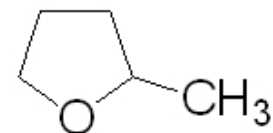


Abbildung 3.3: Methyl-Tetrahydrofuran.

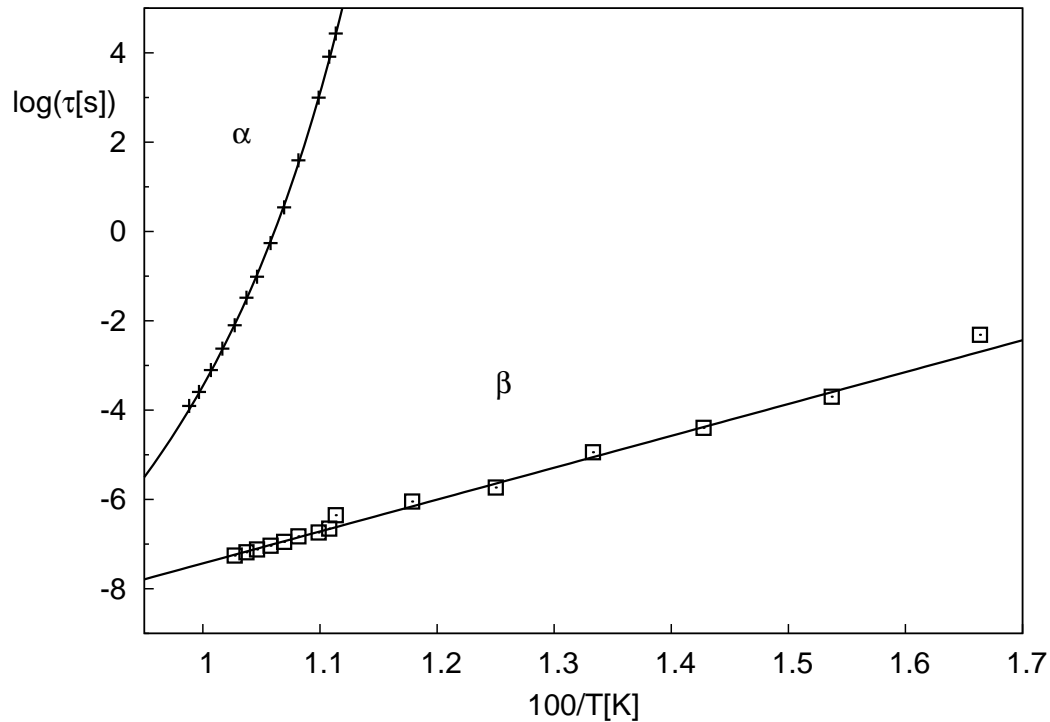


Abbildung 3.5: Relaxationszeiten der beiden Prozesse von M-THF. An den α -Prozess ist ein *VFT*-Verhalten gefittet, an den β -Prozess ein *Arrhenius*-Gesetz.

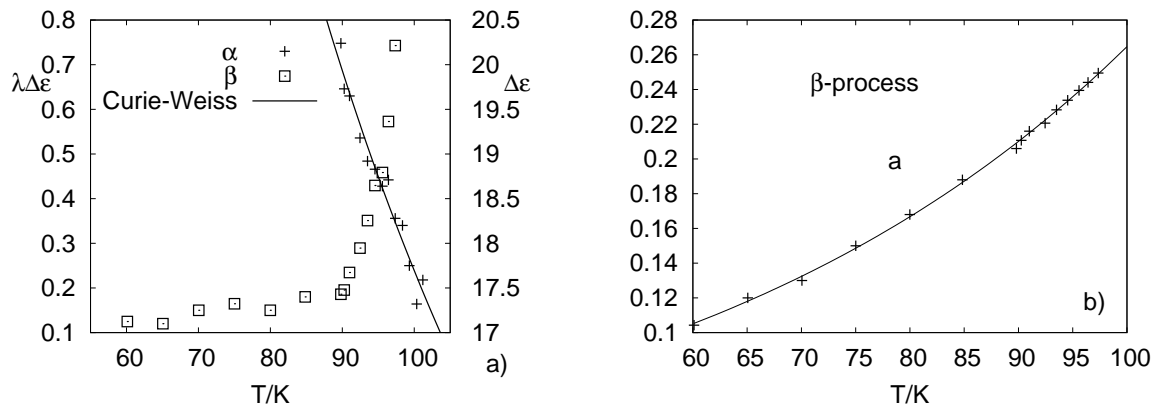


Abbildung 3.6: a) Relaxationsstärken der beiden Prozesse des M-THF. b) Der Parameter *a* beschreibt die Breite der Relaxation. Ein kleinerer Wert bedeutet dabei eine breitere Relaxationszeitenverteilung.

Bei tieferen Temperaturen wird der Unterschied der Relaxationszeiten größer, d.h. die Breite der Relaxation nimmt zu. Diese bei M-THF beobachteten Eigenschaften treffen bei einer großen Anzahl an molekularen Glasbildnern zu, die als „Typ-B“ Glasbildner zusammengefasst werden. Der dabei beobachtete β -Prozess wird als *Johari-Goldstein- β -Prozess* bezeichnet. Hier nochmal die typischen Eigenschaften dieses Prozesses[12]:

- Die Relaxationszeiten folgen dem *Arrhenius*-Gesetz.

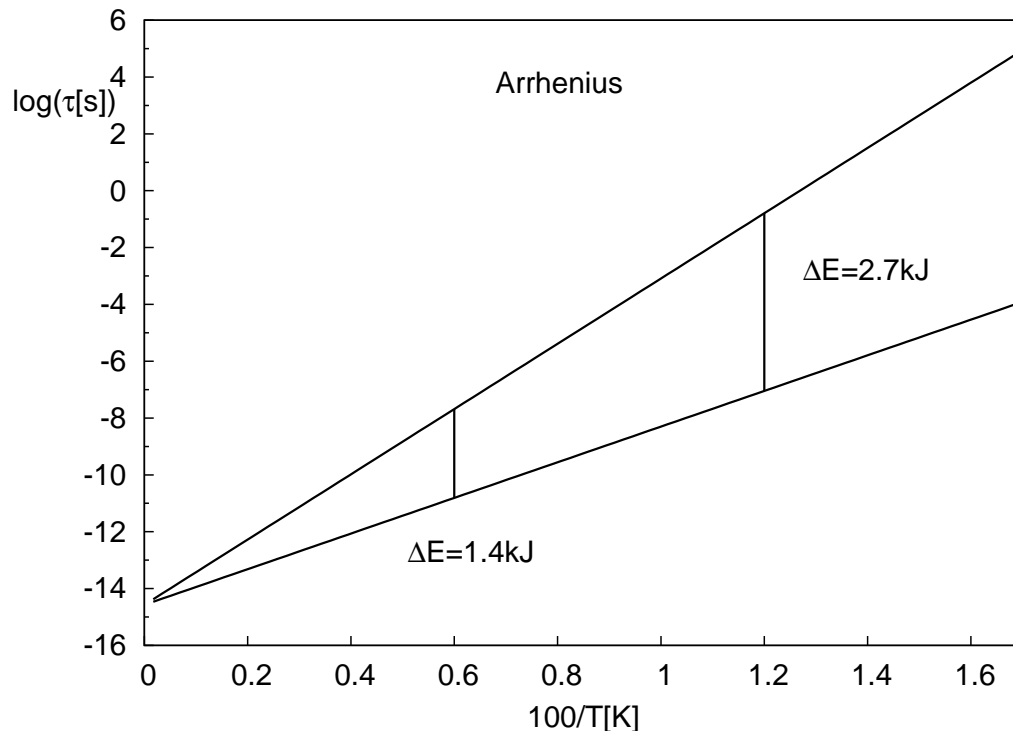


Abbildung 3.7: Arrheniusplot von zwei energetisch aktivierten Prozessen mit verschiedenen Aktivierungsenergien. Bei niedrigeren Temperaturen driften die Relaxationszeiten weiter auseinander.

- Die Aktivierungsenergie verhält sich proportional zur Glasübergangstemperatur.
- Die Zeitkonstante τ_0 des Arrhenius-Gesetzes liegt bei allen Glasbildnern bei etwa 10^{-14} s.
- Unter T_G zeigt die Relaxationsstärke nur ein schwaches Ansteigen, über T_G wird der Prozess auf Kosten der Hauptrelaxation deutlich stärker.
- Breitere Relaxationszeitenverteilung als bei α -Prozess, die zu tieferen Temperaturen zunimmt.

Die Universalität des β -Prozesses unterstreicht die Interpretation von Johari und Goldstein, dass dieser Prozess eine fundamentale Eigenschaft des Glasübergangs ist und nicht ein zufälliges Phänomen der betrachteten Substanzen[10]. Auch Ngai konnte bei der systematischen Untersuchung vieler „Typ-B“ Glasbildner zeigen, dass zwischen der Hauptrelaxation und dem β -Prozess eine universelle Korrelation besteht[31].

Der molekulare Ursprung dieses Sekundärprozesses ist bis heute ungeklärt. Z.Zt. gibt es zwei vorherrschende Theorien über die Ursache dieser Dynamik[12, 17]:

a) Die erste Interpretation des Johari-Goldstein β -Prozesses wurde in [10] veröffentlicht, in der Moleküle in beweglichen Bereichen mit geringerer Dichte in einer sonst eingefrorenen Matrix, sog. *Islands of mobility*, isotrope Reorientierungen vollführen und somit eine zusätzliche Relaxation hervorrufen. Dafür sprechen die breiten Verteilungen dieser

Prozesse, die die Heterogenität der *Islands of mobility* wiedergeben. Auch das *Arrheniusverhalten* der Relaxationszeiten könnte auf eingeschränkte Geometrien dieser Bereiche hinweisen, dieser Effekt wurde schon bei der Untersuchung von Mikroemulsionen beobachtet, bei der sich ein Glasbildner in der eingeschränkten Umgebung eines Tröpfchens befand[20]. Die deutliche Änderung der Parameter dieses Prozesses bei Überschreitung der Glasübergangstemperatur würde ebenfalls durch die Mobilisierung der Matrix und dem damit verbundenen Freiwerden der „Inseln“ erklärt werden. Zusätzlich untersucht wurde in der Arbeit von Johari der Einfluss der thermischen Vergangenheit der Systeme auf den β -Prozess, sog. *Aging*-Experimente. Das Ergebnis war eine Abnahme der Relaxationsstärke mit kleineren Kühlraten, was wiederum durch die strukturelle Relaxation in den betrachteten Bereichen erklärt wurde. Es gibt auch neuere Ergebnisse, die diese Theorie untermauern, wie z.B. die Beobachtung von Sekundärprozessen in atomaren Glasbildnern[24] und theoretische Überlegungen über die Entropieabnahme[17] bei fallenden Temperaturen, die beide mit der Annahme von *Islands of mobility* einhergehen. Die Beobachtung von gleichzeitigen Flüssigkeits- und Festkörper-NMR-Spektren in binären Glasbildnern weit unter T_G der Mischung[22, 13] spricht auch für die Gegenwart von flüssigen „Inseln“.

b) Eine andere Theorie wurde von Williams und Watts vorgeschlagen[21], bei der schnelle Rotationen um kleine Winkel aller Moleküle, im Gegensatz zur isotropen Rotation bei der Hauptrelaxation, Grund für die Sekundärrelaxation sind. Gegründet wurde diese Annahme auf der Beschreibung der Haupt- und Sekundärrelaxation durch eine addierte Korrelationsfunktion

$$\Phi(t) = \Phi_\alpha(t)((1 - \lambda(T)) + \lambda(T)\Phi_\beta(t)) \quad (3.1)$$

, bei der ein Teil $(1 - \lambda)$ der Korrelationen über die β -Relaxationsfunktion $\Phi_\beta(t)$ zerfallen und alle übrigen durch den α -Prozess. Mit diesem Ansatz lassen sich erfolgreich Korrelationsspektren von „Typ-B“ Glasbildnern über eine große Zeitskala beschreiben. Auch zu dieser Theorie gibt es aktuelle Messungen, wie z.B. NMR-Daten von binären Glasbildnern, die zeigen, dass beim β -Prozess keine isotrope Reorientierung, sondern eine Rotation um kleine Winkel stattfindet[1].

3.1.3. Zusammenfassung

Aus den beobachteten Systemen kann man schließen, dass sowohl der Hochfrequenzflügel, als auch der *Johari-Goldstein* β -Prozess universelle Eigenschaften zeigen und somit zurecht als intrinsische Eigenschaft des Glasübergangs vermutet werden. Da diese Eigenschaft beide Phänomene gleichermaßen auszeichnet liegt die Frage nahe, ob nicht der HF-Flügel die Hochfrequenzflanke eines versteckten *JG*- β -Prozesses ist und der Unterschied zwischen „Typ-A“ und „Typ-B“ Glasbildnern nur die Zeitskalen- oder Relaxationsstärkendifferenz zwischen der Haupt- und Sekundärrelaxation ist. Schon Olsen erkannte bei der genauen Untersuchung des β -Prozesses in Sorbitol die Möglichkeit eines unter dem α -Peak versteckten Sekundärprozesses[32] bei anderen Glasbildnern. Dieser Möglichkeit nachgehend wurden in den letzten Jahren einige Versuche unternommen,

den HF-Flügel verschiedener „Typ-A“ Glasbildner als sekundären Prozess zu identifizieren. Erfolgreich waren dabei *Aging*-Experimente an Glycerin und Propylenkarbonat [23], bei denen die untersuchten Substanzen für längere Zeit knapp unter T_G temperiert wurden, um ein thermisches Gleichgewicht zu garantieren. Dabei wurde beobachtet, dass der HF-Flügel deutlicher herausstach und schließlich als Schulter zu erkennen war. Paluch beobachtete bei Sorbitol, dass man mit hohem Druck die Hauptrelaxation verlangsamen und somit von einer versteckten druckinvarianten β -Relaxation trennen konnte[33]. Anhand einer Reihe von Polyalkoholen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass mit zunehmenden Molekulargewicht der bei Glycerin vorhandene HF-Flügel separierte und schließlich bei Sorbitol als eigener β -Prozess zu erkennen war[1]. In der gleichen Arbeit wurde auch in binären Mischungen gezeigt, dass „Typ-A“ Glasbildner in der Mischung mit einer langsameren Substanz einen Sekundärprozess zeigen können. Picolin wurde auf diese Weise mit verschiedenen Oligostyrolen und oTP gemischt und wies statt dem HF-Flügel zu niedrigeren Konzentrationen einen immer deutlicheren β -Prozess auf, der in allen Kriterien einem $JG - \beta$ -Prozess entsprach. Daraus wurde geschlossen, dass den Unterschied zwischen „Typ-A“ und „Typ-B“ Glasbildnern lediglich der Vorfaktor des *Arrhenius*-Gestztes τ_0 ausmacht. Gegen diese Folgerung sprechen Glasbildner die sowohl den HF-Flügel, als auch einen *Johari - Goldstein* β -Prozess aufweisen, wie z.B. M-THF. Die Idee der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, diesen Glasbildner mit Hilfe eines binären Systems zu untersuchen und eventuell die Identität dieses HF-Flügels zu klären.

4. Binäre Glasbildner

Um die Dynamik von niedermolekularen Glasbildnern weiter zu untersuchen werden diese in eine langsamere Matrix gemischt, um die Zeitskala der beobachteten Dynamiken zu strecken. Man kann somit konzentrationsabhängig die Dynamik untersuchen und beim Übergang zur reinen Substanz eventuell separierte Prozesse zuordnen.

Generell beobachtet man in binären Systemen eine deutliche Verschmierung der Dynamiken. In DSC-Messungen sieht man z.B. eine Verbreiterung der Glasstufe, die u.U. zu Problemen bei der Bestimmung der genauen Glasübergangstemperatur führen kann. In Abbildung 4.1 sind DSC Ergebnisse für reines FAN und eine Mischung mit oTP gezeigt. Bei binären Systemen einigt man sich deswegen oft auf die Temperatur bei der Schulter der Glasstufe als Glasübergangstemperatur, da diese mit dem Einfrieren der Freiheitsgrade des größeren Moleküls zusammenhängt, welches sich eher wie in einkomponentigen Systemen verhält[25]. Sie wird wie in der Abbildung zu sehen bestimmt. Diese Heterogenität wird auch in der dielektrischen Spektroskopie beobachtet, da die Relaxationszeitenverteilungen der Hauptrelaxation deutlich zunehmen[1]. Auch die schon erwähnten Zweiphasenspektren in *NMR*-Messungen an binären Glasbildnern zeugen von sehr heterogenen Dynamiken.

Das Interesse an binären Glasbildnern zog auch theoretische Arbeiten nach sich, wie die Arbeit von Bosse und Kaneko[14], die die Existenz von gleichzeitigen Glas- und Flüssigkeitsphasen in binären Systemen vorhersagten. Dabei wurde mit Hilfe der *Modenkopplungs-Theorie* am „Harte Kugel“-Modell bei einem bestimmten Größenunterschied der beiden Komponenten ein zweiter kritischer Übergang der leichteren Komponente

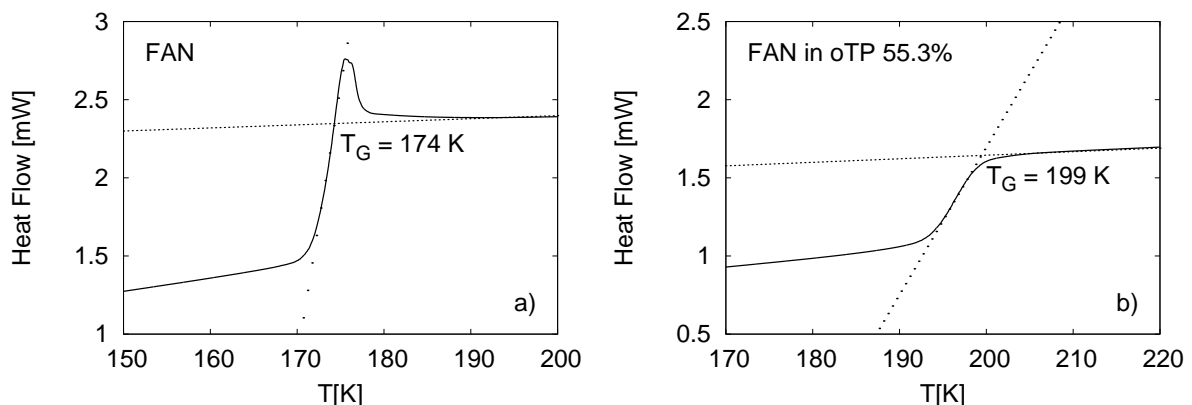


Abbildung 4.1: DSC Messungen an FAN in oTP. a) reines FAN, b) 55,4% FAN. Neben der unterschiedlichen Glasübergangstemperatur erkennt man eine Verbreiterung der Glasstufe von $\Delta T_G = 2,11$ K zwischen Schulter und Fuß der Glasstufe bei reinem FAN zu 5,42 K bei der Mischung.

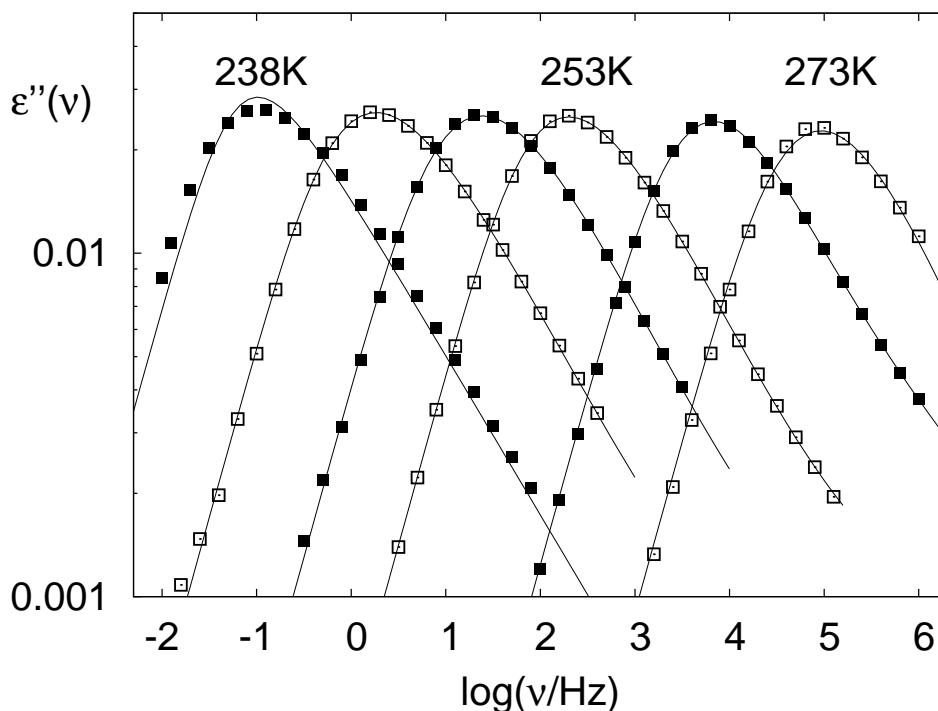


Abbildung 4.3: Dielektrische Daten von Tristyrol. Die Hauptrelaxation ist deutlich zu sehen. Ansonsten sind keine weiteren Dynamiken zu erkennen. Der Fehler war kleiner, als die Symbole.

berechnet. Die Berechnungen wurden bei einem Größenunterschied der beiden Kugeln um den Faktor fünf und einer 90%igen Konzentration der kleinen Kugeln durchgeführt. Wie in Abschnitt 1.2 erwähnt kann bei dem Modell der „Harten Kugeln“ der kritische Übergang mit dem Glasübergang gleichgesetzt werden.

4.1. Tristyrol

Das bei der Firma *PSS* beschaffte monodisperse Tristyrol (TS) ist mit einem Butylrest und einem Wasserstoff abgeschlossen (Abb. 4.2).

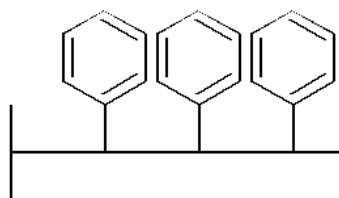


Abbildung 4.2: Tristyrol
 $C_{28}H_{34}$

Der Vorteil liegt in der besonderen Sauberkeit der Probe, wodurch die elektrische Leitfähigkeit durch ionische Verschmutzung gering gehalten wird. Dadurch konnten trotz des geringen Dipolmoments gute dielektrische Daten aufgenommen werden, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Der dielektrische Verlust erreicht dabei Werte um die 0.03, das M-THF ist, wie in Abb. 3.4 zu sehen, mit Werten bei etwa 4 über zwei Größenordnungen stärker, wodurch man bei der Mischung keinen dielektrischen Beitrag des Tristyrol erwart-

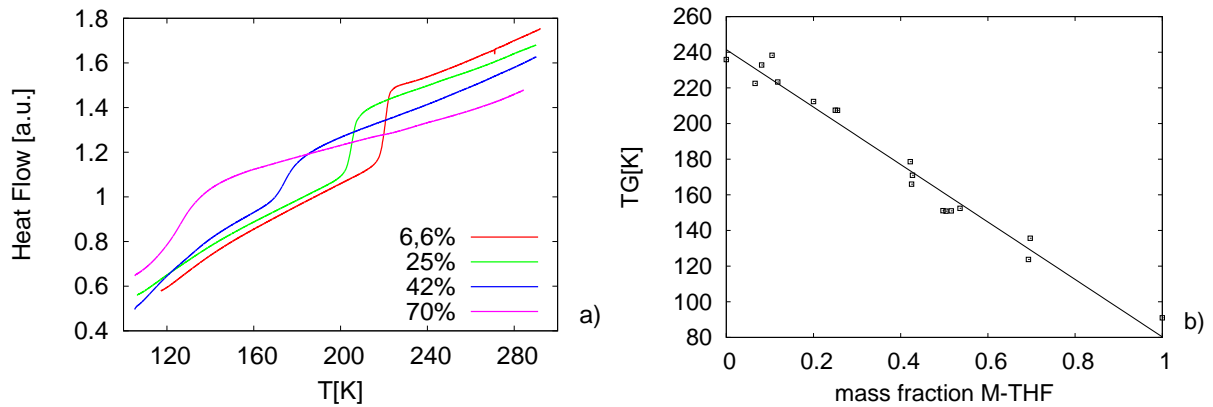


Abbildung 4.4: a) DSC-Ergebnisse der Mischungen von M-THF in TS. b) Die damit bestimmten Glasübergangstemperaturen bei einer Abkühlrate von 10 K/min. Die Verteilung gibt den Fehler wieder, der beim Mischen entsteht.

tet.

Die Glasübergangstemperatur des Tristyrol liegt bei 236 K, d.h. zwischen diesem und M-THF liegt ein T_G -Kontrast von über 144 K vor, was eine große Streckung der M-THF-Dynamiken verursacht.

4.2. M-THF in Tristyrol

Da Tetrahydrofuran (THF) als sehr gutes Lösungsmittel für Polystyrol gilt war auch von M-THF eine hervorragende Mischbarkeit der beiden Substanzen im ganzen Konzentrationsbereich zu erwarten. In der Tat sieht man in den DSC-Messungen in Abbildung 4.4 bei allen Konzentrationen im gemessenen Temperaturbereich nur *eine* Glasstufe und keine Anzeichen von Kristallisation. Auch langsame Abkühlraten von 5 K/min, die etwa den Abkühlraten des Kryosystems der Dielektrik entsprechen, brachten die gleichen Ergebnisse. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen verhalten sich linear zu der Konzentration, was ebenfalls gegen eine Phasenseparation spricht. In Abbildung 4.5 sind die Breiten der Glasstufen gegenüber der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Mischung aufgetragen. Man erkennt ein deutliches Verbreitern zu niedrigen Konzentrationen, was von einer großen Heterogenität zeugt.

4.2.1. Fitstrategie

Wie in Abschnitt 3.1.2 angesprochen legt man sich durch die Wahl der Fitfunktion schon auf eine favorisierte Erklärungstheorie der Sekundärdynamiken fest. Bei dem Ansatz von Williams und Watts (Gleichung 3.1) fundiert der β -Prozess auf Kleinwinkelrotationen aller Moleküle, wohingegen bei addierten *Cole-Cole*-Relaxationen (s. Gleichung 1.21) o.Ä. der Ursprung für die Relaxationen in unabhängigen Subensembles zu finden ist. D.h. es sind unterschiedliche Moleküle, die zu den verschiedenen Relaxationen beitragen, wie es bei den *Islands of mobility* der Fall wäre. Nur bei sehr unterschiedlichen Zeitskalen der

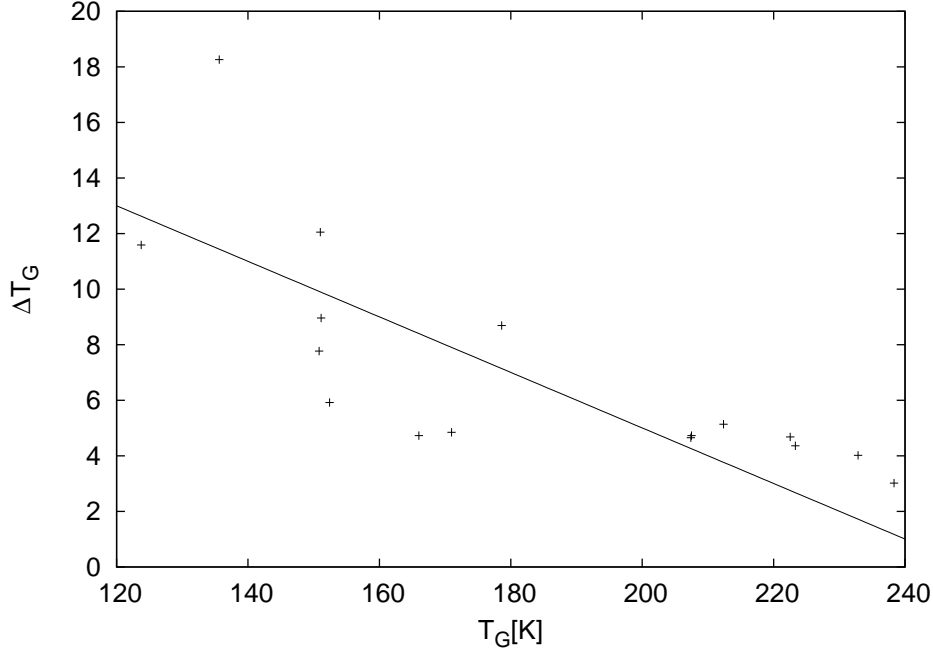


Abbildung 4.5: Breiten der *DSC*-Glasstufen gegenüber der Glasübergangstemperatur T_G der jeweiligen Mischung.

Prozesse werden die beiden Ansätze äquivalent.

In dieser Arbeit wurden zur Beschreibung des dielektrischen Verlustes der negative Imaginärteil addierter *Cole-Cole*-Relaxationen benutzt. Allerdings nicht, weil der Ursprung der Sekundärprozesse in Joharis *Islands of mobility* vermutet wurde, sondern weil die Implementierung des *Williams-Watts*-Ansatzes zu aufwendig war. Auf jeden Fall konnten mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielt werden. Im folgenden sind alle Fits mit dieser Methode erzielt, wobei für den α -Peak bei Konzentrationen unter 70% M-THF wegen der Asymmetrie eine Havriliak-Negami-Funktion (1.22) verwendet wurde.

Durch die in Abschnitt 1.3.1 angesprochene nicht definierte mittlere Relaxationszeit bei den *Cole-Cole*- und *Havriliak-Negami*-Funktionen wurde hier auf die Zeitkonstanten τ_{CC} bzw. τ_{HN} zurückgegriffen. Bei der *Cole-Cole*-Funktion hängt diese direkt mit der Frequenz des Peakmaximums ν_m zusammen: $\tau_{CC} = \frac{1}{2\pi\nu_m}$. Bei den *Havriliak-Negami*-Fits ist die Relaxationszeitkonstante τ_{HN} über die Parameter α und β mit der Frequenz des Maximums verknüpft[15]:

$$2\pi\nu_m = \frac{1}{\tau_{HN}} \left(\sin \frac{\beta\pi}{2+2\gamma} \right)^{1/\beta} \left(\sin \frac{\beta\gamma\pi}{2+2\gamma} \right)^{-1/\beta} \quad (4.1)$$

Der Zeitparameter weicht also bei sehr asymmetrischen oder breiten Prozessen ($\alpha, \beta \neq 1$), wie sie bei β -Relaxationen vorkommen von der zugehörigen Frequenz des maximalen dielektrischen Verlustes deutlich ab. Deswegen können die Zeitkonstanten eines breiten HN-Prozesses nicht mit denen eines schmalen verglichen werden. Allerdings entsprachen die resultierenden Relaxationszeiten der α -Prozesse dem erwarteten *VFT*-Verhalten sehr

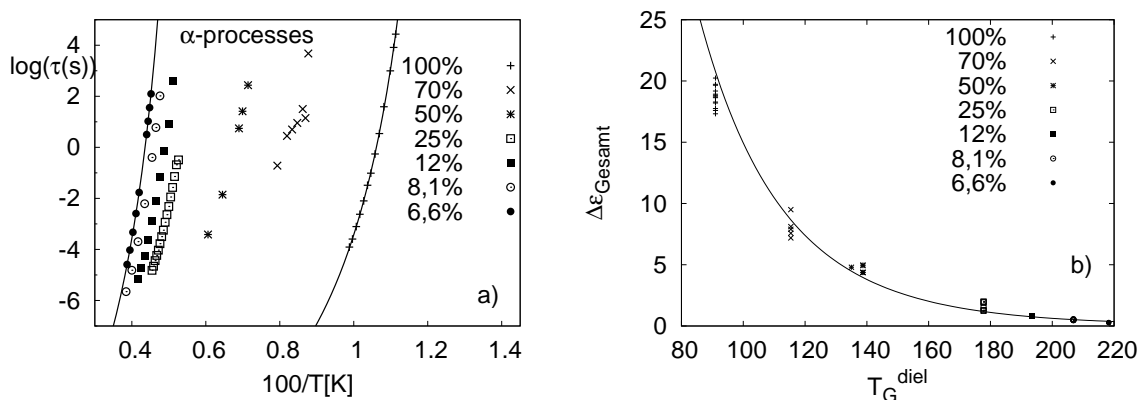


Abbildung 4.6: a) Hauptrelaxationszeiten für die gemessenen Konzentrationen. Die durchgezogenen Linien sind *VFT*-Fits. b) Addierte Relaxationsstärken aller Prozesse bei der jeweiligen Konzentration. Auf der x-Achse sind die gemessenen T_G s der Mischungen aufgetragen, die sich proportional zu den Konzentrationen verhalten. Die Verteilung der Gesamtrelaxationsstärken bei einer Konzentration entspricht dem Fehler.

gut und wurden daher ohne Veränderung in die Analyse übernommen.

4.2.2. Dielektrische Spektroskopie

Es wurden Mischungen des M-THF in TS im Konzentrationsbereich zwischen 6,6% und 70% M-THF betrachtet. Dabei wurden bei einer Konzentration mehrere Mischungen angesetzt und gemessen, um Reproduzierbarkeit zu garantieren. Im folgenden ist für jede Konzentration jeweils eine Messreihe herausgegriffen, die das größte Frequenz und Temperaturspektrum umfasst. Wie schon erwähnt ist durch den großen Unterschied im Dipolmoment nur der dielektrische Verlust des M-THF zu sehen. Die gemessenen Hauptrelaxationszeiten sind im *Arrheniusplot* 4.6a aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten konnte bei jeder Konzentration sehr gut durch ein *VFT*-Verhalten beschrieben werden, was für die Glaubhaftigkeit der Fits spricht. Die notwendige Verwendung der *Havriliak-Negami*-Funktion, für den α -Peak zeigt die in binären Systemen beobachtete Heterogenisierung der Dynamiken. In Anhang D sind die Fitparameter der α -Relaxation gezeigt.

In Abbildung 4.6b sind die Gesamtrelaxationsstärken aller Prozesse bei den jeweiligen Konzentrationen gegenüber der Glasübergangstemperatur der Mischung aufgetragen, die ja linear mit der Konzentration abnimmt. Es ist allerdings keineswegs ein linearer Abfall der Relaxationsstärke mit abnehmender Konzentration zu sehen, sondern ein stark exponentieller. Diese Beobachtung zeigt auch in diesem System den wesentlichen Einfluß des *Kirkwood-Fröhlich* Korrelationsfaktors aus Gleichung 1.29.

Wenn man nun den dielektrischen Verlust der Mischung betrachtet, tritt schon bei Zugabe von etwa 30% Tristyrol ein komplexes Bild auf. Im Gegensatz zu reinem M-THF ist in der 70%-igen Mischung bei der Glasübergangstemperatur der α -Peak fast vollständig

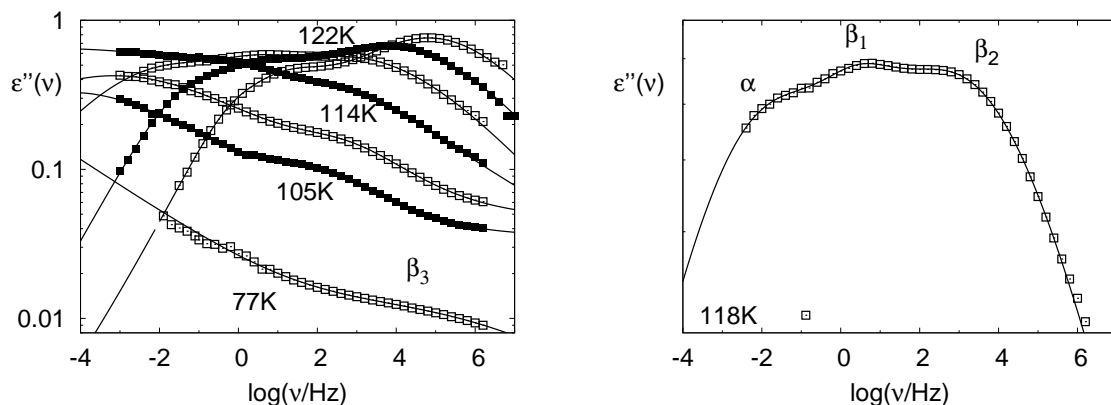


Abbildung 4.7: Dielektrische Messung an 70% M-THF in TS. Neben der Hauptrelaxation, die fast vollständig durch eine sekundäre Relaxation verdeckt ist, sind noch drei weitere Relaxationen zu sehen. Die Fehler sind kleiner, als die Symbole.

durch andere Relaxationen überdeckt. In Abbildung 4.7 sind die zugehörigen dielektrischen Messungen gezeigt. Statt einem HF-Flügel und einem Sekundärprozess, wie bei reinem M-THF, sind hier drei sekundäre Prozesse zu erkennen. Die durchgezogenen Linien sind die zugehörigen Fitfunktionen. Auch bei einer Konzentration von 50% M-THF sind die gleichen Prozesse vorhanden, allerdings sind sie, wie in Abbildung 4.8 zu erkennen deutlicher separiert. Die schwache β_1 -Relaxation ist schlecht zu sehen, ist aber bei tieferen Temperaturen klar zu erkennen.

In Abbildung 4.9 sind die aus diesen Messungen bestimmten Relaxationszeiten für die Haupt-, die β_2 - und die β_3 -Relaxation aufgetragen. Die Zeitkonstanten der α -Peaks können wie schon erwähnt durch die *VFT*-Gleichung beschrieben werden. Die Sekundärrelaxationszeiten liegen wie erwartet auf Geraden, die dem *Arrhenius*-Gesetz entsprechen. Die gemessene Relaxationszeit des β_3 -Prozesses fällt bei der 70%igen Mischung genau in die Linie des ursprünglichen β -Prozesses, bei 50% M-THF liegt der Punkt etwas höher. Dieser Prozess scheint daher der ursprüngliche Sekundärprozess zu sein. Die β_2 -Relaxationszeiten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit alle auf einer *Arrheniusgeraden*, die die Hauptrelaxationszeiten des reinen M-THF bei einer Temperatur von 95 K schneidet. D.h. dieser Prozess ist konzentrationsunabhängig und könnte für den HF-Flügel des M-THF verantwortlich sein, da dieser ab einer Temperatur von etwa 95 K verschwindet (s. Abb. 3.3). In Abbildung 4.9b ist noch zusätzlich der Exponent des HF-Potenzgesetzes des reinen M-THF aufgetragen, der unter T_G nur leicht linear ansteigt und über der Glasübergangstemperatur die Steigung deutlich erhöht. Wenn der HF-Flügel des reinen M-THF tatsächlich die Hochfrequenzflanke des versteckten β_2 -Prozesses wäre, müssten sich der Exponent des HF-Potenzgesetzes bei reinem M-THF und der Hochfrequenzflanke der β_2 -Prozesse in den Mischungen gleich verhalten. In der Tat fällt der α -Parameter der *Cole-Cole*-Relaxation, der der Exponent der beidseitigen Potenzgesetze ist, bei der 50%igen Mischung auf die extrapolierte Gerade des reinen M-THF und ändern bei der zugehörigen Glasübergangstemperatur von 138,7 K die Steigung. Leider konnte der Verbreiterungsparameter der 70%igen Mischung nicht

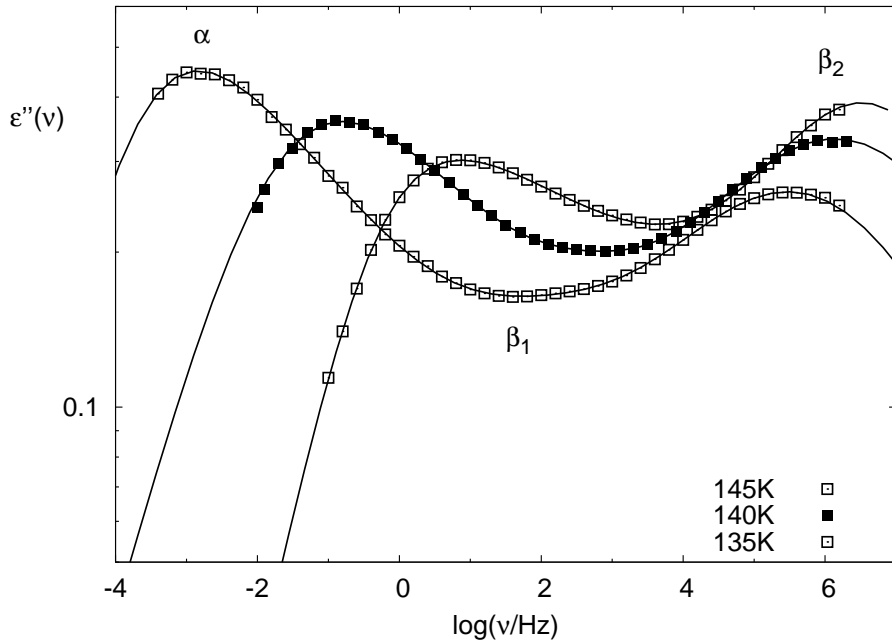


Abbildung 4.8: Dielektrischer Verlust von 50% M-THF in TS. Fehler kleiner, als Symbole.

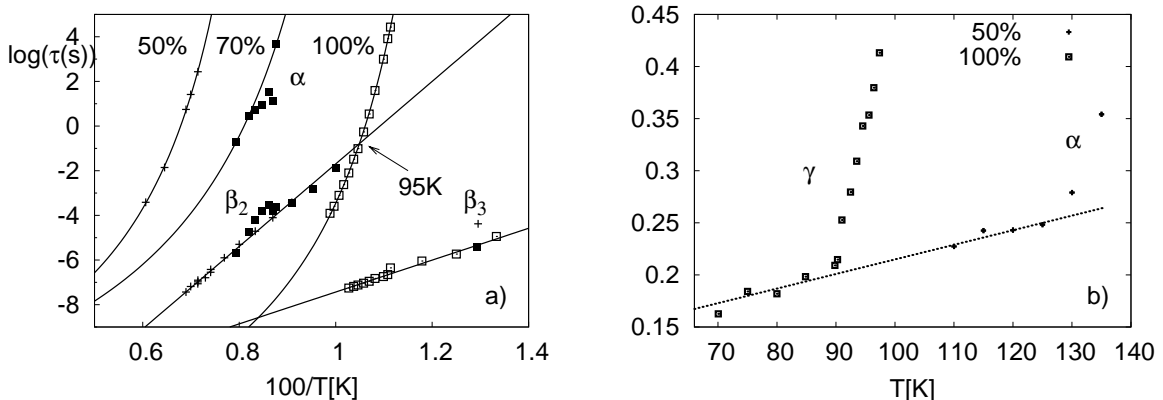


Abbildung 4.9: a) Zeitkonstanten der hochkonzentrierten M-THF-Lösungen. Die offenen Rechtecke entsprechen reinem M-THF, die vollen 70% M-THF, die Kreuze gehören zu der 50%igen Mischung. b) Exponent des Hochfrequenzflügels bei reinem M-THF und des β_2 -Prozesses der 50% Mischung.

analysiert werden, da durch die starke Überlappung der Prozesse die Streuung des Parameters zu groß war. Durch die starke Korrelation der Relaxationsparameter $\Delta\epsilon$ und α untereinander und zwischen benachbarten Peaks ist der Fehler dieser Parameter zu groß, um sichere Aussagen zu treffen und wird im folgenden nicht gezeigt. Trotzdem kann durch die große Anzahl an Datenpunkten eine Tendenz erkannt werden, die im folgenden diskutiert wird.

Die Relaxationsstärke des β_2 -Prozesses ist in Abbildung 4.10 aufgetragen.

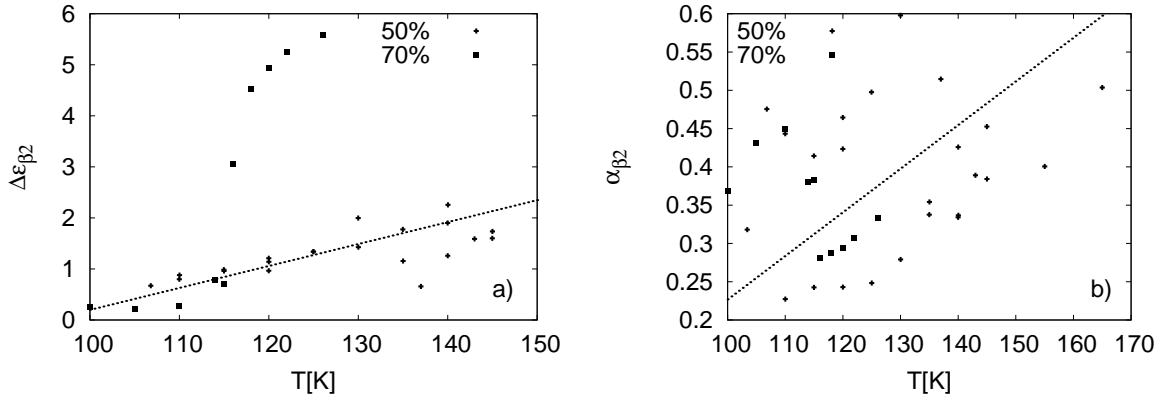


Abbildung 4.10: a) Relaxationsstärke des β_2 -Prozesses, $T_G(70\%) = 115$ K. b) Vorbereitungsparameter α .

Der starke Anstieg der Relaxationsstärke der 70%igen Mischung bei T_G deutet auf einen *Johari-Goldstein* β -Prozess hin. Bei der Mischung mit 50% M-THF war der β -Prozess bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur nicht zu sehen. Der leichte Anstieg darunter ist aber ebenfalls ein Merkmal eines *JG*-Prozesses. Auch der Parameter α zeigt eine Verbreiterung des Prozesses zu tiefen Temperaturen, wie man es bei Sekundärprozessen erwartet. Aufgrund der wenigen Datenpunkte kann aber eine eindeutige Identifizierung als *Johari – Goldstein* β -Prozess nicht gemacht werden. Im Gegenteil spricht die beobachtete Konzentrationsunabhängigkeit, und damit T_G -Unabhängigkeit, der Relaxationszeiten eher gegen diese Einstufung.

Bei weiterem verdünnen des M-THF separieren sich die Prozesse immer weiter und in Abbildung 4.11 erkennt man, dass sich der β_2 -Prozess bei Konzentrationen unter 25% in zwei separate Prozesse aufteilt. Die Relaxationszeiten der β -Prozesse bei niedrigen M-THF Konzentrationen sind in Abbildung 4.12 aufgetragen. Die beiden langsameren Prozesse liegen wieder jeweils aufeinander und zeigen somit konzentrationsunabhängiges Verhalten. Bei dem schnellsten Prozess kann aus den wenigen Daten keine fundierte Aussage zu der Konzentrationsabhängigkeit gemacht werden. Als Vergleich sind die β_3 -Relaxationszeiten der hochkonzentrierten Mischungen aufgetragen. Es könnte sich um den selben Prozess handeln, der somit leicht konzentrationsabhängig wäre.

Wenn man sich nun die Relaxationszeiten aller β -Prozesse in Abbildung 4.13 anschaut zählt man insgesamt fünf zusätzliche Prozesse, die zwar nicht bei jeder Konzentration sichtbar sind, aber für sich fast alle konzentrationsunabhängig sind. Die einzige Ausnahme bildet der β_3 -Prozess, also der vermutete ursprüngliche *Johari-Goldstein* β -Prozess, der eine leichte Konzentrationsabhängigkeit zeigt.

Die Relaxationsstärken des β_0 -Prozesses in Abbildung 4.14a sind stark konzentrationsabhängig. Die leichte Temperaturabhängigkeit innerhalb einer Mischung nimmt mit ab-

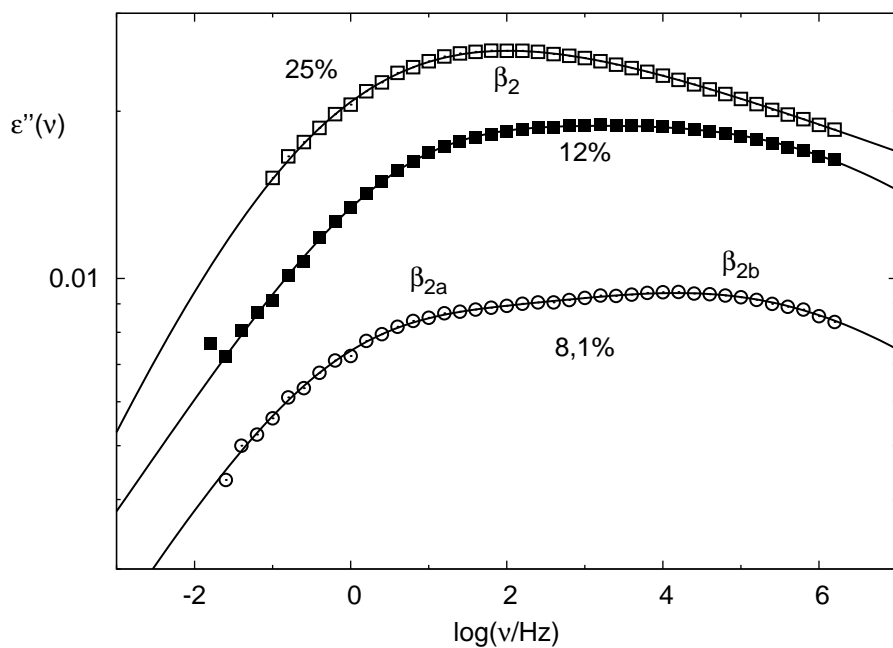


Abbildung 4.11: Aufspalten des β_2 -Prozesses bei niedrigen Konzentrationen.

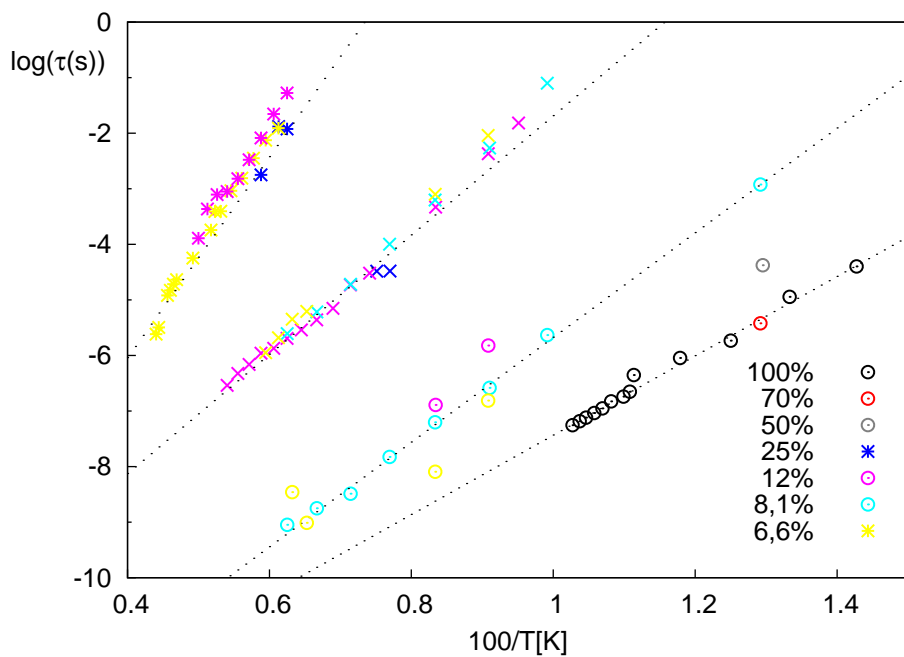
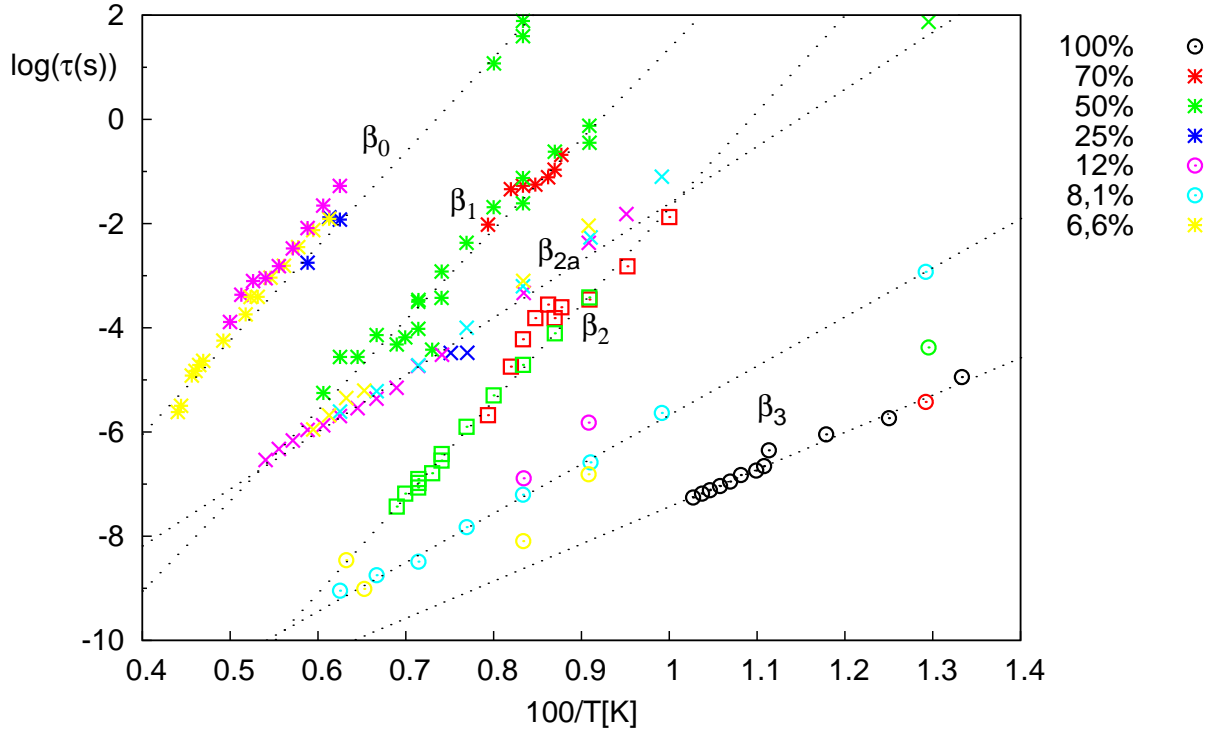


Abbildung 4.12: Relaxationszeiten bei niedrigen M-THF Konzentrationen. Die beiden schnellsten Prozesse separieren aus dem β_2 -Prozess bei höheren Konzentrationen.


 Abbildung 4.13: Relaxationszeiten aller β -Prozesse.

nehmender Temperatur zu, was bei β -Prozessen normalerweise nicht beobachtet wird. Die zunehmende Relaxationsbreite in 4.14b mit abnehmender Temperatur entspricht wiederum den Erwartungen an einen Sekundärprozess, allerdings kann wegen den fehlenden Konzentrationen zwischen 25% und 50% keine eindeutige Aussage getroffen werden. Insbesondere wegen der Konzentrationsunabhängigkeit der Relaxationszeiten scheint dieser Prozess kein *Johari – Goldstein*-Prozess zu sein.

Über die Parameter des β_1 -Prozesses in Abbildung 4.15 können wegen der großen Streuung und dem kleinen Konzentrationsbereich keine sicheren Aussagen getroffen werden. Allerdings könnte wie bei dem vorherigen Prozess eine Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsstärke und eine zunehmende Verbreiterung zu tiefen Temperaturen zutreffen. Somit zeigen beide Prozesse gleiche Eigenschaften und scheinen daher gleichen Ursprungs zu sein. Die Aktivierungsenergie von $\frac{\Delta E_a}{k_B} \approx 4000$ K ist auch bei beiden Prozessen gleich. Der einzige Unterschied scheint die Zeitkonstante des *Arrhenius*-Verhaltens zu sein: $\tau_{\beta_0} = 5,3 \cdot 10^{-14}$ s und $\tau_{\beta_1} = 10^{-16}$ s. Die Größenordnungen liegen aber im Bereich der beobachteten Werte bei *JG* β -Prozessen.

Die Parameter des β_{2a} -Prozesses in Abbildung 4.16 zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Relaxationsstärke ist ebenfalls konzentrationsabhängig, aber nur schwach temperaturabhängig. Die Relaxationsbreite zeigt die typische Heterogenisierung zu tieferen Temperaturen eines Sekundärprozesses. Die gefittete *Arrhenius*-Aktivierungsenergie liegt in diesem Fall bei $\frac{\Delta E_a}{k_B} = 2472$ K.

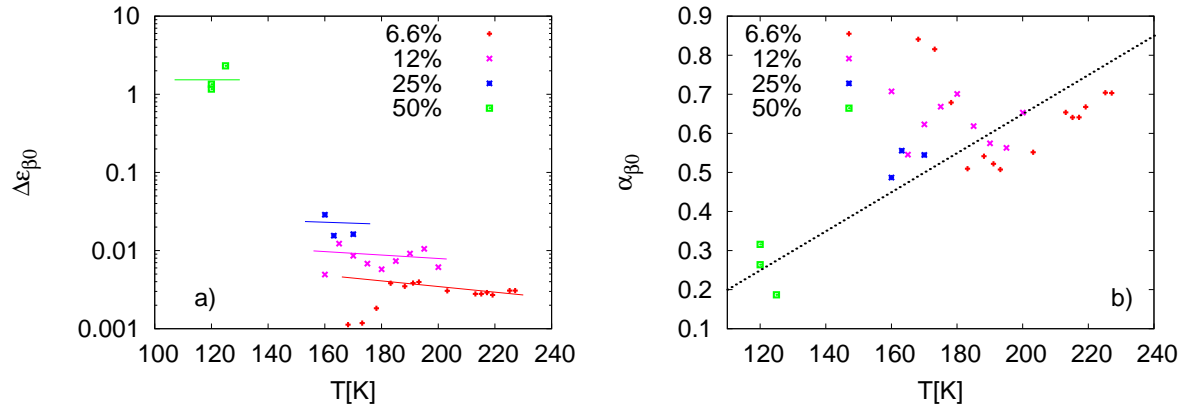


Abbildung 4.14: Parameter des β_0 -Prozesses: a) Relaxationsstärken, b) Vorbereitungsparameter α .

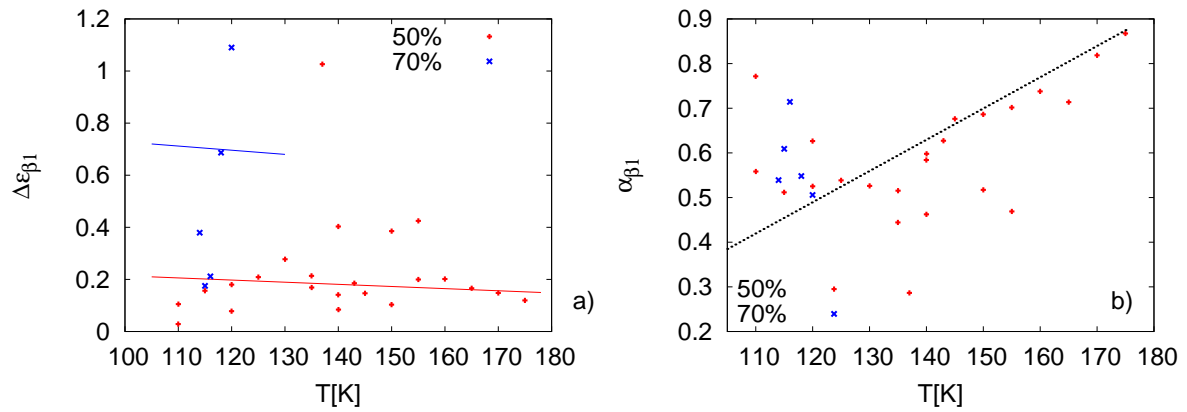


Abbildung 4.15: Parameter des β_1 -Prozesses: a) Relaxationsstärken, b) Vorbereitungsparameter α .

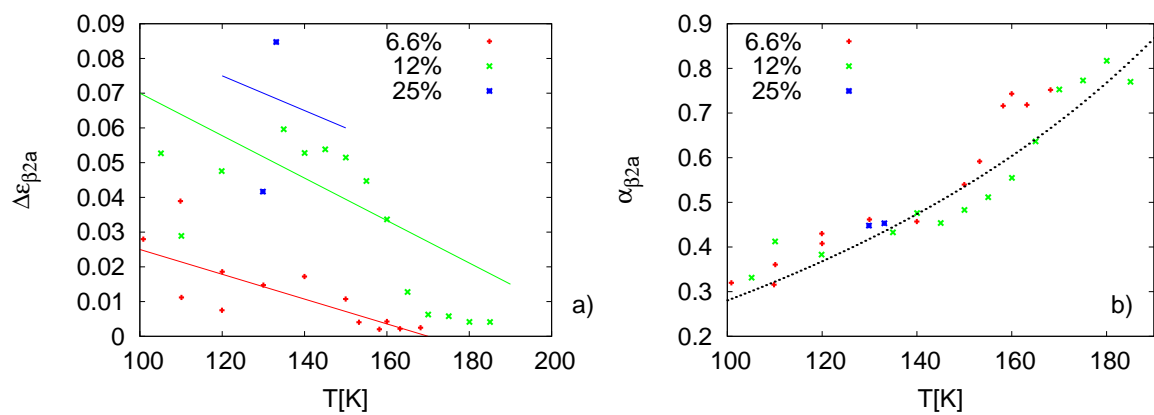


Abbildung 4.16: Parameter des β_{2a} -Prozesses: a) Relaxationsstärken, b) Vorbereitungsparameter α .

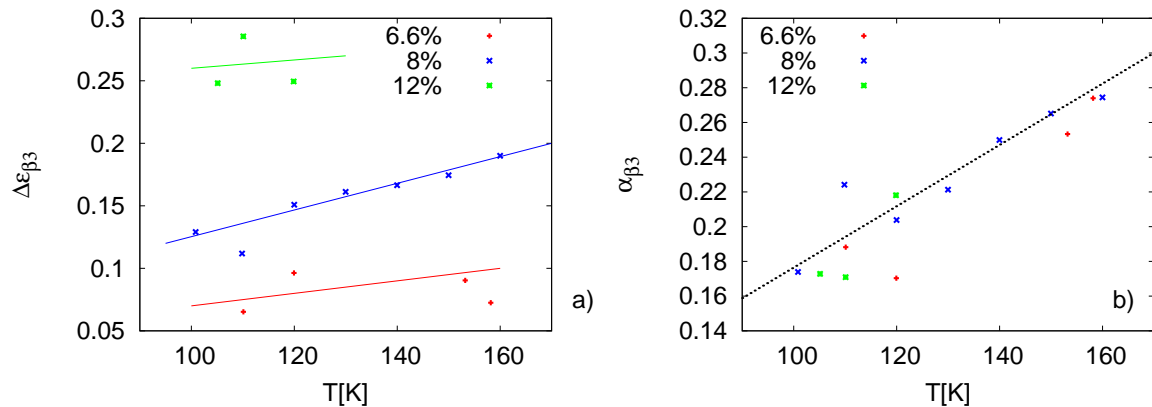


Abbildung 4.17: Parameter des β_3 -Prozesses: a) Relaxationsstärken, b) Vorbereitungsparameter α .

Bei den Parametern des schnellsten Prozesses zeigt die Relaxationsstärke ein anderes Bild. In Abbildung 4.17 wird ebenfalls eine konzentrationsabhängige Relaxationsstärke beobachtet, die aber hier mit der Temperatur leicht zunimmt, wie man es von *JG* β -Prozessen unter T_G kennt. Der Parameter α verhält sich wieder wie bei den oben genannten Prozessen. Zudem ist in diesem Fall eine leichte Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten zu sehen. Dieser Prozess ist somit der einzige, bei dem die Eigenschaften eines *Johari – Goldstein* β -Prozesses zutreffen, was mit der Identifizierung als ursprünglichen β -Prozesses in reinem M-THF einhergeht.

5. Diskussion

Zunächst soll festgehalten werden, dass der HF-Fügel des M-THF, wie in der Motivation für diese Arbeit erhofft, durch eine binäre Mischung mit Tristyrol als separater Prozess von der Hauptrelaxation abgespalten werden konnte. Allerdings zeigt diese Relaxation nicht alle typischen Eigenschaften eines *Johari-Goldstein*-Prozesses, da die Relaxationszeit keine Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Die weiteren drei zusätzlichen Sekundärprozesse sind auch nur in der Relaxationsstärke von der Konzentration abhängig und widersprechen im Temperaturverhalten den *Johari-Goldstein* Kriterien. Lediglich der schnellste Prozess, der dem ursprünglichen Sekundärprozess bei M-THF zugeordnet wird, zeigt eine leichte Verschiebung der Relaxationszeiten mit der Konzentration und entspricht auch sonst den Kriterien eines *JG* – β -Prozesses.

Das konzentrationsunabhängige Verhalten der zusätzlichen Prozesse ist in sofern überraschend, als dass die Zeitskala der Hauptdynamik durch die Hinzugabe von Tristyrol um viele Größenordnungen verlangsamt wird. Das ist im starken Shift der α -Relaxationzeiten mit der Konzentration in Abbildung 4.6a zu erkennen. D.h. die Prozesse, die für die β -Relaxationen verantwortlich sind müssen einer lokalen Dynamik entspringen und nicht mit der stark konzentrationsabhängigen Matrix wechselwirken. Bisher wurden solche konzentrationsunabhängigen β -Prozesse nur bei langkettigen Polymeren gefunden und konnten auf Relaxationsdynamiken von Seitengruppen zurückgeführt werden. Nun liegt auch in diesem System die Vermutung nahe, dass die beobachteten konzentrationsunabhängigen Relaxationszeiten einer intramolekularen Dynamik zuzuordnen sind. Aufgrund des starken Dipolmoments durch den Sauerstoff könnten Umklappprozesse innerhalb des THF-Rings zu einer dielektrisch aktiven Relaxation führen. In der Tat fallen die Relaxationszeiten der β_0 - und β_{2a} -Prozesse binärer Mischungen von THF in Tristyrol bei niedrigen Konzentrationen mit denen von M-THF zusammen, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Da die Methylgruppe des M-THF intermolekulare Dynamiken wesentlich beeinflusst - M-THF ist ein Glasbildner, wobei reines THF kristallisiert - müssen die übereinander liegenden Relaxationen folglich intermolekularer Dynamik entsprechen.

In Abbildung 5.2 sind die fünf möglichen Konfigurationen des THF-Rings gezeigt, wobei der Zustand S0 nicht stabil ist. Die anderen vier Zustände unterscheiden sich in ihrer Konfigurationsenergie lediglich um $68 \text{ K} \leq \frac{\Delta E_a}{k_B} \leq 111 \text{ K}$ [35]. Somit können diese geringen Konfigurationsänderungen, auch *Pseudorotation* genannt [35], nicht verantwortlich für die großen Aktivierungsenergien von $\Delta \frac{E_a}{k_B} \approx 2472 \text{ K}$ für den β_{2a} -Prozess bzw. $\Delta \frac{E_a}{k_B} \approx 4000 \text{ K}$ für die anderen Prozesse sein. Allerdings liegt die theoretisch berechnete Energiebarriere für die instabile Konfiguration S0 bei etwa 2000 K, was den gemessenen Aktivierungsenergien schon näher kommt. Der Prozess β_{2a} könnte somit auf Umklappprozesse des THF-Rings über den energetisch ungünstigen S0-Zustand zurück-

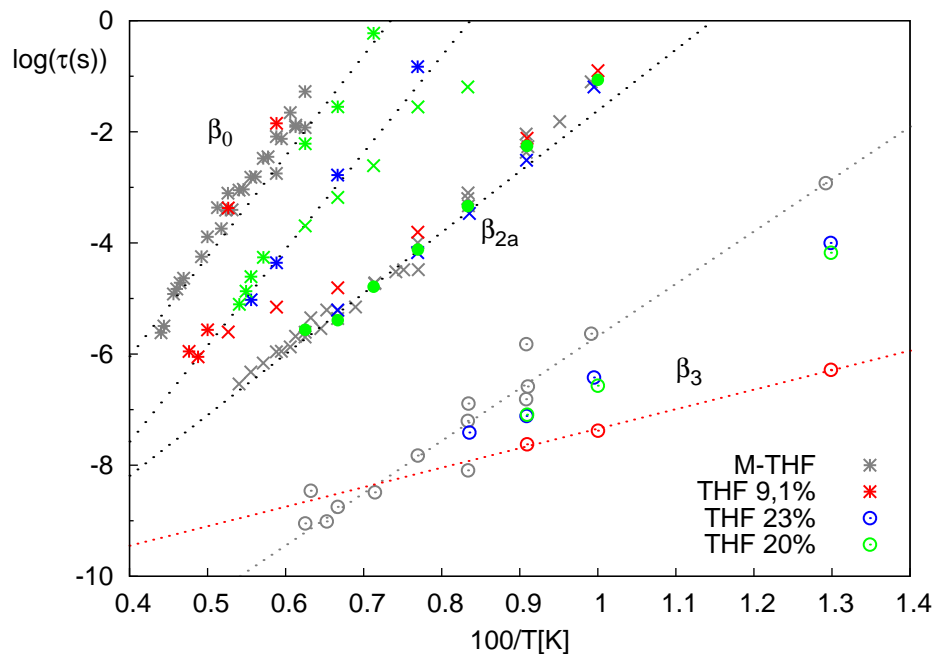


Abbildung 5.1: Relaxationszeiten aller sekundären Prozesse von M-THF- und THF-Mischungen mit Tristyrol bei niedrigen Konzentrationen. Die grauen Punkte entsprechen M-THF, die farbigen THF.

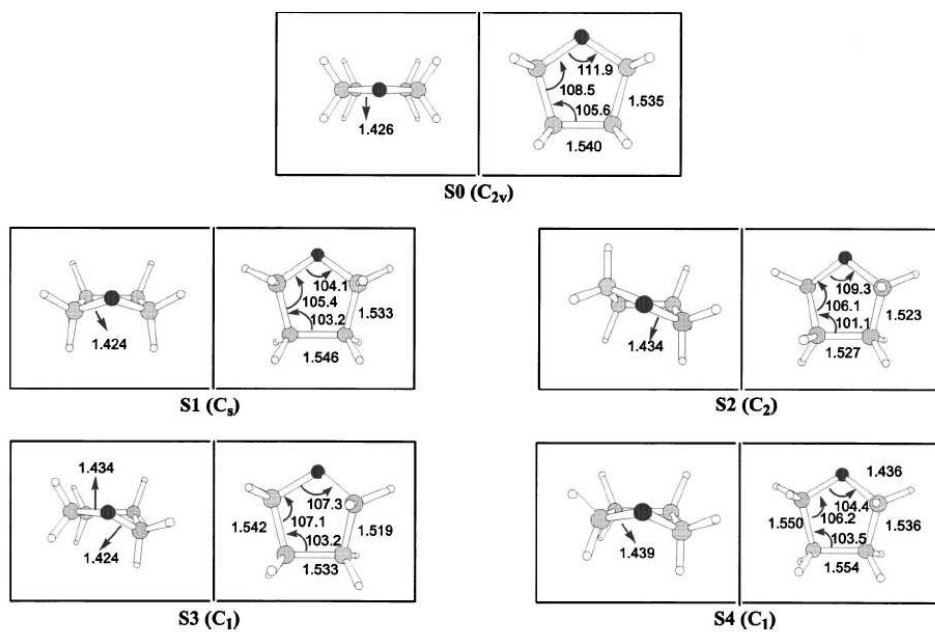


Abbildung 5.2: Mögliche Konfigurationen des THF [35].

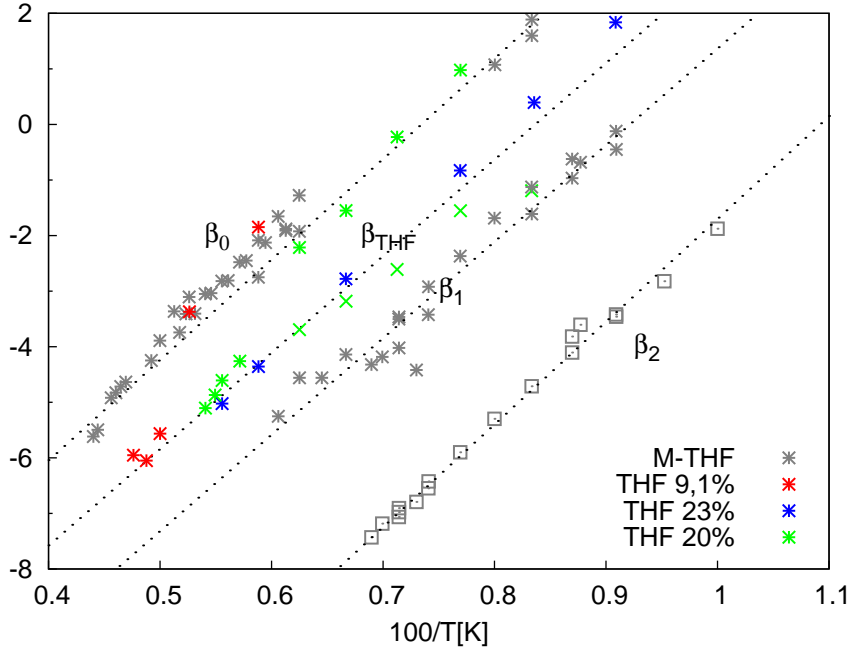


Abbildung 5.3: Relaxationszeiten der sekundären Prozesse von M-THF- und THF-Mischungen mit annähernd gleicher Steigung. Die grauen Punkte entsprechen M-THF, die farbigen THF.

geführt werden.

Der Ursprung der anderen Relaxationen mit deutlich höherer Aktivierungsenergie bleibt allerdings rätselhaft, muss aber ebenfalls mit intramolekularen Dynamiken des THF-Rings verbunden sein. Außer den drei Relaxationen mit annähernd gleichen Aktivierungsenergien in M-THF ist in Abbildung 5.3 in den THF Daten noch ein vierter Prozess zu sehen, der ebenfalls parallel zu den anderen verläuft.

Das könnte mit den vier stabilen Konfigurationen des THF-Rings in Verbindung gebracht werden, die sich jeweils nur um verschwindend kleine Konfigurationsenergien unterscheiden. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten τ_0 dieser vier Prozesse könnten mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten erklärt werden, mit denen ein Konfigurationssprung versucht wird.

Was auch immer der genaue Grund für die beobachteten Prozesse ist, mit den THF-Daten wurde eindeutig gezeigt, dass intramolekulare Dynamiken verantwortlich sein müssen. Da einer dieser Prozesse als Ursache des HF-Flügels im reinen M-THF identifiziert wurde, muss der HF-Flügel ebenfalls ein intramolekulares Phänomen sein. Damit liegt die Vermutung nahe, dass bei allen „Typ-B“ Glasbildnern, die einen zusätzlichen HF-Flügel aufweisen, innermolekulare Freiheitsgrade diesen verursachen. Da die Beobachtung von diesen HF-Flügeln ein wesentliches Argument für den fundamentalen Unterschied zwischen „Typ-A“ und „Typ-B“ Glasbildnern bildet wäre diese Erkenntnis ein weiterer Hinweis auf die prinzipielle Gleichheit der beiden Glasbildnertypen. Auf den Unterschied zwischen dem HF-Flügel bei „Typ-A“ und „Typ-B“ Glasbildnern wurde schon in [36] hingewiesen. Es wurde gezeigt, dass bei der Auftragung der HF-Parameter

γ und σ gegen die Hauptrelaxationszeiten die Parameter der meisten „Typ-A“ Glasbildner aufeinanderfallen, wobei die HF-Parameter von typischen „Typ-B“ Glasbildnern, wie M-THF und FAN systematisch abweichen.

Um diese Vermutung der intramolekularen Herkunft der HF-Flügel bei „Typ-B“ Glasbildnern zu untermauern, müssten weitere „Typ-B“ Glasbildner mit HF-Flügeln auf diese Eigenschaften untersucht werden. Der naheliegendste Kandidat wäre FAN, bei dem allerdings wegen der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Probleme eine andere Matrix als Tristyrol gebraucht würde. Der interessante molekulare Unterschied zu M-THF besteht in dem Benzolring, den FAN anstatt eines THF-Rings aufweist. Die Frage ist, ob dieser Benzolring auch innere Freiheitsgrade besitzt, die dielektrisch aktiv sind, oder ob die delokalisierten π -Elektronen den Benzolring so weit stabilisieren, dass es keine weiteren Konfigurationsmöglichkeiten gibt. Eine Möglichkeit die dielektrische Aktivität dieser aromatischen Ringe zu überprüfen wäre Furan, das sich von THF durch zwei fehlende Wasserstoffatome unterscheidet. Dadurch sind zwei Doppelbindungen im Furanring vorhanden, die diesen eventuell stabilisieren.

Eine weitere Möglichkeit, den komplexen Dynamiken des THF auf den Grund zu gehen, wären *NMR*-Messungen. Deuteronen-*NMR*-Spektren von THF- d_8 in TS könnten Aufschluss darüber geben, welcher Natur die beobachteten Dynamiken sind.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Mischungen der Glasbildner 2-Methyl-Tetrahydrofuran (M-THF) und Tristyrol (TS) im Konzentrationsbereich von 6,6% bis 70% M-THF untersucht. Mit kalorimetrischen Messungen *DSC* wurde gezeigt, dass die Mischung in diesem Konzentrationsbereich und dem betrachteten Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K stabil ist. Es konnte kein Anzeichen für Kristallisation oder Phasentrennung festgestellt werden.

Trotz des einfachen molekularen Aufbaus ist bekannt, dass M-THF im dielektrischen Verlust neben der Hauptrelaxation auch ein zusätzliches Potenzgesetz auf der Hochfrequenzseite, den HF-Flügel zeigt. Außerdem ist bei Temperaturen um den Glasübergang und darunter ein schwacher Sekundärprozess zu beobachten, der alle Eigenschaften eines *Johari-Goldstein* β -Prozesses zeigt. Glasbildner, die einen solchen Prozess aufzeigen werden als „Typ-B“-Glasbildner bezeichnet, im Gegensatz zu „Typ-A“-Glasbildnern, die nur einen HF-Flügel aufweisen. Der Unterschied zwischen diesen Typen ist allerdings umstritten, da sowohl der HF-Flügel bei „Typ-A“-, als auch der β -Prozess bei „Typ-B“-Glasbildnern als intrinsische Eigenschaft des Glasübergangs gelten und somit bei allen Glasbildnern gleichermaßen vorhanden sein müssten. Es wurde auch schon gezeigt, dass der HF-Flügel bei „Typ-A“-Glasbildnern durch verschiedene Methoden als β -Prozess separiert werden konnte. Gegen diese Vereinheitlichung sprechen Glasbildner, die sowohl den HF-Flügel, als auch einen Sekundärprozess aufweisen, wie z.B. M-THF, dass unter diesem Gesichtspunkt in dieser Arbeit untersucht wurde.

Durch den großen Unterschied im Dipolmoment zwischen M-THF und TS war bei den durchgeführten dielektrischen Messungen an den Mischungen nur der dielektrische Verlust des M-THF zu beobachten. In der Mischung zeigte M-THF mehrere zusätzliche β -Prozesse, von denen der schnellste als ursprünglicher Sekundärprozess identifiziert werden konnte. Die vier weiteren β -Prozesse konnten nicht bei jeder Konzentration beobachtet werden, zeigen aber alle konzentrationsunabhängiges Verhalten der Relaxationszeiten.

Der schnellste dieser Prozesse mit konzentrationsunabhängiger Relaxationszeit konnte als Ursache für den HF-Flügel identifiziert werden. Obwohl die anderen Parameter einen *Johari – Goldstein*-Prozess vermuten ließen, konnte aufgrund der konzentrationsunabhängigen Relaxationszeiten diese Zuordnung nicht bestätigt werden. Auch die anderen Sekundärprozesse zeigten nicht die typischen Eigenschaften eines *Johari – Goldstein* β -Prozesses.

Durch weitere dielektrische Messungen an Mischungen von Tetrahydrofuran (THF) in TS wurde beobachtet, dass auch in diesem Fall eine sehr ähnliche Dynamik vorliegt. Zudem fielen die Relaxationszeiten von zwei der drei in THF beobachteten Prozesse mit denen des M-THF zusammen. Damit stand fest, dass diese Dynamiken intramole-

kularem Ursprung sein müssen. Es wurde vermutet, dass Konfigurationsänderungen im THF-Ring verantwortlich für die Relaxationen mit konzentrationsunabhängigen Zeitkonstanten sind. Damit wäre auch der HF-Flügel ein innermolekulares Phänomen und somit keine intrinsische Eigenschaft des Glasübergangs. Es wurde spekuliert, ob nicht bei allen Glasbildnern mit HF-Flügel und separatem β -Prozess intramolekulare Dynamiken Ursache für den HF-Flügel sind. Damit wäre ein weiterer Hinweis auf die Universalität der verschiedenen Glasbildner und somit des Glasübergangs an sich gegeben.

7. Abstract

In the present work a mixture of Methyl-Tetrahydrofuran (M-THF) in Tristyrene (TS) was investigated by broadband dielectric spectroscopy. In spite of the simple molecular structure M-THF exhibits complex dynamical properties. Besides an additional power law contribution at the high frequency side of the main relaxation peak, called high frequency (HF) wing, a distinct secondary relaxation peak is visible. It was demonstrated in previous work on glass formers exhibiting only the HF-wing, that the latter can be separated as a distinct secondary relaxation peak if the molecule is contained in a slower matrix. The aim of this work was to try this separation of the HF-wing also in a glass former that already shows a distinct secondary relaxation.

The dielectric spectra of the investigated mixture are dominated by the smaller M-THF molecules due to the much stronger dipole moment. Calorimetry measurements and the observed linear T_G shift with dilution show full miscibility of both substances in the whole concentration and temperature range.

However, due to the large T_G contrast of 141 K between the components, M-THF shows a rather complex dynamical behaviour in the mixture: Whereas pure M-THF is known to show a pronounced high frequency wing and a small secondary relaxation process, it is shown that even in high concentrated M-THF four secondary processes emerge in the mixture. The fastest one can be identified as the original β -process, the next slower one shows strong indications of being responsible for the high frequency wing. Amazingly all but the fastest of these processes seem to be concentration independent, in contrast to the strong shift of the α -process with dilution.

Thus the question arises whether these processes are of intramolecular origin. Indeed by comparing with the dielectric data of THF in TS it is shown that the concentration independent processes must be due to internal movement of the THF-ring. The conclusion is that perhaps all glass formers showing a β -peak and a HF-wing exhibit intramolecular relaxations that are responsible for the HF-wing. This would be a strong argument for the universality of the different glass formers and the liquid-glass transition itself.

A. Literaturverzeichnis

- [1] T. Blochowicz: *Broadband dielectric spectroscopy in neat and binary molecular glass formers.*
Doktorarbeit, (2003).

- [2] G. S. Fulcher: *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses.*
J. Am. Ceram. Soc., 8 pp.339, (1923).

- [3] G. Tammann, W. Hesse: *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten.*
Z. Anorg. Allg. Chem., 156 pp.245, (1926).

- [4] H. Vogel: *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten.*
Phys. Z., 22 pp.645, (1921).

- [5] G. Williams, D. C. Watts: *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function.*
Trans. Faraday Soc., 66 pp.80, (1970).

- [6] R. Kohlrausch: *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche.*
Ann. Phys., 91 pp.56, (1854).

- [7] K. S. Cole, R. H. Cole: *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics.*
J. Chem. Phys., 9 pp.341, (1941).

- [8] S. Havriliak, S. Negami: *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems.*
J. Polym. Sci. C, 14 pp.99, (1966).

- [9] S. Havriliak, S. Negami: *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems.*

- Polymer, 8 pp.161, (1967).
- [10] G. P. Johari, M. Goldstein: *Viscous liquids and the glass transition II: Secondary relaxations in glasses of rigid molecules.*
J. Chem. Phys., 53 pp.2372, (1970).
- [11] F. Qi et al: *Nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy of a simple supercooled liquid: 2-methyl tetrahydrofuran.*
J. Chem. Phys., 118 pp.16, (2003).
- [12] G. Power et al: *Kinetics of spontaneous change in the localized motions of D-sorbitol glass.*
J. Chem. Phys., 124 pp.74509, (2006).
- [13] T. Blochowicz et al.: *Molecular dynamics in binary organic glass formers.*
J. Phys. Chem. B, 103 pp.4032, (1999).
- [14] J. Bosse, Y. Kaneko: *Self-diffusion in supercooled binary liquids.*
Phys. Rev. Lett., 74 pp.4023, (1995).
- [15] F. Kremer, A. Schönhal: *Broadband dielectric spectroscopy.*
Springer Verlag, (2003).
- [17] G. P. Johari: *Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape.*
J. Non-Cryst. Sol., 307-310 pp.317, (2002).
- [18] P. K. Dixon et al.: *Scaling in the relaxation of supercooled liquids.*
Phys. Rev. Lett., 65 pp.1108, (1990).
- [19] A. Kudlik et al.: *The dielectric response of simple organic glass formers.*
J. Mol. Struct., 479 pp.201, (1999).
- [20] T. Blochowicz et al.: .
, (to be published).

- [21] G. Williams, D.C. Watts: *Analysis of molecular motion in the glassy state*.
Trans. Fard. Soc., 67 pp. 1971, (1971).
- [22] M. Vogel et al.: *Slow molecular dynamics in binary organic glass formers*.
J. Mol. Liq., 86 pp. 103, (2000).
- [23] U. Schneider et al.: *Excess wing in the dielectric loss of glass formers: A Johari-Goldstein β -relaxation?*
Phys. Rev. Let., 84 pp. 5560, (2000).
- [24] A. Eisenberg et al.: *Amorphous materials*.
John Wiley, (1972).
- [25] R. M. Fuoss: *Electrical properties of solids. VII. the system polyvinyl chloridedi-phenyl*.
J. Am. Chem. Soc., 63 pp. 378, (1941).
- [26] L. Onsager: *Electric moments of molecules in liquids*.
J. Am. Chem. Soc., 58 pp. 1486, (1938).
- [27] W. Götze: *Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics*.
J. Phys. Cond. Matt., 11 pp. A1, (1999).
- [28] J. C. Dyre: *The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*.
Rev. Mod. Phys., 78 pp. 953, (2006).
- [29] R. Böhmer et al.: *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*.
J. Chem. Phys., 99 pp. 4201, (1993).
- [30] C. A. Angell: *Strong and fragile liquids*.
U.S. Gov. Printing Office, pp. 3, (1985).
- [31] K. L. Ngai: *Correlation between the secondary β -relaxation time at T_g with the Kohlrausch exponent of the primary α relaxation or the fragility of glass-forming materials*.
Phys. Rev. E, 57 pp. 7346, (1998).

- [32] N. B. Olsen: *Scaling of β -relaxation in the equilibrium liquid state of sorbitol*.
J. Non-Cryst. Sol., 235 pp. 399, (1998).
- [33] M. Paluch et al.: *Does the Arrhenius temperature dependence of the Johari-Goldstein relaxation persist over T_g ?*
Phys. Rev. Let., 91 pp. 115701, (2003).
- [34] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk: *Theory of electric polarization*.
Elsevier Scientific Publication Company, (1978).
- [35] V. M. Rayon, J. A. Sordo: *Pseudorotation in Tetrahydrofuran: An ab initio study*.
J. Chem. Phys., 122 pp. 204303, (2005).
- [36] T. Blochowicz et al.: *The dynamic susceptibility in glass forming molecular liquids: The search for universal relaxation patterns II*.
J. Chem. Phys., 124 pp. 134503, (2006).
- [37] Novocontrol Technologies: *Alpha and Beta dielectric, conductivity, impedance and gain phase analysers*.
Novocontrol Technologies, User's Manual, (2005).

B. Glycerin

In den folgenden Abbildungen sind die zusätzlichen Fitparameter aufgetragen, berechnet mit einer generalisierten Γ -Verteilung von Relaxationszeiten. α beschreibt die Breite des Hauptrelaxationspeaks, β den Exponenten des Potenzgesetzes auf der Hochfrequenzseite. σ ist der multiplikative Offset, ab dem das Potenzgesetz in die Hochfrequenzflanke mit dem Exponenten γ übergeht.

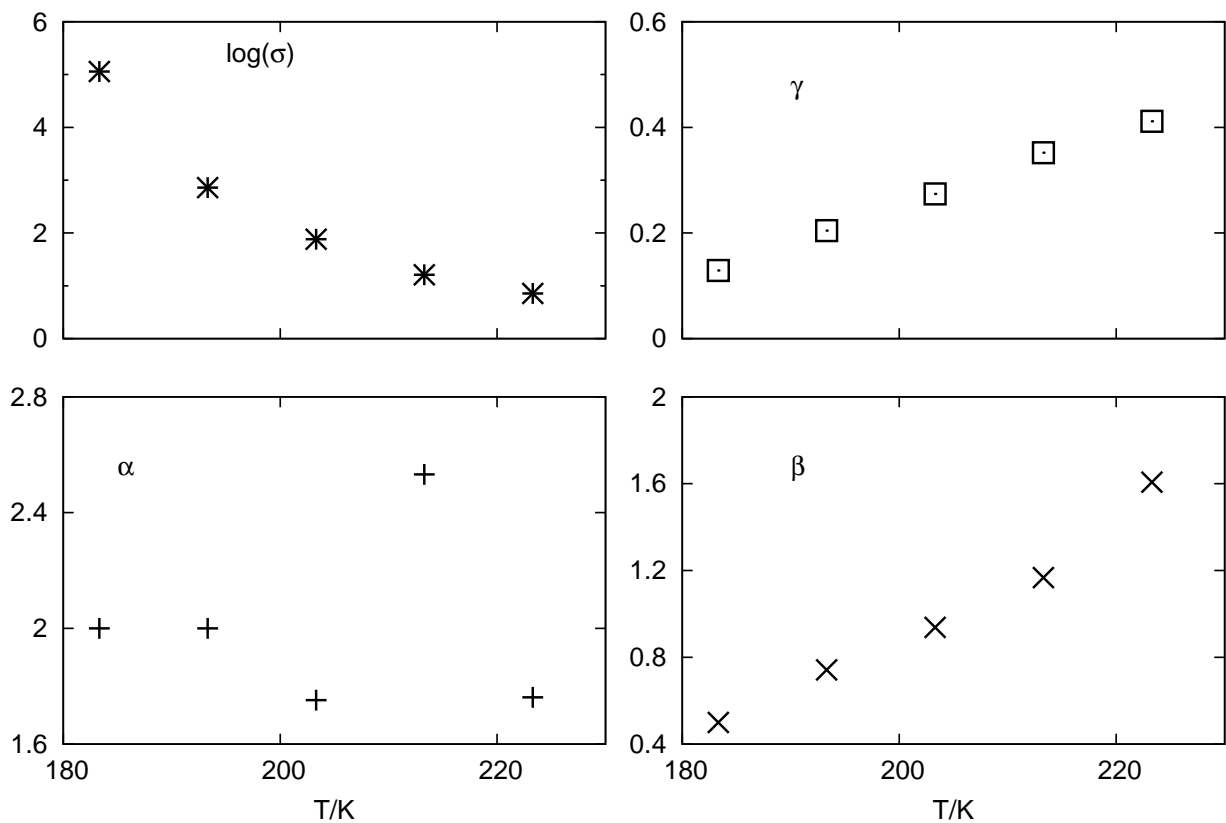


Abbildung B.1: Glycerin

C. Fluoroanilin in Tristyrol

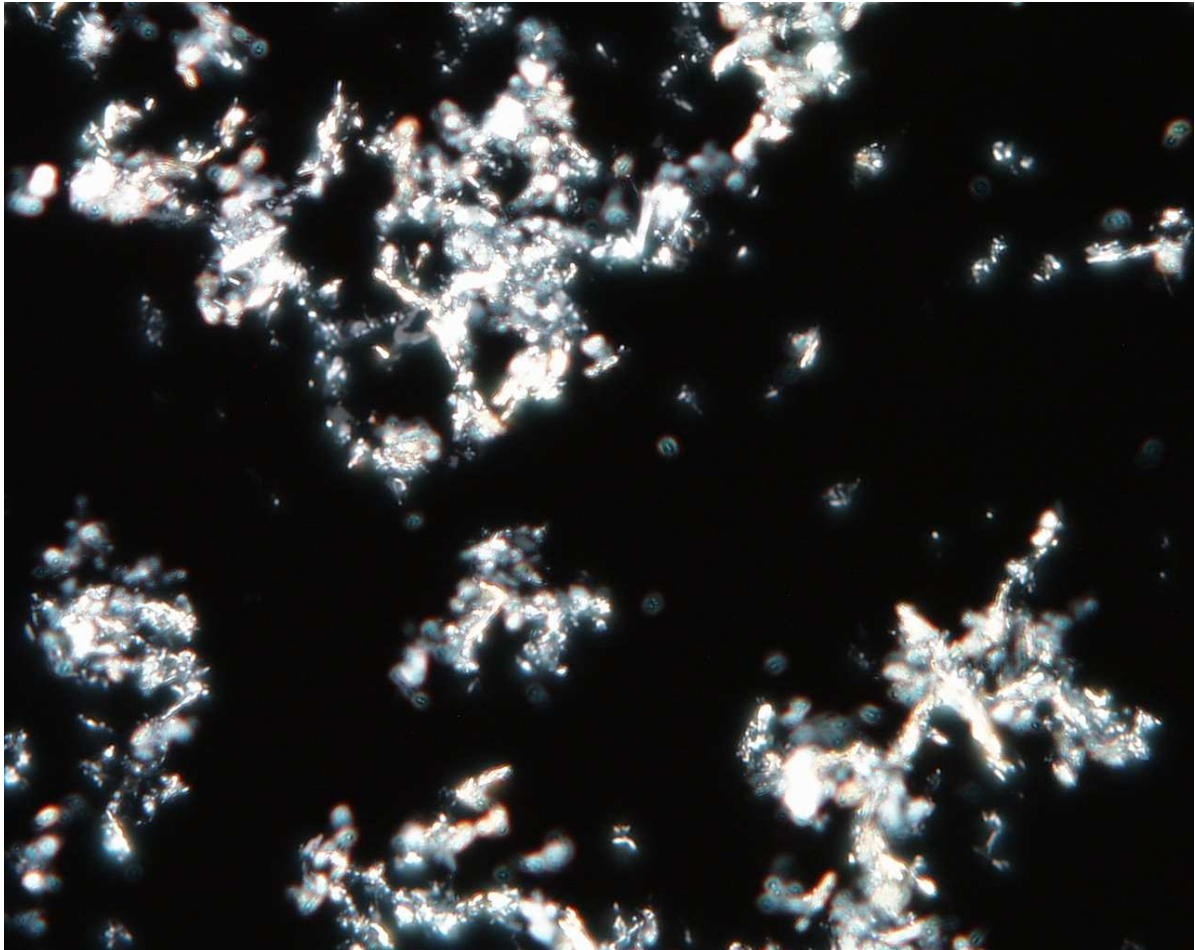


Abbildung C.1: Aufnahme im Polarisationsmikroskop von 54,5% FAN in Tristyrol bei gekreuzten Polfiltern.

D. Methyl-Tetrahydrofuran in Tristyrol

Im Folgenden ist der dielektrische Verlust der gemessenen M-THF-Konzentrationen in Tristyrol gezeigt. Die Fits sind addierte *Cole-Cole*-Funktionen (Gleichung 1.21). Bei Konzentrationen unter 70% ist für die Hauptrelaxation eine *Havriliak-Negami*-Funktionen gefittet (Gleichung 1.22). Der Fehler ist bei allen Messungen kleiner, als die Symbole.

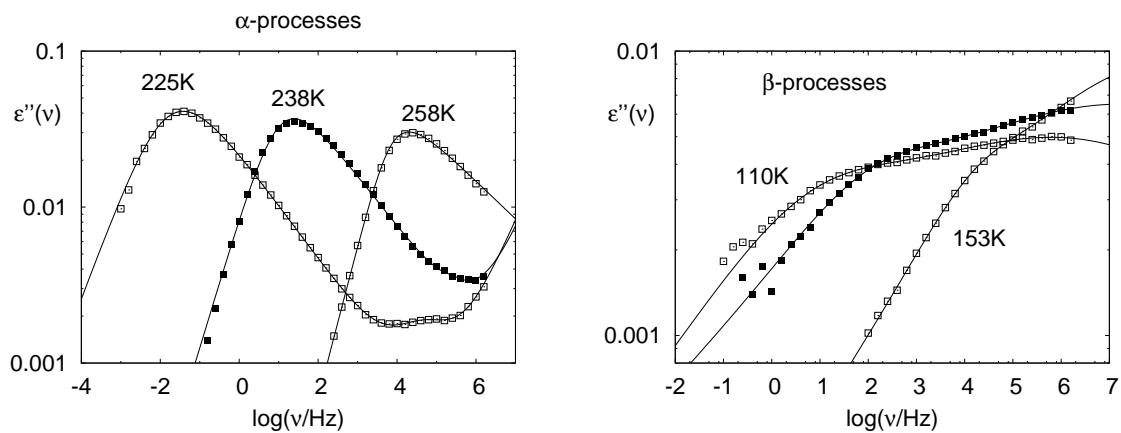


Abbildung D.1: M-THF in Tristyrol 6,1%

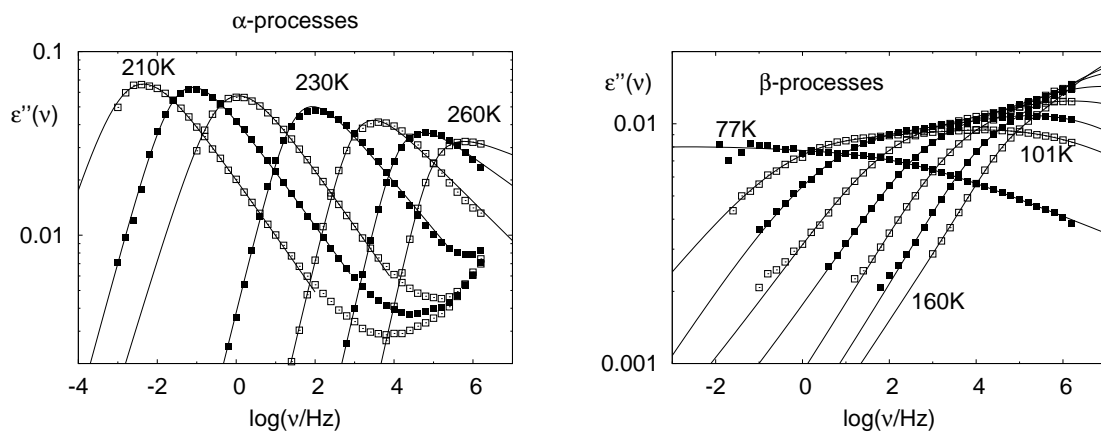


Abbildung D.2: M-THF in Tristyrol 8,1%

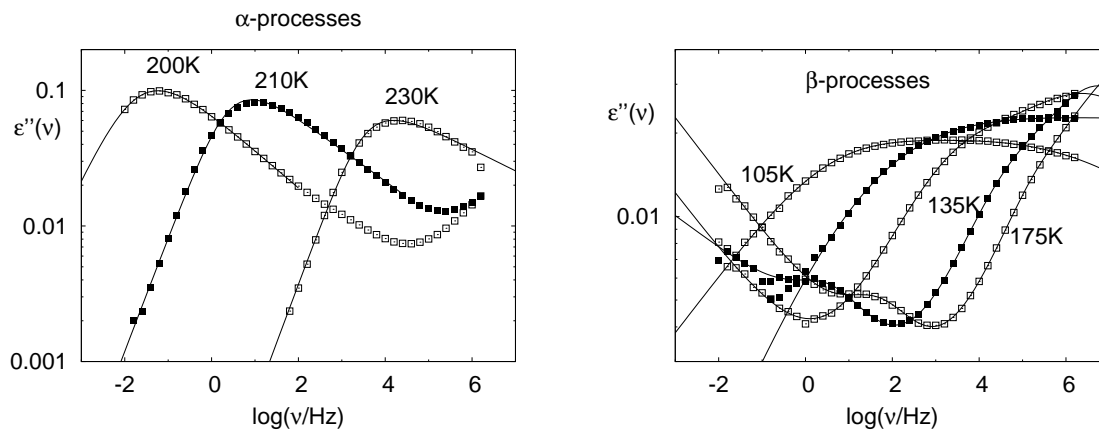


Abbildung D.3: M-THF in Tristyrol 12%

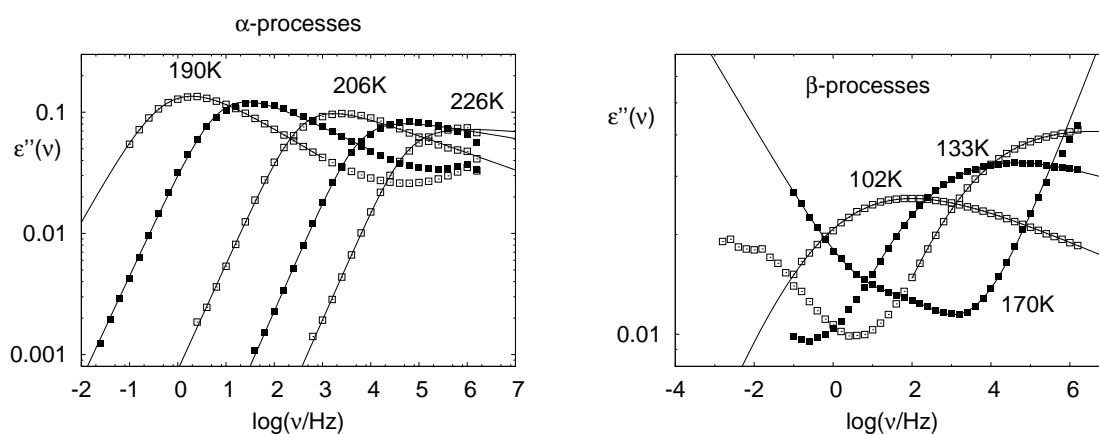


Abbildung D.4: M-THF in Tristyrol 25%

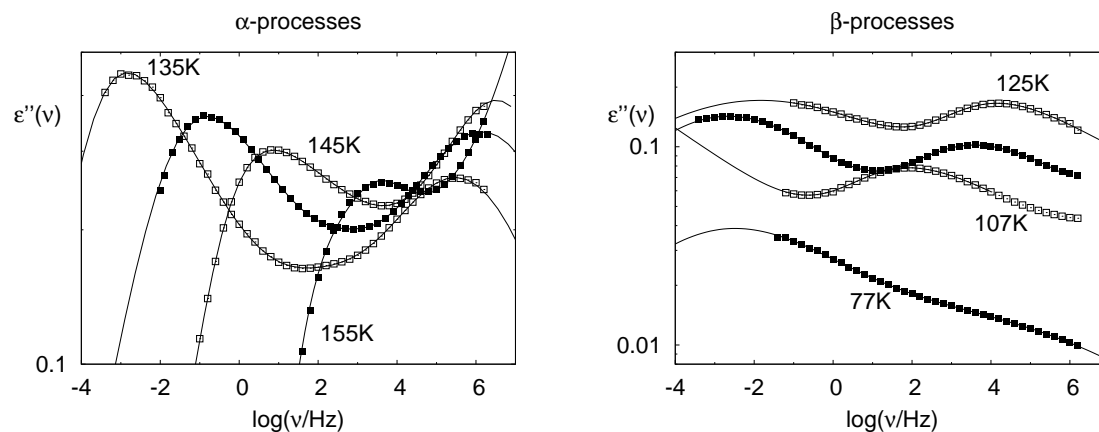


Abbildung D.5: M-THF in Tristyrol 50%

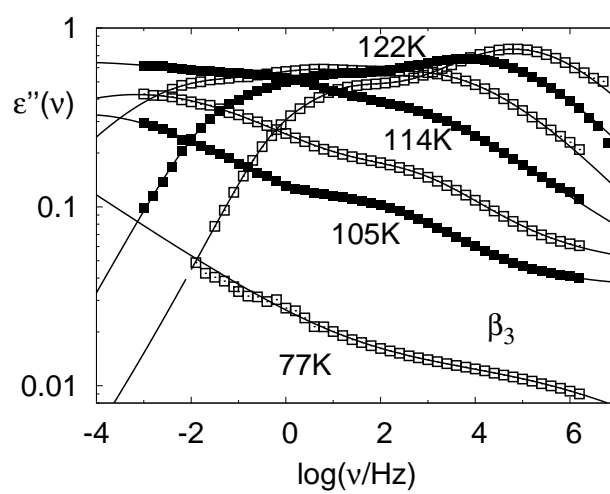


Abbildung D.6: M-THF in Tristyrol 70%

Fitparameter

Konz. [%]	6,6	8,1	12	25	50	70	100
T_G^{diel} [K]	218	207	194	178	139	115	91,4
T_0 [K]	160	151	144	129	102	83	75
B [K]	2471	2300	1933	1925	1220	1105	641
τ_0 [10^{-14} s]	0,03	0,1	1	0,9	91	111	0,2
m	53	50	51	47	41	41	87

Tabelle D.1: Parameter der gefitteten *VFT*-Kurven an die Relaxationszeiten der α -Prozesse. Die Glasübergangstemperaturen T_G^{diel} sind für $\tau = 1000$ s angegeben, die Fragilitäten m sind nach Gleichung 1.3 bestimmt.

	$\frac{\Delta E_a}{k_B}$ [K]	τ_0 [10^{-14} s]
β_0	4164 ± 83	$5 \pm 2, 6$
β_1	4000 ± 285	$0, 01 \pm 0, 01$
β_2	4254 ± 71	$(6 \pm 3, 7) * 10^{-7}$
β_{2a}	2523 ± 106	27 ± 29
$\beta_3(8\%)$	2169 ± 68	$0, 08 \pm 0, 07$
$\beta_3(100\%)$	2169 ± 68	$0, 3 \pm 0, 12$

Tabelle D.2: Parameter der gefitteten *Arrhenius*-Kurven an die Relaxationszeiten der β -Prozesse. Beim β_3 -Prozess sind nur die Daten für 8% und 100% vorhanden.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Bernd Stühn bedanken, der mir diese Arbeit ermöglichte und mich immer sehr freundlich unterstützt hat. Für die Einführung in die experimentelle Arbeit an der Dielektrik und im Labor bedanke ich mich bei Robert Wipf, der immer mit wertvollen Ratschlägen zur Seite stand. Für die technische Ausarbeitung verschiedenster messtechnischer Pläne und schließlich für die wunderbare Zeichnung der benutzten Messzelle möchte ich mich bei Harald Hartig bedanken. Annika Fricke danke ich für die Einführung in die experimentelle Kalorimetrie. Tinka Spehr möchte ich für die schöne Zeit und die freundschaftliche Integrierung in Grenoble danken. Ebenfalls danken möchte ich Beata Walasek für die sehr wichtigen Informationen über THF und schließlich für die Bereitstellung von THF-d₈. Besonderer Dank gilt Thomas Blochowicz, der mich in die Theorie der dielektrischen Spektroskopie einführte und mit dem Gebiet der Glasphysik vertraut machte. Ohne dessen intensiver und produktiver Betreuung wäre diese Arbeit undenkbar gewesen, vielen Dank. Ein großer Dank gilt auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Experimentelle Physik kondensierter Materie*, die allesamt für ein sehr angenehmes Klima gesorgt haben und mich mit einem „Guten Morgen Bruce!“ jeden Morgen (oder Mittag) zu Höchstleistungen ermuntert haben. Schließlich danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die an meiner Arbeit immer sehr interessiert waren und mich stets ermunternd unterstützt haben.