

# **Dielektrische Untersuchungen an organischen Glasbildnern**

Dissertation

zur Erlangung eines Doktorgrades der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Tarek El Goresy

Fachbereich Physik

Juli 2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Dielektrische Spektroskopie</b> .....	3
2.1. Dielektrische Suszeptibilität.....	3
2.2. Die Antwortfunktion.....	7
2.3. Debye-Relaxation.....	10
2.4. Empirische Beschreibung der dielektrischen Relaxation.....	12
<b>3. Gläser und unterkühlte Flüssigkeiten</b> .....	18
3.1. Glaszustand und Glasübergang.....	18
3.2. Nichtexponentielle Relaxation von Glasbildnern.....	25
3.3. Modellvorstellung zum Glasübergang.....	27
3.4. Dielektrische Relaxation in Glasbildnern.....	29
<b>4. Experimentelle Durchführung</b> .....	<b>31</b>
4.1. Apparativer Aufbau.....	31
4.2. Probenpräparation.....	34
4.2.1. Überführung von Feststoffen in den Glasszustand.....	34
4.2.2. Berechnung der Konzentrationen.....	35
<b>5. Dielektrische Untersuchungen an pharmazeutischen Substanzen</b>	<b>36</b>
5.1. Arzneimittel im amorphen Zustand.....	36
5.2. Untersuchungen am System Acetaminophen-Nifedipin.....	38
5.2.1. Temperaturabhängiges Verhalten.....	39
5.2.2. Der $\alpha$ -Prozess.....	41
5.2.3. Der Tieftemperaturprozess.....	48
5.2.4. Zusammenfassung.....	54
5.3. Dielektrische Messungen an deuteriertem und protoniertem Aspirin im amophen Zustand	58
5.4. Dielektrische Relaxation des Koffeins in protonierter und deuterierter Form	64

<b>6. Dielektrische Untersuchungen am Mischsystem Butanol-Brombutan.....</b>	<b>68</b>
6.1. Debye-Prozess und Wasserstoffbrückenbildung.....	68
6.2. Experimentelle Details.....	70
6.3. Relaxationsprozesse in Abhängigkeit von der Temperatur.....	71
6.4. Frequenzabhängigkeit des primären und des Debye-Prozess.....	73
6.4.1. Auswertung der frequenzabhängigen Daten.....	73
6.4.2. Der Debye-Prozess.....	78
6.4.3. Der $\alpha$ -Prozess.....	83
6.5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse.....	88
<b>7. Zusammenfassung.....</b>	<b>96</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>98</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>103</b>

# 1. Einleitung

Amorphe Substanzen bilden schon seit Jahrzehnten einen wichtigen Schwerpunkt der Festkörperphysik. Viele chemische Systeme, von hochmolekularen Polymeren bis hin zu atomaren Metalllegierungen, lassen sich durch rasche Abkühlung in einen amorphen, festen Aggregatzustand bringen. Makroskopische Isotropie und interessante viskoelastische Eigenschaften dieser Substanzen eröffnen ein breites Anwendungsgebiet, das heute neben den klassischen Silikatgläsern eine fast unüberschaubare Vielfalt an "maßgeschneiderten" Verbindungen aufweist.

Trotz der Vielfalt unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften von amorphen Systemen lassen sich bei genauerer Betrachtung einige Prinzipien erkennen, welche universellen Ursprungs zu sein scheinen: Unabhängig von der chemischen Struktur gibt es Eigenschaften, die bei allen Gläsern zu beobachten sind. Die strukturelle Ursache dieser Eigenschaften ist sicher in der molekularen Unordnung der amorphen Systeme zu suchen. Die dynamischen Eigenschaften werden maßgeblich durch das kontinuierliche, allmähliche Ausfrieren der Bewegungsfreiheitsgrade bestimmt.

Das theoretische Verständnis, dieser mit dem amorphen Zustand verknüpften Prozesse, ist bis heute unvollständig; es gibt noch keine Theorie, die alle beobachteten Phänomene erklären kann.

Amorphe Systeme besitzen universelle dynamische Eigenschaften. Die Dynamik eines Glasbildners wird von unterschiedlichen Bewegungsprozessen bestimmt. Einerseits sei hier die molekulare Reorientierung, auch primäre oder  $\alpha$ -Relaxation genannt. Sie ist mit der Viskosität des untersuchten Stoffes verknüpft. Andererseits tragen auch so genannte Sekundär- oder Zusatzprozesse zur Dynamik amorpher Systeme bei. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung dieser Zusatzprozesse und ihrer Korrelation zur  $\alpha$ -Relaxation.

In dieser Arbeit wird über Untersuchungen an verschiedenen niedermolekularen, organischen Glasbildnern berichtet. Dabei besitzen die Substanzen Koffein, Aspirin, Nifedipin und Acetaminophen eine pharmazeutische Relevanz. Des Weiteren wurden Experimente an Mischungen aus 1-Butanol und 1-Brombutan durchgeführt, um die Rolle des Wasserstoffbrückennetzwerks und somit einen zusätzlichen Relaxationsprozess zu studieren, der als Debye-Relaxation bezeichnet wird.

Die in dieser Arbeit verwendete Technik der dielektrischen Spektroskopie ist für die Untersuchungen, aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber jeder Bewegung, die mit einer Änderung des Gesamtdipolmomentes einhergeht, besonders geeignet die erwähnten Systeme zu untersuchen. So ist der Debye-Prozess nur mit dielektrischen Experimenten beobachtbar. Zudem zeichnet dielektrische Spektroskopie sich gegenüber anderen Methoden durch einen breiten Frequenzbereich und kurze Messzeiten aus.

Im nachfolgenden, zweiten Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie kurz vorgestellt und die in dieser Arbeit verwendeten Anpassungsfunktionen diskutiert. Die wichtigsten dynamischen Eigenschaften von amorphen Systemen werden im dritten Kapitel dieser Arbeit angerissen. Das vierte Kapitel beschreibt die experimentelle Umsetzung der dielektrischen Untersuchungen. Das verwendete Spektrometer und die Präparation der Proben sind dort dargestellt.

Über Experimente an pharmazeutisch relevanten Stoffen wird im fünften Kapitel berichtet. Dort sind Untersuchungen an den Mischungen Acetaminophen und Nifedipin dargestellt. In solchen Mischsystemen tritt neben den thermodynamischen Variablen Druck und Temperatur ein weiterer Parameter, die relative Konzentration der beiden Komponenten, auf. Dessen Einfluss auf die verschiedenen dynamischen Prozesse kann zu neuen Einsichten in die Relaxationsmechanismen führen. An verschiedenen Isotopomeren von Aspirin und Koffein

sollen dynamische Eigenschaften in der Nähe des Glasübergangs an einkomponentigen (pharmazeutisch relevanten) Systemen untersucht werden.

Im sechsten Kapitel wird an dem Mischsystemen Butanol-Brombutan ein zusätzlicher Relaxationsprozess untersucht, der den Wasserstoffbrücken des Alkohols zugeschrieben wird. Da die Anzahl der Wasserstoffbrücken in diesem System einstellbar ist, dient es als Modell für die in der Biologie hochrelevanten Wasserstoffbrückenstrukturen.

Im siebten Kapitel werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

## 2. Dielektrische Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der dielektrischen Relaxation kurz umrissen. Außerdem werden die verwendeten Anpassungsfunktionen zur Beschreibung der experimentellen Daten vorgestellt und deren Form diskutiert.

### 2.1. Dielektrische Suszeptibilität

Greift ein externes elektrisches statisches Feld durch eine Materie, so gilt folgender Zusammenhang zwischen dielektrischer Verschiebung  $D$  des Materials und elektrischer Feldstärke  $E$ :

$$D = \varepsilon^* \varepsilon_0 E. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet  $\varepsilon^*$  die komplexe Dielektrizitätskonstante des Materials und  $\varepsilon_0$  die Influenzkonstante ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  As/Vm). Subtrahiert man von  $D$  den Anteil  $D_0$ , welcher durch die dielektrische Verschiebung des Vakuums zustande kommt, so erhält man die Polarisation  $P$ :

$$P = D - D_0 = (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 E = \chi^* \varepsilon_0 E, \quad (2.2)$$

$$\chi^* = \varepsilon^* - 1.$$

$\chi^*$  ist die dielektrische Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit) eines Materials unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes. Wird ein äußeres elektrisches Wechselfeld an die Substanz angelegt, so wird  $\chi^*$  eine Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ . Außerdem ist  $\chi^*$  eine von Temperatur und Druck abhängige Größe.

Wird an einem Dielektrikum ein externes elektrisches Feld angelegt, so versuchen die im Stoff vorhandenen Ladungsträger (Elektronen, Ionen, Dipole) sich in Richtung des elektrischen Feldes auszurichten, was jedoch eine endliche Zeit dauert. Das System strebt durch die veränderten äußeren Bedingungen einen neuen Gleichgewichtszustand an. Dieser Prozess wird dielektrische Relaxation genannt.

Die komplexe Dielektrizitätskonstante verbindet über Gl. 2.1 die dielektrische Verschiebung mit dem anliegenden externen Feld. Ist das angelegte elektrische Feld für eine ausreichende lange Zeit konstant, so befinden sich Polarisation und elektrisches Feld gemäß Gl. 2.2 im Gleichgewicht.

Bei schneller Änderung des elektrischen Feldes können jedoch nicht mehr alle Ladungsträger der Ausrichtung des elektrischen Feldes folgen, demnach sind dann Polarisation und elektrisches Feld dann nicht im Gleichgewicht. Aus der Dielektrizitätskonstante wird deshalb eine Funktion der Zeit. Bei periodischer Anregung zeigt sich außerdem, dass  $\varepsilon^*$  frequenzabhängig ist und dass zwischen dielektrischer Verschiebung bzw. Polarisation und dem äußerem elektrischen Feld eine Phasenverschiebung zu finden ist.

Im Folgenden betrachten wir ein sinusförmiges elektrisches Feld:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t). \quad (2.3)$$

Bei genügend kleiner Frequenz bewegen sich alle Ladungsträger mit der gleichen Phase wie das äußere elektrische Feld. Wird aber dessen Frequenz so groß, dass nicht alle Ladungsträger dem elektrischen Feld folgen können, dann hinken diese mit derselben Frequenz, aber mit einer konstanten Phasenverschiebung  $\Theta$  dem äußeren Feld hinterher. Die Größe  $\Theta$  hängt wiederum von der angelegten Frequenz ab. Für die dielektrische Verschiebung  $D$  gilt somit:

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \Theta). \quad (2.4)$$

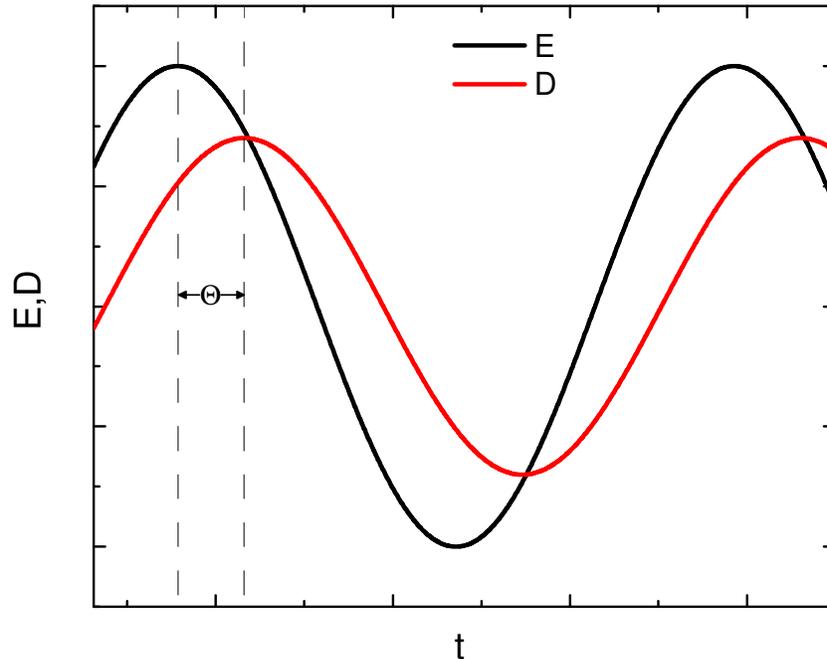


Abb.2.1 Der Verlauf des äußeren elektrischen Feldes  $E(t)$  und der dielektrischen Verschiebung  $D(t)$  mit der konstanten Phasenverschiebung  $\Theta$ .

Die dielektrische Verschiebung kann man in zwei Terme aufspalten. Ein Anteil befindet sich in Phase mit dem elektrischen Feld, der andere ist um  $\pi/2$  verschoben:

$$\begin{aligned} D(t) &= D_0 \cos(\delta) \cos(\omega t) - D_0 \sin(\delta) \sin(\omega t) \\ &= \epsilon'(\omega) \epsilon_0 E \cos(\omega t) - \epsilon''(\omega) \epsilon_0 E \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hierbei wurde Gl.2.1 ausgenutzt. Für die komplexe, frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante gilt demnach:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega). \quad (2.6)$$

Der Realteil  $\epsilon'(\omega)$  beschreibt den Anteil von  $\epsilon^*(\omega)$ , der mit dem äußeren Feld in Phase ist. Er ist ein Maß für die gespeicherte Energie des Systems. Der Imaginärteil  $\epsilon''(\omega)$  gibt den Betrag von  $D(t)$  an, der um  $\pi/2$  verschoben ist. Er ist ein Maß für die vom Material absorbierte und in Wärme umgewandelte Energie. Deshalb wird  $\epsilon''(\omega)$  auch als dielektrischer Verlust bezeichnet.

Das Verhalten eines realen verlustbehafteten Probenkondensators in Abhängigkeit der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes kann mit Hilfe des folgenden Ersatzschaltbildes diskutiert werden.

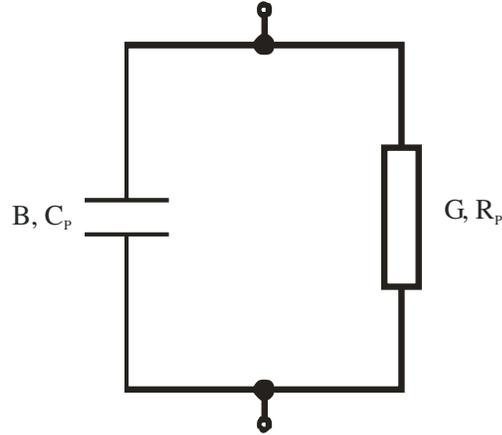


Abb.2.2 Ersatzschaltbild eines realen Kondensators. Der Kapazität  $C_p$  ist die Admittanz  $B$  und dem Widerstand  $R_p$  der Wirkleitwert  $G$  zugeordnet.

Ein Kondensator  $C_p$  befinde sich mit einem Widerstand  $R_p$  in einer Parallelschaltung. Da sich die Admittanzen  $B$  und  $G$  bei dieser Anordnung addieren, ergibt sich für die Admittanz  $Y^*$  des Ersatzschaltbildes:

$$Y^* = G + iB = 1/R_p + i\omega C_p. \quad (2.7)$$

Die Admittanz  $Y^*$  kann man mit Hilfe von Gl. 2.6 und der komplexen Kapazität  $C^*$  des Kondensators ausdrücken:

$$\begin{aligned} Y^* &= i\omega C^* = i\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 A/d = i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')\varepsilon_0 A/d = \omega C_0(\varepsilon'' + i\varepsilon') \\ &= (\omega C_0 \varepsilon'') + i(\omega C_0 \varepsilon') \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Fläche  $A$  der Kondensatorplatten und deren Abstand  $d$  werden hierbei mit der Influenzkonstante  $\varepsilon_0$  zu der geometrischen Kapazität  $C_0$  zusammengefasst. Durch Vergleich der Gl.en 2.7 und 2.8 erhält man folgende Gl.en zur Berechnung von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$ :

$$\varepsilon' = \frac{d}{\varepsilon_0 A} C_p = \frac{C_p}{C_0} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \frac{1}{R_p} = \frac{G}{\omega C_0} \quad (2.10)$$

Der Quotient von Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion heißt Verlustwinkel  $\tan(\delta)$ . Da er nicht von der geometrischen Kapazität abhängt, wird dieser in der Praxis häufig bei unklarer Probengeometrie verwendet.

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\omega G}{C_p} \quad (2.11)$$

Um unterschiedliche Materialien zu charakterisieren, wird die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon^*(\omega)$  bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen bestimmt. Abbildung 2.3 zeigt den typischen Verlauf von  $\varepsilon'(\omega)$  und  $\varepsilon''(\omega)$  bei einer konstanten Temperatur.

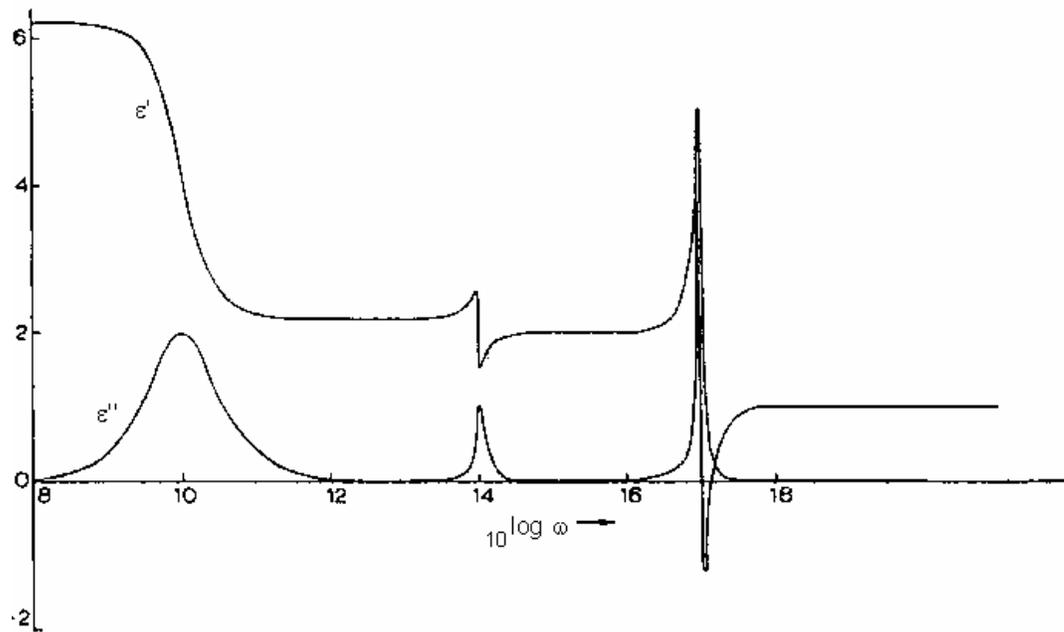


Abb.2.3 Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon^*(\omega)$  eines polaren Stoffes [Böt 78]

Polare Stoffe zeigen gewöhnlich drei Relaxationsprozesse. Zum einem gibt es die elektronische Polarisation, welche ihre Ursache in der Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber der Kerne hat. Die entsprechenden Resonanzeffekte treten bei Frequenzen um  $10^{17}$  Hz auf. Im Frequenzbereich um  $10^{14}$  Hz –  $10^{17}$  Hz wird die ionische Polarisation beobachtet. Sie kommt durch die gegenseitige Verschiebung der Ionengitter zustande. Der dritte Prozess, die Orientierungspolarisation kommt durch die Ausrichtung der permanenten Dipole mit dem elektrischen Feld zustande. Typische Frequenzen für diesen Prozess liegen zwischen  $10^{-3}$  Hz und  $10^{12}$  Hz. Mit der Orientierungspolarisation ist kein Resonanzphänomen verknüpft, deshalb ist der dielektrische Verlust deutlich breiter als die Verluste der anderen beiden Prozesse. Das Maximum des Imaginärteiles und die größte Änderung des Realteiles der dielektrischen Funktion treten in aller Regel bei derselben Frequenz auf. Bei dieser Frequenz, der so genannten Peakfrequenz, ist also die Phasenverschiebung zwischen Polarisation und dem äußeren elektrischen Feld am größten. Die Peakfrequenz hängt von der Beweglichkeit der Dipole und damit auch von der Temperatur ab. Bei größeren Frequenzen können die Dipole nicht mehr dem externen Feld folgen und  $\epsilon'$  nähert sich einem ersten Plateau an, in Abb.2.3 bei ca.  $10^{12}$  Hz, dessen Wert im Folgenden  $\epsilon_\infty$  genannt wird. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion nimmt in diesem Frequenzbereich den Wert Null an. Bei sehr kleinen Frequenzen befinden sich alle beweglichen Dipole in Phase zu dem externen Feld. Folglich nimmt  $\epsilon''$  dort ebenfalls den Wert Null an und der Realteil der dielektrischen Funktion besitzt hier ein weiteres Plateau  $\epsilon_s$ .

## 2.2. Die Antwortfunktion

In diesem Abschnitt wird eine allgemeine Theorie für das Verhalten eines linearen isotropen Dielektrikums unter dem Einfluss eines zeitabhängigen äußeren elektrischen Feldes beschrieben. Da das Superpositionsprinzip hier gültig ist, kann man das zeitabhängige elektrische Feld als Summe  $E(t) = \sum E_i(t)$  ausrechnen. Die dielektrische Verschiebung ist dann mittels  $D(t) = \sum D_i(t)$  bestimmen, wobei jedes  $D_i(t)$  aus dem entsprechenden  $E_i(t)$  zu berechnen ist. So ist es möglich, die Antwort des Systems auf ein beliebiges, bekanntes, zeitabhängiges elektrisches Feld auszurechnen, wenn man die Antwort des Systems auf einen Sprung der elektrischen Feldstärke kennt.

Gemäß Abbildung 2.4. gilt:

$$E(t) = E_1 + (E_2 - E_1) \sigma(t - t') = E_2 + (E_1 - E_2) (1 - \sigma(t - t')). \quad (2.12)$$

Wobei  $\sigma(t - t')$  die Einheitssprungfunktion ist:

$$\begin{aligned} \sigma(t - t') &= 0 \text{ für } t < t' \\ \sigma(t - t') &= 1 \text{ für } t \geq t'. \end{aligned} \quad (2.13)$$

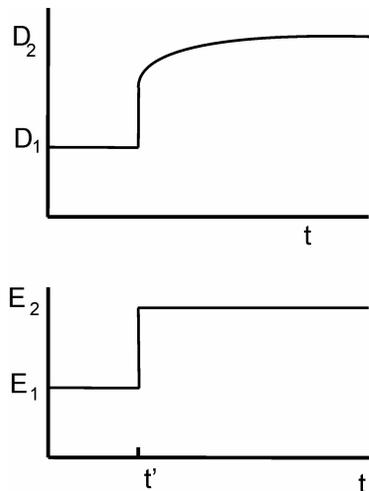


Abb.2.4 Oben: Die Antwort des Systems auf einen Sprung im elektrischen Feld.  
Unten: Angelegte Sprungfunktion.

Unmittelbar nach dem Sprung des elektrischen Feldes befindet sich das System nicht im Gleichgewicht, da die Orientierung der Dipole nicht instantan erfolgt. Die stoff- und temperaturabhängige Ausrichtung kann mit einer Stufenantwortfunktion  $\Phi(t-t')$  beschrieben werden. Die Antwortfunktion ist normiert:

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= 1 \\ \Phi(\infty) &= 0. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Damit lässt sich dann die dielektrische Verschiebung berechnen:

$$D(t) = \epsilon_s \epsilon_0 E_2 + \epsilon_s \epsilon_0 (E_1 - E_2) \Phi(t - t') \quad \text{für } t > t'. \quad (2.15)$$

Die Größen  $\epsilon_s = \epsilon^*(\omega = 0)$  und  $\epsilon_0$  sind hier die statische Dielektrizitätskonstante und die Influenzkonstante.

Betrachten wir eine Blockfunktion. Für  $t_1 - \Delta t < t \leq t_1$  hat das elektrische Feld die Größe  $E_1$ , sonst hat es den Wert Null. Dies ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Diese Funktion kann man als Überlagerung von zwei Einheitsstufenfunktionen ausdrücken:

$$E(t) = E_1 \sigma(t - t_1 + \Delta t) - E_1 \sigma(t - t_1). \quad (2.16)$$

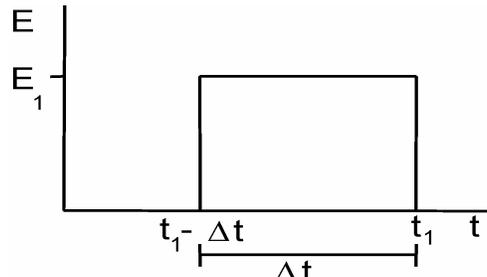


Abb.2.5 Blockfunktion

Damit lässt sich die resultierende dielektrische Verschiebung berechnen:

$$D(t) = \epsilon_s \epsilon_0 E_1 [\Phi(t - t_1 + \Delta t) - \Phi(t - t_1)] \quad \text{für } t \geq t_1. \quad (2.17)$$

Eine beliebige Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes kann angenähert werden, indem man das elektrische Feld in viele einzelne Blockfunktionen  $E_i$  aufteilt, so dass  $E = \sum E_i$ . Daraus ergibt sich für die dielektrische Verschiebung:

$$D(t) = \epsilon_s \epsilon_0 \sum_i E_i [\Phi(t - t_i + \Delta t) - \Phi(t - t_i)]. \quad (2.18)$$

Mit größerer Zahl der Blockfunktionen wird die Approximation immer besser. Im Grenzfall infinitesimaler Größe geht die Summe in ein Integral über, wobei  $\{-[\Phi(t - t_i + \Delta t) - \Phi(t - t_i)]/\Delta t\}$  in den Differentialquotienten  $\{-\partial\Phi(t-t')/\partial(t-t')\}$  übergeht:

$$D(t) = \int_{-\infty}^t E(t') \frac{\partial\Phi(t-t')}{\partial(t-t')} dt' = \epsilon_s \epsilon_0 \int_{-\infty}^t E(t') \varphi(t-t') dt' \quad (2.19)$$

Der Term  $\varphi(t-t')$  beschreibt hier die Pulsantwortfunktion.

$$\varphi(t-t') = \frac{\partial}{\partial(t-t')} \Phi(t-t'). \quad (2.20)$$

Die bisherigen Überlegungen beinhalten sowohl den Orientierungsanteil als auch den ionischen und elektronischen Anteil der Polarisation. Die dielektrische Relaxationsspektroskopie wird in aller Regel in einen Frequenzbereich von  $10^{-6}$ - $10^{12}$  Hz angewandt, das heißt die elektrische und ionische Polarisation ( $t < 10^{-12}$ s) treten bei den beobachtbaren Zeitskalen instantan auf. Darum werden im Folgenden deren Beiträge im Term  $\epsilon_\infty$  zusammengefasst und nur der Beitrag der Orientierungspolarisation als Funktion der Zeit angesehen. Damit ergeben sich für die Stufenantwortfunktion und für Pulsantwortfunktion folgende Beziehungen:

$$\Phi(t-t') = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} [1 - \sigma(t-t')] + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \Phi_{Or}(t-t') \quad (2.21)$$

$$\varphi(t-t') = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \delta(t-t') + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \varphi_{Or}(t-t'). \quad (2.22)$$

Hierbei ist  $\Phi_{Or}(t-t')$  die Stufenantwortfunktion der Orientierungspolarisation und  $\varphi_{Or}(t-t')$  die zugehörige Pulsantwortfunktion.

Durch die Überlagerung der Pulsantworten ist es möglich, die Antwort des Dielektrikums auf eine sinusförmige Wechselspannung zu beschreiben. Für die dielektrische Antwort gilt dann:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_s E_0 \int_{-\infty}^t \cos(\omega t') \varphi(t-t') dt' = \varepsilon_0 \varepsilon_s E_0 \int_{-\infty}^t \cos[\omega(t-t')] \varphi(t') dt' \quad (2.23)$$

Nach Anwendung eines Additionstheorems und mittels Gl. 2.5 ergeben sich für Realteil und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \int_0^\infty \cos(\omega t') \varphi(t') dt' \quad (2.24)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \int_0^\infty \sin(\omega t') \varphi(t') dt' \quad (2.25)$$

Die komplexe Dielektrizitätskonstante lässt sich damit wie folgt ausdrücken:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_s \int_0^\infty \exp(-i\omega t') \varphi(t') dt' \quad (2.26)$$

Durch die halbseitige Fourier-Transformation ist es möglich, dielektrische Untersuchungen im Zeitgebiet mit Messungen im Frequenzgebiet zu vergleichen. Unter einer Untersuchung im Zeitgebiet versteht man die Messung des zeitlichen Verlaufes der Polarisation als Antwort auf ein angelegtes sprungförmiges elektrisches Feld. Sie hat gegenüber der frequenzabhängigen Messung den Vorteil, dass man durch eine einzige Messung Informationen über viele Frequenzen erhält, während bei der Untersuchung in der Frequenzdomäne die Antwort des Systems auf jede Frequenz einzeln gemessen wird.

Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante sind nicht voneinander unabhängig. Sie lassen sich durch die Kramers-Kronig-Relationen ineinander umrechnen [Kre 03]:

$$\varepsilon'(\omega_0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.27)$$

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \omega_0 \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.28)$$

Im Falle von  $\omega_0 \rightarrow 0$  nimmt  $\varepsilon'$  den Wert  $\varepsilon_s$  an. Diese Beziehungen werden oft zur Auswertung von Untersuchungen verwendet, bei denen nur eine der beiden Größen experimentell zugänglich ist.

## 2.3. Debye-Relaxation

Nach einer zeitlichen Änderung des externen elektrischen Feldes gelangt die elektrische Polarisation erst nach einer gewissen Zeit ins Gleichgewicht. Der einfachste Ansatz deren Zeitabhängigkeit zu berechnen, ist die Annahme, dass die Änderung der Polarisation proportional zu ihrer Entfernung vom Gleichgewichtswert ist. Dies führt zur folgenden Differentialgleichung:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (2.29)$$

Die inverse Proportionalitätskonstante  $\tau$  heißt Relaxationszeit oder Korrelationszeit und sie ist ein Maß dafür, wie schnell sich die Dipole mit dem äußeren Feld ausrichten. Die Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$P(t) = P_s (1 - e^{-t/\tau}). \quad (2.30)$$

Daraus ergibt sich die Stufenantwortfunktion  $\Phi = e^{-t/\tau}$ .

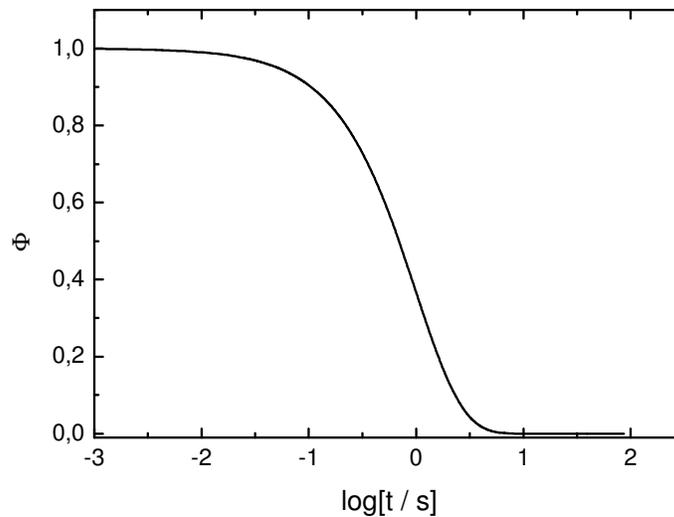


Abb.2.6 Stufenantwortfunktion der Debye-Relaxation

Für die Umrechnung in das Frequenzgebiet führt man die oben beschriebene Fourier-Transformation durch. Man erhält die sogenannte Debye-Gleichung:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+i\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1+i\omega\tau}. \quad (2.31)$$

Diese lässt sich noch in Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante aufspalten:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \quad (2.32)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.33)$$

In Abb.2.7 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion illustriert. Das Maximum des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$  liegt bei  $\omega_{\max}\tau = 1$ . Die Halbwertsbreite von  $\epsilon''$  beträgt 1,14 Dekaden. In der logarithmischen Darstellung hat der Imaginärteil die Form einer zu  $\omega = 1/\tau$  symmetrischen Glockenkurve. Im Unterschied dazu ist der Realteil punktsymmetrisch an seinem Wendepunkt.

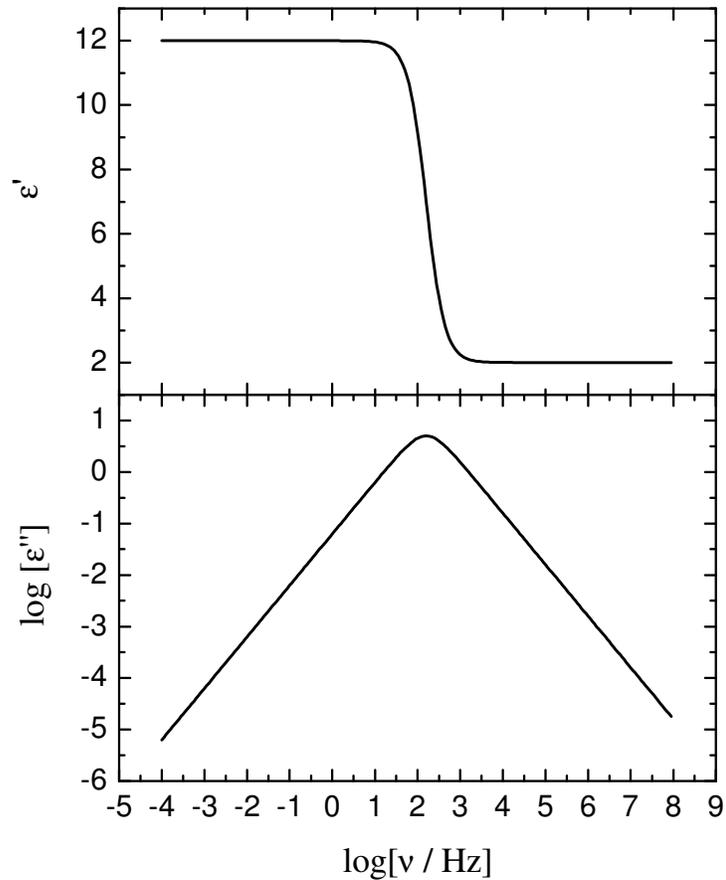


Abb.2.7 Real und Imaginärteil einer Debye-Funktion im Frequenzgebiet.

## 2.4. Empirische Beschreibung der dielektrischen Relaxation

In den meisten Fällen zeigen experimentelle Spektren Abweichungen vom Debye-Verhalten. Im Zeitgebiet erreicht die Antwortfunktion häufig zu einem späteren Zeitpunkt ihren Gleichgewichtswert als eine Exponentialfunktion und wirkt im Vergleich zur ihr gestreckt. Im Frequenzgebiet ist die dielektrische Verlustkurve oft breiter als die Debye-Funktion.

Zur Beschreibung nichtidealer Funktionen im Zeitgebiet wird oftmals die nach Kohlrausch, Williams und Watts benannte KWW-Funktion [Koh 54], [Wil 70] verwendet, die in der englischsprachigen Literatur als *stretched exponential function* bezeichnet wird:

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right]. \quad (2.34)$$

Sie enthält neben dem Vorfaktor  $\Phi_0$  und der Relaxationszeit  $\tau$  den Dehnungskoeffizienten  $\beta_{\text{KWW}}$ , der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. In Abb.2.8 sind KWW-Funktionen für unterschiedliche  $\beta_{\text{KWW}}$  illustriert.

Die mittlere Relaxationszeit berechnet sich gemäß [Wil 70]:

$$\langle \tau \rangle = \tau_{\text{KWW}} \Gamma(1/\beta_{\text{KWW}}) / \beta_{\text{KWW}}. \quad (2.35)$$

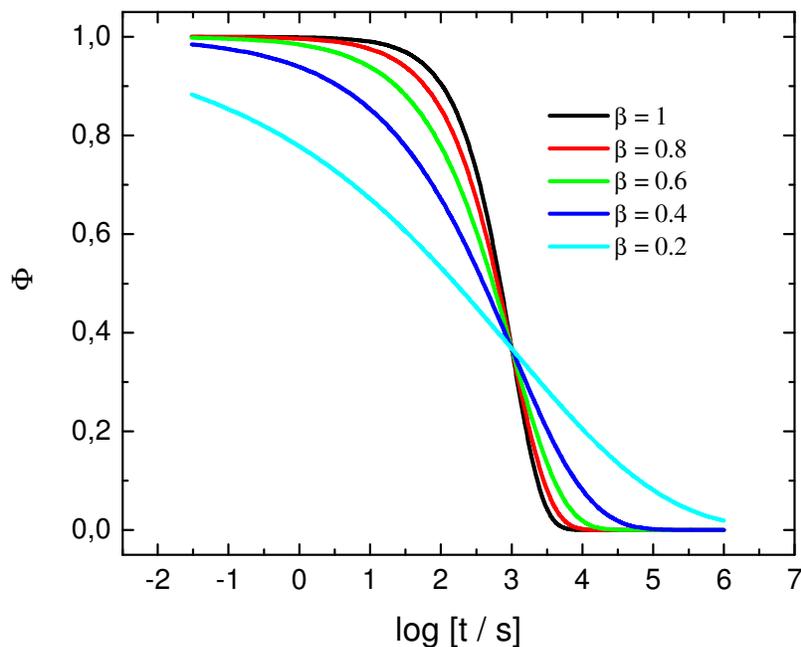


Abb.2.8 Die Kohlrausch-Funktion für verschiedene Dehnungskoeffizienten  $\beta$ . Mit kleiner werdendem  $\beta$  wird der Verlauf der Antwortfunktion flacher.

Im Frequenzgebiet sind einige phänomenologische Funktionen vorgeschlagen worden, um die beobachtbaren Verbreiterungen zu beschreiben. Meist handelt es sich um Abwandlungen der Debye-Funktion.

Ein symmetrisch verbreitertes Spektrum kann durch die Cole-Cole-Funktion [Col 41] beschrieben werden:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\alpha} \quad (2.36)$$

Der Breitenparameter  $\alpha$  besitzt einen Wertebereich von 0 bis 1. Für  $\alpha = 1$  erhält man die Debye-Funktion. In der Literatur findet man manchmal neben dieser auch eine andere Schreibweise der Cole-Cole-Funktion, bei der der Exponent  $\alpha$  durch  $(1-\alpha)$  ersetzt wird.

In der doppelt logarithmischen Auftragung des dielektrischen Verlustes nimmt die Steigung der Niederfrequenzflanke des Maximum den Wert  $\alpha$  und auf dessen Hochfrequenzflanke den Wert  $-\alpha$  an, wie in Abb.2.9 zu sehen ist. Real und Imaginärteil der Cole-Cole Funktion besitzen folgende Form:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left( 1 - \frac{\sinh(\alpha \ln(\omega\tau_{CC}))}{\cosh(\alpha \ln(\omega\tau_{CC})) + \sin((1/2)\pi(1-\alpha))} \right) \quad (2.37)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left( 1 - \frac{\cosh((1/2)\pi(1-\alpha))}{\cosh(\alpha \ln(\omega\tau_{CC})) + \sin((1/2)\pi(1-\alpha))} \right) \quad (2.38)$$

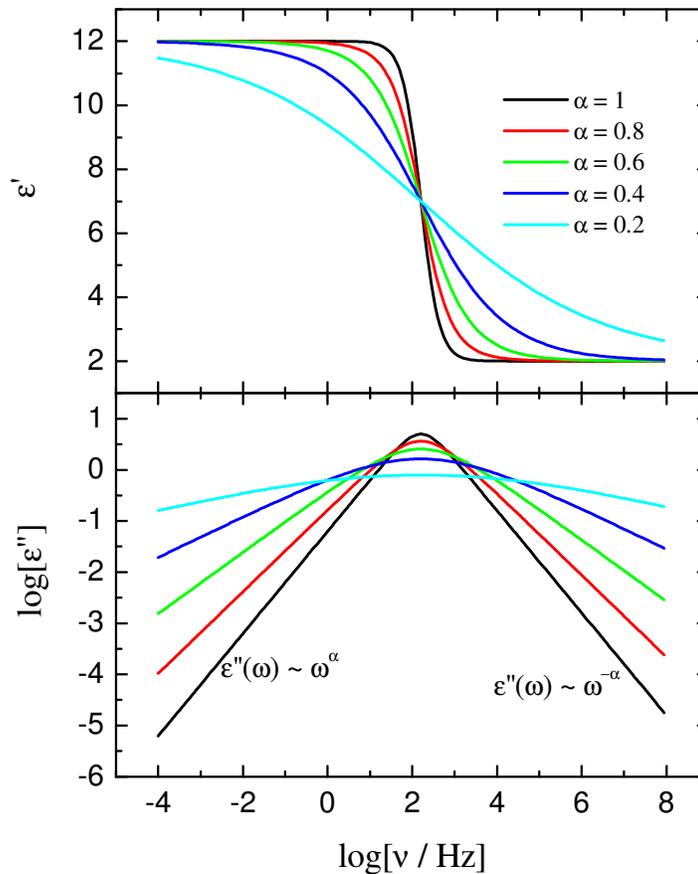


Abb.2.9 Real und Imaginärteil der Cole-Cole-Funktion für verschiedene  $\alpha$ .

Da die Cole-Cole Funktion nur eine symmetrische Verbreiterung der Debye-Funktion ist, entspricht  $\tau_{CC}$  dem Kehrwert der Peakfrequenz, das heißt  $\tau_{CC} = \tau_{max} = \omega_{max}^{-1}$  an. Aus dem selben Grund sind auch  $\tau_{CC}$  und die mittlere Relaxationszeit  $\langle \tau \rangle$  identisch.

Bei vielen Glasbildnern ist jedoch eine asymmetrische Verbreiterung des Relaxationspektrums zu beobachten. Eine Möglichkeit diese zu beschreiben ist, die Cole-Davidson-Funktion [Dav 51]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\beta} \quad (2.39)$$

Der Parameter  $\beta$  beschreibt die Asymmetrie der dielektrischen Funktion. Den Debye-Fall erhält man für  $\beta = 1$ . Der Exponent  $\beta$  wird manchmal in der Literatur auch als  $\gamma$  bezeichnet.

Auf der Niederfrequenzflanke des Maximums von  $\epsilon''$  erhält man in der doppelt-logarithmischen Auftragung die Steigung  $+1$ , auf der Hochfrequenzflanke die Steigung  $-\beta$ . Die Cole-Davidson-Funktion lässt sich wie die zuvor besprochenen Funktionen in Real- und Imaginärteil zerlegen:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\cos(\varphi))^\beta \cos(\beta\varphi) \quad (2.40)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\cos(\varphi))^\beta \sin(\beta\varphi) \quad \text{mit } \varphi = \arctan(\omega\tau_{CD}) \quad (2.41)$$

In Abb.2.10 ist Real- und Imaginärteil der Cole-Davidson-Funktion für unterschiedliche Breitenparameter  $\beta$  zu sehen.

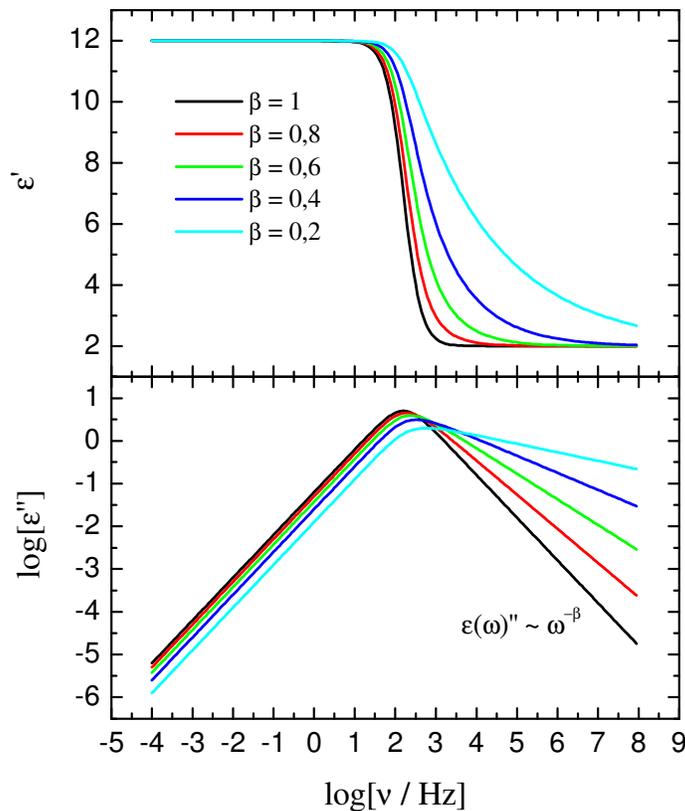


Abb.2.10 Real- und Imaginärteil der Cole-Davidson-Funktion für verschiedene Parameter  $\beta$ .

Im Gegensatz zur Cole-Cole-Funktion ist der Kehrwert von  $\tau_{CD}$  nur für  $\beta = 1$  die Frequenz  $\omega_{max}$ , bei welcher der dielektrische Verlust ein Maximum zeigt. Zwischen  $\omega_{max}$  und  $\tau_{CD}$  gilt folgender Zusammenhang:

$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau_{CD}} \tan\left(\frac{\pi}{2+2\beta}\right) \text{ bzw. } \tau_{max} = \tau_{CD} \left[ \tan\left(\frac{\pi}{2+2\beta}\right) \right]^{-1} \quad (2.42)$$

Aufgrund der asymmetrischen Verbreiterung ist aber auch dieses  $\tau_{CD}$  nicht die mittlere Relaxationszeit  $\langle\tau\rangle$ . Diese erhält man aus:

$$\langle\tau\rangle = \tau_{CD} \beta \quad (2.43)$$

In Abb.2.11 sind die Kehrwerte von  $\tau_{CD}$ ,  $\tau_{max}$  und  $\langle\tau\rangle$  in einer Kurve des Imaginärteiles einer Cole-Davidson-Funktion eingezeichnet.

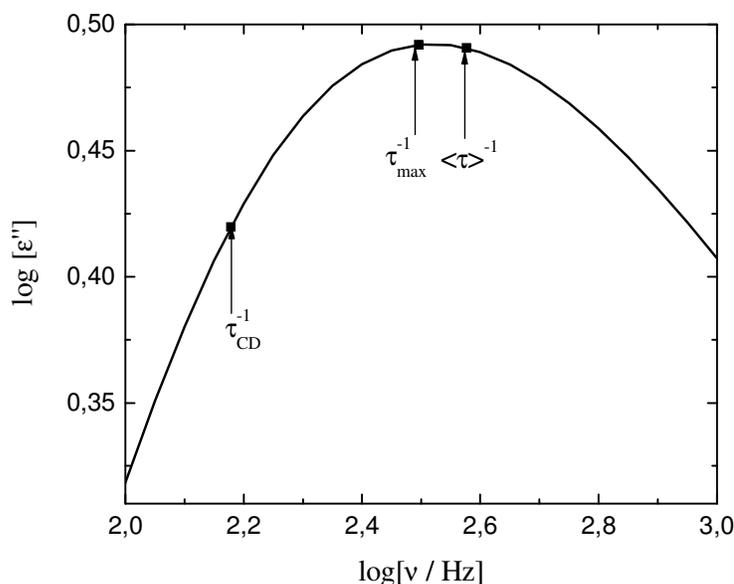


Abb.2.11 Dielektrischer Verlust einer Cole-Davidson-Funktion mit  $\beta = 0,4$  und eingezeichneten  $\tau_{CD}$ ,  $\langle\tau\rangle$  und  $\tau_{max}$

Einige dielektrische Spektren zeigen bei doppelt-logarithmischer Auftragung des Verlustes zusätzlich zu einer asymmetrischen Verbreiterung noch eine geringere Steigung als 1 im Niederfrequenzbereich auf. Solche Spektren können durch eine von Havriliak und Negami vorgeschlagenen Funktion angepasst werden [Hav 66]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1+(i\omega\tau_{HN})^{\alpha})^{\beta}} \quad (2.44)$$

Für  $\alpha = 1$  erhält man die Cole-Davidson-Funktion und für  $\beta = 1$  die Cole-Cole-Funktion. Real- und Imaginärteil der Havriliak-Negami-Funktion lauten:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos(\beta\phi)}{(1+2(\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha} \sin(\frac{1}{2}\pi(\alpha-1)) + (\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha})^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.45)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin(\beta\phi)}{(1+2(\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha} \sin(\frac{1}{2}\pi(\alpha-1)) + (\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha})^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.46)$$

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

In der doppelt-logarithmischen Auftragung betragen die Steigungen der Tief- und Hochfrequenzflanke des dielektrischen Verlustes  $\alpha$  und  $-\alpha\beta$ , wie in Abb.2.12 zu sehen ist.

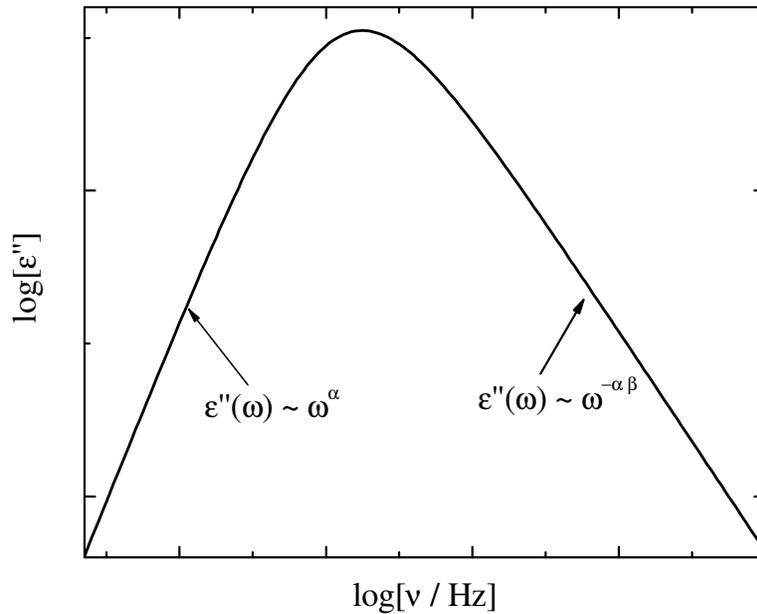


Abb.2.12 Die Niederfrequenzflanke des Verlustspektrums einer Havriliak-Negami-Funktion weist die Steigung  $\alpha$  und die Hochfrequenzflanke die Steigung  $-\alpha\beta$  in einer doppelt logarithmischen Auftragung auf. In diesem Beispiel ist  $\alpha = \beta = 0,6$ .

Die Position des Maximums im Imaginärteil der dielektrischen Funktion kann bei bekannten  $\alpha$  und  $\beta$  wie folgt berechnet werden:

$$\omega_{\text{max}} = \frac{1}{\tau_{\text{HN}}} \left[ \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2+2\beta}\right) \right]^{1/\beta} \left[ \sin\left(\frac{\alpha\beta\pi}{2+2\beta}\right) \right]^{-1/\beta} \quad \text{bzw.} \quad (2.47)$$

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

Für die mittlere Relaxationszeit  $\langle\tau\rangle$  gibt es keinen analytischen Ausdruck. Deshalb werden in dieser Arbeit werden die Relaxationszeiten mittels  $\tau_{\text{max}}$  ausgedrückt.

Häufig tritt bei gemessenen Spektren zusätzlich neben Relaxationsprozessen ein Leitfähigkeitsbeitrag auf. Dieser wird hervorgerufen durch bewegliche Ionen und damit einhergehenden Elektrodenpolarisation. Diese Effekte zeigen sich bei kleinen Frequenzen durch einen linearen Anstieg des dielektrischen Verlustes. Beschrieben werden kann dieser mittels:

$$\varepsilon_{\sigma} = i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N. \quad (2.48)$$

Dieser Term wird zu der entsprechenden Funktion dazu addiert. Im Falle der Havriliak-Negami-Funktion ergibt sich beispielsweise für die komplexe dielektrische Funktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha})^{\beta}} + i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N \quad (2.49)$$

In Abb. 2.13 sind Real- Imaginärteil einer mit Gl.2.49 berechneten dielektrische Funktion und der Einfluss der Fitparameter auf deren Form dargestellt .

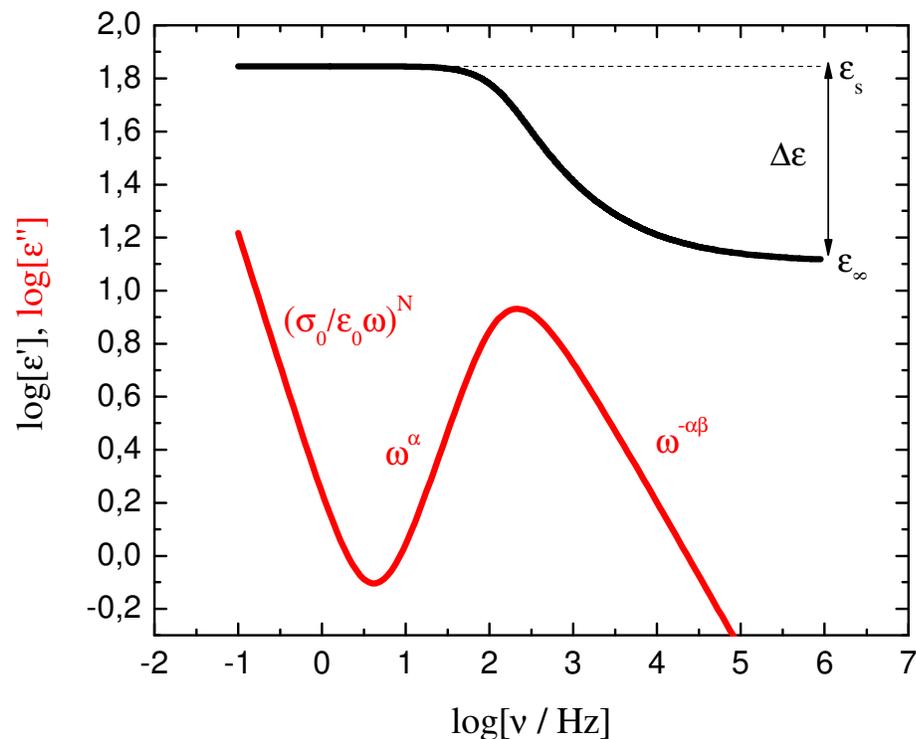


Abb.2.13 Darstellung. einer komplexen Dielektrizitätskonstanten bestehend aus einem Leitfähigkeitsterm und einer Havriliak-Negami-Funktion.

## 3. Gläser und unterkühlte Flüssigkeiten

Gläser sind seit prähistorischen Zeiten bekannt und in Gebrauch [Cab 91] [Zar 91] und auch heute aus den täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Die moderne Definition von Gläsern als nicht kristalline Flüssigkeiten schließt auch Polymere und Glaskeramiken mit ein, die technische Anwendungen haben. Obwohl Gläser und der Glasübergang von einer Flüssigkeit zum Glasszustand seit Langem untersucht werden, ist der Glaszustand noch nicht sehr gut verstanden. Während der letzten 30 Jahre führten theoretische und experimentelle Fortschritte zu größerem Interesse an der Physik der Gläser. Die meisten der neueren Untersuchungen auf diesem Gebiet konzentrieren sich, wie diese Arbeit auch, auf das dynamische Verhalten von Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten.

### 3.1. Glaszustand und Glasübergang

Wird eine Flüssigkeit schnell genug unterhalb ihres Gefrierpunktes abgekühlt, so wird diese immer viskoser, bis sie innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls zu einem amorphen Festkörper erstarrt. Im Unterschied zum Kristall weist dieser Festkörper keine geordnete Struktur auf und wird als Glas bezeichnet.

Ob man beim Abkühlen einer Flüssigkeit ein Glas erhält, ist unter anderem auch von der Abkühlrate abhängig. Bei einer zu kleinen Rate kristallisiert die Substanz, da der Kristall gegenüber dem Glas thermodynamisch stabiler ist. Der glasartige Zustand ist ein Nicht-Gleichgewichtszustand und deshalb thermodynamisch benachteiligt. Er kann allerdings kinetisch auf einer langen Zeitskala stabil sein, wie das Beispiel des amorphen  $\text{SiO}_2$  (Fensterglas) zeigt [Zan 98][Zan99].

Es existieren auch Substanzen, die nicht oder nur schwer kristallisieren wie zum Beispiel einige Polymere. Bei diesen Stoffen bilden sich in der Flüssigkeit statistische Knäuel, die sich gegenseitig durchdringen, was die Bildung einer Elementarzelle, wie sie zur Kristallisation erforderlich ist, erschwert.

Man kann annehmen, dass der Glaszustand ein universelles Phänomen ist, sofern die Abkühlgeschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet [Jäc 81]. Die Größe dieses Wertes hängt von den physikalischen Eigenschaften der Substanz ab.

Die Änderung des spezifischen Volumens  $V_{sp}$  eines Stoffes ist ein typisches Merkmal für den Übergang von einer Flüssigkeit zu einem Festkörper. In Abbildung 3.1 ist dies schematisch für eine Substanz, die sowohl ein Glas bilden als auch kristallisieren kann, dargestellt. Bei genügend kleiner Abkühlrate wandelt sich die Flüssigkeit am Schmelzpunkt  $T_m$  in einen kristallinen Festkörper um. Dies ist ein Phasenübergang erster Ordnung, welcher sich durch die sprunghafte Änderung des spezifischen Volumens bemerkbar macht. Dies verhält sich bei einer glasartigen Erstarrung der Flüssigkeit anders. Zwar nimmt  $V_{sp}$  mit sinkender Temperatur ebenfalls ab, jedoch erhält man hier keinen scharfen Übergangspunkt, sondern einen mehr oder weniger großen Übergangstemperaturbereich. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  lässt sich durch Extrapolation von  $V_{sp}$  im Glaszustand zurück zur unterkühlten Flüssigkeit ermitteln. Bei verschiedenen Kühlraten erhält man unterschiedliche Glasübergangstemperaturen. Bei langsamerer Abkühlung kann die unterkühlte Flüssigkeit länger im thermodynamischen Gleichgewicht bleiben. Dies führt zu einer tieferen Glasübergangstemperatur. Im Allgemeinen sind jedoch diese Unterschiede klein, sie liegen häufig in der Größenordnung von 3-5 K. Typische Kühlraten bewegen sich zwischen 0,1 K/min und 100 K/min.

Der Glasübergang ist demnach kein Phasenübergang erster Ordnung, er ist auch kein Phasenübergang einer höheren Ordnung, sondern ein kinetisches Ereignis, bei dem die Zeitskalen der molekularen Bewegungen größer werden als die Zeitskala des Experimentes [Edi 96]. Demnach sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten, welche in Bezug auf die experimentelle Zeitskala "eingefroren" sind.

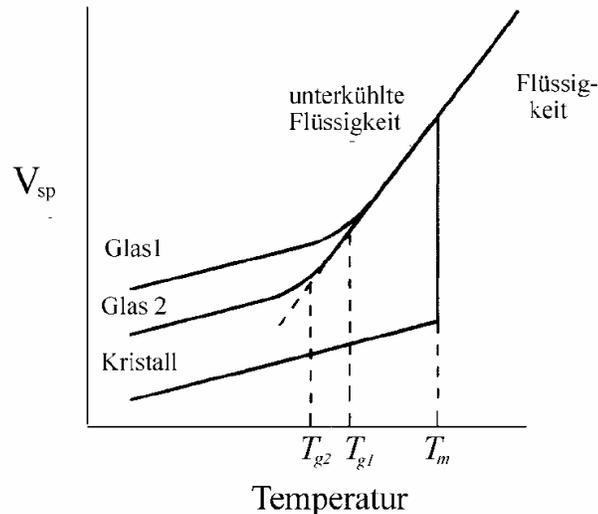


Abb.3.1 Schematische Darstellung des spezifischen Volumens als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit der Kühlrate für eine Flüssigkeit, die sowohl ein Kristall als auch ein Glas bilden kann [Edi 96].

Im Folgenden betrachten wir nun die Entropie  $S$  bzw. die spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  von unterkühlten Flüssigkeiten. Die Größen  $c_p$  und  $S$  sind folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$c_p = \Delta Q / \Delta T = T \Delta S / \Delta T \rightarrow T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_p. \quad (3.1)$$

Ein häufig eingesetztes Experiment zur Bestimmung von  $c_p$  ist die differentielle Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Hierbei werden die Probe und eine Referenzprobe jeweils mittels einer Heizung mit einer konstanten Rate in der Größenordnung von 10 K/min erwärmt und die Wärmekapazität durch die unterschiedliche Leistung der Heizungen ermittelt. Typische DSC-Kurven sind in Abbildung 3.2 a zu sehen. Beim Abkühlen einer Flüssigkeit nimmt zunächst die Wärmekapazität zu und erreicht im unterkühlten Zustand ihr Maximum. Nahe der Glastemperatur  $T_g$  fällt  $c_p$  rapide auf einen Wert ab, der nur gering von dem des entsprechenden Kristalls abweicht. Die Temperatur, bei der dies zu beobachten ist, hängt stark von der Kühlrate ab.  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  sind als "onset-Temperatur" (senkrechte Pfeile) eingetragen. Gebräuchlich ist allerdings auch die etwas größere "midpoint" Temperatur der Glasstufe (waagerechte Pfeile) als Übergangstemperatur anzugeben.

In Abhängigkeit vom Temperaturprogramm kann die experimentell bestimmte Glasübergangstemperatur um mehrere Kelvin variieren. Man spricht daher von einem Transformationsintervall, das den Bereich der  $T_g$ 's umfasst, die mit den typischen experimentellen Heizraten (ca. 0,1 K/min bis 100 K/min) erreicht werden können. Für dieses Intervall gibt es jedoch eine ungefähre Grenze, die so genannte Kauzmann-Temperatur  $T_K$ . Sie

ist der Schnittpunkt der Entropie des Kristalls und der Extrapolation von  $S$  der unterkühlten Flüssigkeit, wie in Abb. 3.2 b dargestellt.

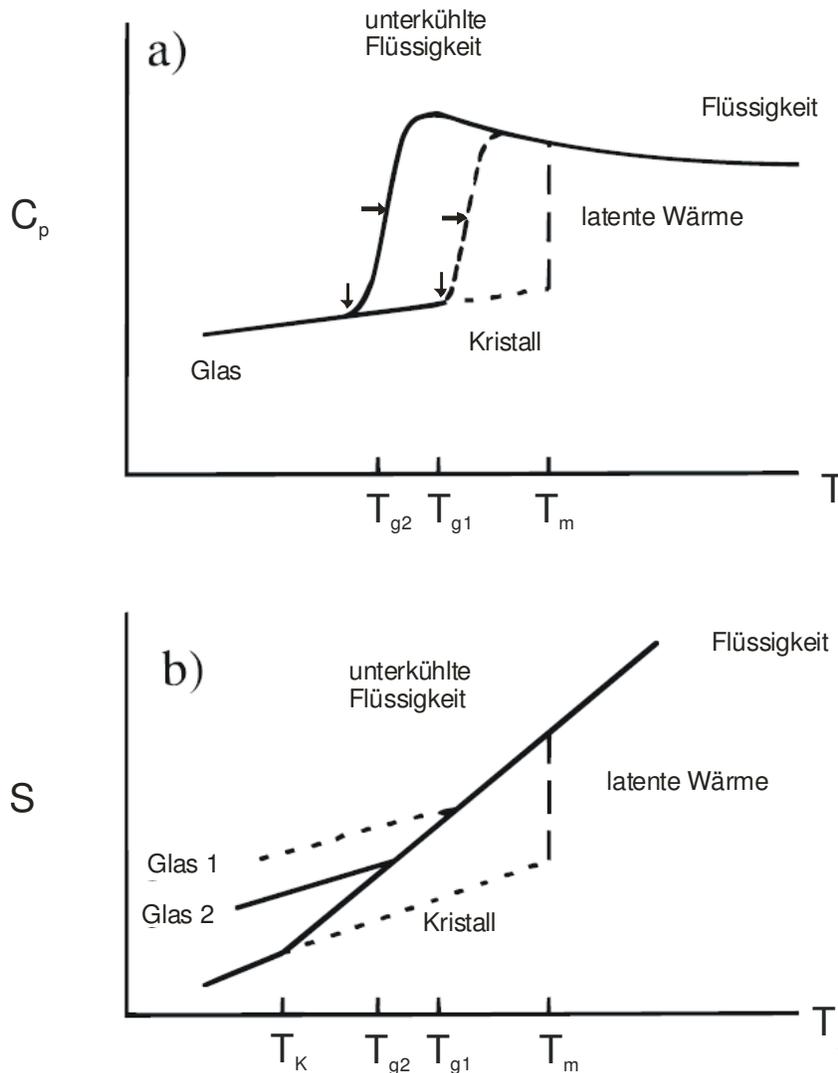


Abb.3.2 Schematisches Diagramm der Temperaturabhängigkeit der (a) spezifischen Wärme  $c_p$ (a) und (b) der Entropie  $S$  eines Kristalls, einer (unterkühlten) Flüssigkeit und eines Glases [Edi 96]. Glas 1 wurde hier mit einer größeren Abkühlrate hergestellt als Glas 2 und hat deshalb die höhere Glasübergangstemperatur.

Unterhalb  $T_K$  hätte der Kristall eine höhere Entropie als die unterkühlte Flüssigkeit. Allerdings kann gemäß Kauzmann die unterkühlte Flüssigkeit nicht weit unterhalb von  $T_K$  abgekühlt werden ohne ihre Steigung zu verändern [Kau 48]. Die Entropie würde dann am Punkt  $T = 0$  einen negativen Wert annehmen, was thermodynamisch nicht möglich ist. Folglich ist die Kauzmannntemperatur  $T_K$  eine ungefähre untere Grenze auf die eine unterkühlte Flüssigkeit abgekühlt werden kann ohne in den Glasszustand überzugehen:  $T_g \geq T_K$ .

Ein wichtiges Merkmal des Glasszustands ist das Einfrieren der molekularen Bewegungen auf der Zeitskala des Experimentes. Beispielsweise kann die Zeit für einen molekularen Reorientierungsprozess, die Korrelationszeit  $\tau_c$ , eines Glasbildners sehr lang werden. Für

Flüssigkeiten liegen typische Werte für  $\tau_c$  in der Größenordnung von  $10^{-12}$  s, im Unterschied dazu liegen sie beim Glasübergang bei 100 s oder noch längeren Zeiten. Eine andere charakteristische Eigenschaft von unterkühlten Flüssigkeiten ist der starke Anstieg der Viskosität  $\eta$  auf Werte von über  $10^{12}$  Pa·s. Dadurch ergibt sich eine weitere Möglichkeit die Glasübergangstemperatur zu definieren:  $T_g$  ist die Temperatur, bei der die Viskosität den Wert von  $10^{12}$  Pa·s annimmt oder die Korrelationszeit der molekularen Bewegung den Wert von 100 s erreicht. Letztere Definition wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet.

Im einfachsten Fall ist die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit durch die Arrhenius-Gleichung beschreibbar:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT_0}\right). \quad (3.2)$$

Hier bezeichnet  $\tau_0$  die inverse Anklopffrequenz,  $R$  die Gaskonstante und  $E_a$  eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie. Experimentell hat sich jedoch gezeigt, dass viele Glasbildner von diesem Verhalten abweichen und eine temperaturabhängige Energiebarriere besitzen. Üblicherweise werden die Relaxationszeiten dann durch die so genannte Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung) beschrieben [Vog 21] [Ful 25] [Tam 26]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right). \quad (3.3)$$

Für  $T_0 \rightarrow 0$  geht Gl. 3.3 in die Arrhenius-Gleichung über. Die VFT-Gleichung ist äquivalent zu der für die Viskosität formulierte Gleichung von Williams, Landel und Ferry (WLF-Gleichung) [Will 55]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{C_1(T - T_{WLF})}{C_2 - (T - T_{WLF})}\right). \quad (3.4)$$

$T_{WLF}$  bezeichnet hier eine Referenztemperatur, für die üblicherweise die Glasübergangstemperatur  $T_g$  eingesetzt wird.  $C_1$  und  $C_2$  sind Konstanten.

Mittels der VFT-Gleichung ist es möglich, die Glasübergangstemperatur zu bestimmen. Einsetzen von  $\tau = 100$  s und  $T = T_g$  und Umformen von Gl. 3.3 führt zu:

$$T_g = \frac{B}{\ln(10) (2 - \log(\tau_0))} - T_0. \quad (3.5)$$

Um das Verhalten unterschiedlicher Glasbildner vergleichen zu können wird, der Logarithmus der Viskosität bzw. der Korrelationszeit gegen den Quotienten von Glasübergangstemperatur und Temperatur aufgetragen [Lau 72][Ang 76]. Diese Darstellung wird auch als Angell-Plot bezeichnet. Anhand dieser Grafik ist eine Einteilung in starke und fragile Glasbildner möglich [Böh 93].

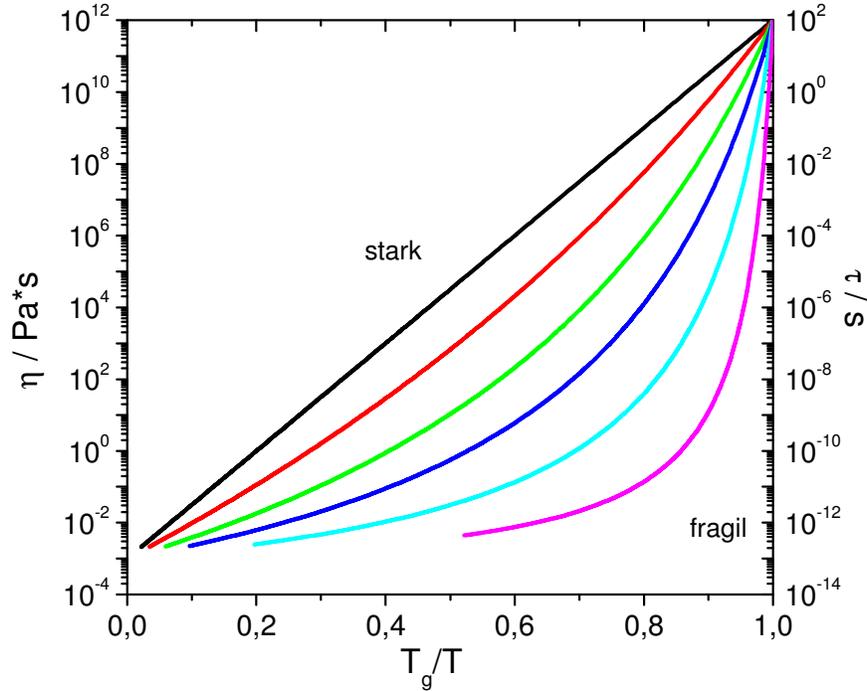


Abb.3.3 Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  bzw. der Korrelationszeit  $\tau$  für unterkühlte Flüssigkeiten

Als stark werden Glasbildner bezeichnet, die im Angell-Plot ein lineares oder fast lineares Verhalten zeigen. Unterkühlte Flüssigkeiten, die wie in Abb.3.3 dargestellt, stark von linearen Verhalten abweichen, werden als fragil bezeichnet. Je stärker die Kurve gekrümmt ist, desto fragiler ist der Glasbildner.

Starke Glasbildner besitzen starke Bindungskräfte zwischen den Konstituenten und sind häufig Netzwerkglasbildner.

Bei fragilen Glasbildnern führen schwache Bindungen, wie z.B. van-der-Waals-Bindungen zu stärkeren Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten. Dadurch wird die Aktivierungsenergie eine Funktion der Temperatur. Das Verhalten solcher Glasbildner wird, wie schon erwähnt, durch die VFT-Gleichung beschrieben.

Ein Maß für die Fragilität eines Glasbildners bildet der Index  $m$ :

$$m = \left. \frac{d \log(\tau)}{d (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (3.6)$$

Er gibt die Steigung von  $\tau(T_g)$  in einer Auftragung von  $\log[\tau(T)]$  gegen  $T_g/T$  bei  $T_g$  an. Je größer dieser Wert, desto fragiler sind die Glasbildner. Beispiele für starke Glasbildner sind  $\text{SiO}_2$  mit  $m = 20$  [Buc 75] oder  $\text{BiO}_3$  mit  $m = 32$  [Buc 75]. Zu den fragilsten Glasbildnern gehören Polymere wie zum Beispiel Polyvinylchlorid mit  $m = 191$  [Pla 91], aber auch Toluol mit  $m = 107$  [Wu 91] oder Triphenylphosphit mit  $m = 160$  [Sch 96]. Mittels Gl. 3.3 lässt sich der Fragilitätsindex  $m$  bei bekannten  $T_g$  wie folgt bestimmen:

$$m = (D/\ln(10)) (T_0 - T_g)(1 - T_0/T_g)^{-2} \quad (3.7)$$

Die mikroskopischen Ursachen der Fragilität können mit den Freiheitsgraden einer Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht werden. Die Fragilität von Systemen mit nicht gerichteten intermolekularen Bindungen, das heißt ohne kovalente Bindungen, kann mit dem Modell der dichtesten Zufallspackung (random close packing, rcp) beschrieben werden [Zal 83]. Hierbei wird eine gewisse Variation  $\Delta z$  der Koordinationszahl um den Mittelwert  $\langle z \rangle$  erwartet, da mehrere lokale Konfigurationen eingenommen werden können. Die Vielfalt der möglichen Anordnungen hat eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Energiebarriere zu Folge. Bei gerichteten, kovalenten Bindungen von starken Glasbildnern können weniger lokale Konfigurationen eingenommen werden, folglich ist hier die Variation von  $\langle z \rangle$  kleiner und man erwartet ein Arrhenius-Verhalten [Vil 93]. Systeme mit teilweise gerichteten Bindungen, wie zum Beispiel Verbindungen mit Wasserstoffbrücken sollten demnach eine Art Zwischenstellung einnehmen.

Die meisten Glasbildner zeigen mehr als einen Relaxationsprozess. Der langsamste, durch molekulare Bewegung verursachte und bis hierhin diskutierte Prozess wird als struktureller oder  $\alpha$ -Prozess bezeichnet. Auf kürzeren Zeitskalen können noch weitere Relaxationsprozesse auftreten, die üblicherweise  $\beta$ -Prozesse oder sekundäre Prozesse genannt werden. Früher glaubte man, dass diese auf Reorientierungen von Seitengruppen des Moleküls zurückzuführen sind, wie zum Beispiel Rotationen von Methyl-Gruppen oder Bewegungen von Molekülfragmenten in Polymeren [Cru 67] [Ng 04a]. Allerdings zeigten Johari und Goldstein, dass nicht alle sekundären Prozesse einen solchen intramolekularen Charakter haben, indem sie das Auftreten der  $\beta$ -Relaxation von Glasbildnern, die aus starren Molekülen bestehen, nachwiesen [Joh 70] [Joh 71][Ng 04a]. Demnach kann die Sekundärprozess auch von Bewegung des Gesamtmoleküls herrühren. Diese Gruppe von  $\beta$ -Prozessen wird nach ihren Entdeckern Johari-Goldstein-Relaxation genannt.

In der ursprünglichen Interpretation dieses Prozesses ging Johari davon aus, dass nur ein Teil der Moleküle durch Translation oder Rotation zu dem nach ihm benannten Prozess beitragen können [Joh 70]. William und Watts dagegen vermuteten, dass der Ursprung des Johari-Goldstein-Prozesses in einer schnellen kleinwinkligen Reorientierung aller Moleküle liegt [Wil 71]. NMR-Untersuchungen an einigen Glasbildnern scheinen Letzteres zu bestätigen [Vog 00][Vog 01].

Die Relaxationszeiten des Johari-Goldstein-Prozesses folgen einem Arrhenius-Gesetz. Die Zeitkonstanten von  $\alpha$ - und Johari-Goldberg-Relaxation nähern sich von tiefen Temperaturen kommend immer näher an, bis bei hohen Temperaturen nur noch ein Prozess auftritt [Han 97], was in der Literatur als Merging bezeichnet wird.

Experimentell wurde für viele Glasbildner folgender Zusammenhang von struktureller Relaxation und  $\beta$ -Prozess gefunden [Kud 97] [Kud 98][Ng 04b].

$$E_{\beta} \approx 24RT_g \quad (3.8)$$

Wobei  $E_{\beta}$  die Aktivierungsenergie des Johari-Goldstein-Prozesses darstellt und  $R$  die allgemeine Gaskonstante.

In Abb. 3.4 sind die Zeitskalen unterschiedlicher Relaxationsprozesse des Glasbildners ortho-Terphenyl dargestellt. Die Johari-Goldberg-Relaxation ist hier als langsamer  $\beta_s$ -Prozess bezeichnet [Röß 94][Joh 70]. Man erkennt hier das oben angesprochene Merging von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation. Zusätzlich ist in Abb.3.4 ein weiterer Prozess zu sehen, der schneller  $\beta_f$ -Prozess genannt wird. Er wird als eine komplexe, kollektive Bewegung der Moleküle in einem "Käfig" angesehen [Lew 94]. Die Reorientierung der Moleküle, die diesen Käfig bilden, findet auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Relaxation statt.

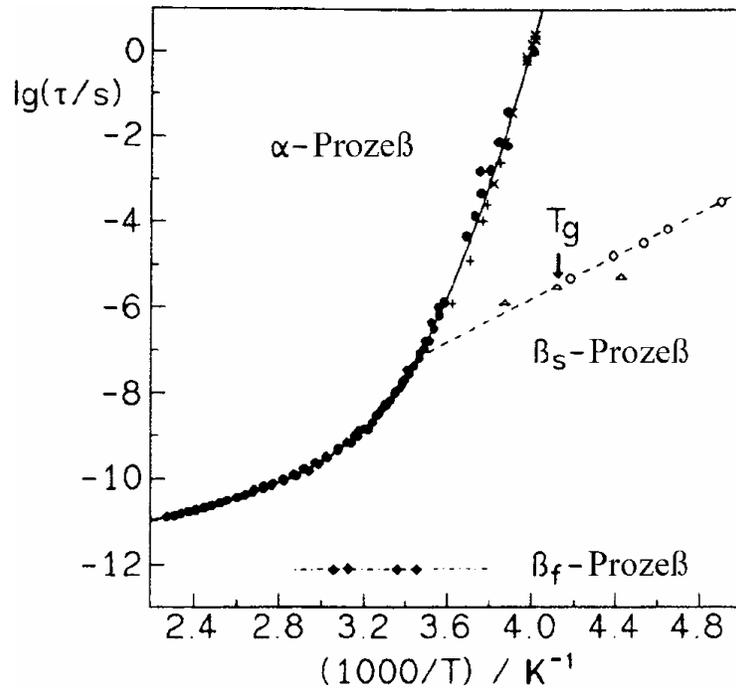


Abb.3.4 Zeitskalen von Relaxationsprozessen im unterkühlten, niedermolekularen Glasbildner ortho-Terphenyl [Rös 94]. Dabei wurde die  $\alpha$ -Relaxation mit dielektrischer Spektroskopie (+), NMR (●) und dynamischen Kerr-Effekt (x) untersucht. Die Relaxationszeiten des  $\beta_s$ -Prozesses wurden mittels dielektrischer Relaxation (○) und zeitaufgelöster optischer Spektroskopie (Δ) ermittelt. Die Korrelationszeiten der  $\beta_f$ -Relaxation entstammen Experimenten mit inelastischer Neutronenstreuung.

### 3.2. Nichtexponentielle Relaxation von Glasbildnern

Die meisten Glasbildner zeigen eine nichtexponentielle Antwort infolge einer äußeren Anregung. Im Zeitgebiet macht sich dies durch eine "Streckung" der Debye-Funktion bemerkbar. Die Anpassung erfolgt in der Regel durch die KWW-Funktion, siehe Gl.2.34. Im Frequenzgebiet führt dies im Vergleich zum Debye-Fall zur einer Verbreiterung sowohl des Peaks im dielektrischen Verlustes und als auch der Stufe im Realteil der dielektrischen Funktion.

Bei der Suche nach möglichen Ursachen wurden in der Vergangenheit zwei extreme Szenarien diskutiert. Zum einem kann eine dynamische Heterogenität die Ursache sein, das heißt die resultierende nichtexponentielle Gesamtelaxation setzt sich aus mehreren exponentiellen Einzelrelaxationen mit unterschiedlichen Korrelationszeiten zusammen, wie in Abb. 3.5 dargestellt. Formal kann man dann die Verbreiterung durch einen Superposition von einzelnen Debye-Kurven beschreiben, wobei die Gewichtung für einen bestimmten Wert von  $\tau$  durch die normierte Verteilungsfunktion  $g(\ln\tau)$  erfolgt:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{\tau=0}^{\infty} \frac{g(\ln\tau)}{1+i\omega\tau} d(\ln\tau) \tag{3.9}$$

$$\int_{\tau=0}^{\infty} g(\ln\tau) d(\ln\tau) = 1.$$

Im homogenen Szenario reagieren alle Bereiche des Stoffes auf eine äußere Anregung mit derselben nichtexponentiellen Antwort, folglich wäre das nichtexponentielle Verhalten eine intrinsische Eigenschaft, wie in Abb.3.5 illustriert.

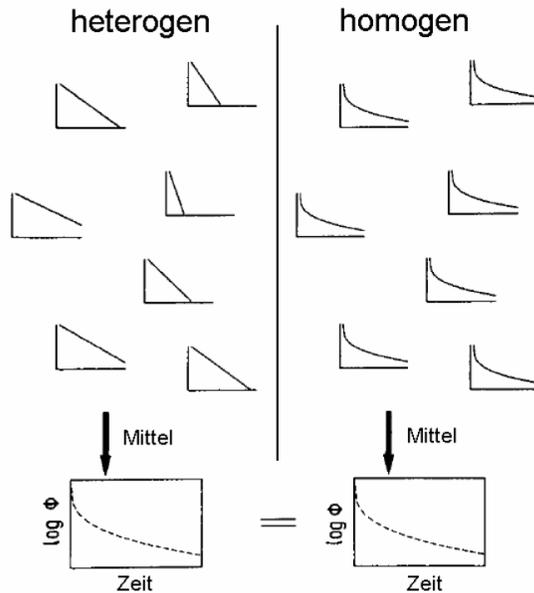


Abb.3.5 Mögliche Ursachen für eine nichtexponentielle Relaxation. links: Heterogene Dynamik, exponentielle Relaxation mit verschiedenen Relaxationszeiten. Rechts: Homogene Dynamik alle Prozesse haben denselben nichtexponentiellen Charakter. Die Antwortfunktion der beiden Extremfälle ist nach der Mittelung nicht zu unterscheiden [Ric 94].

Unter anderem wurde diese Fragestellung mittels der nichtresonanten dielektrischen Lochbrennspektroskopie [Sch 96] untersucht. Für die Glasbildner Glycerin und Propylen-carbonat [Sch 97] konnte der heterogene Charakter der  $\alpha$ -Relaxation nachgewiesen werden. Dies gilt auch für die Relaxorferroelektrika PMN [Kir 98] und PLZT [EIG 02], die wie die unterkühlten Flüssigkeiten auch zu der Klasse der ungeordneten Materialien gehören. Auch belegen Untersuchungen mit anderen Messmethoden wie zum Beispiel der NMR das heterogene Verhalten für eine Reihe von Glasbildner nach [Böh 01].

### 3.3. Modellvorstellung zum Glasübergang

Zur Beschreibung der Relaxation in unterkühlten Flüssigkeiten und am Glasübergang gibt es eine große Anzahl theoretischer Ansätze. Viele davon, wie die Entropietheorie [Gib 58] [Ada 65] oder die Theorie des freien Volumens [Coh 79] [Coh 81] gehen von einer makroskopischen Beschreibung aus, d.h. es werden hauptsächlich die thermodynamischen Größen betrachtet. Aufgrund des weitgehend phänomenologischen Charakters dieser Ansätze ist ihre Voraussagefähigkeit relativ gering. Dies ist anders für die Modenkopplungstheorie (mode coupling theory), ein in den letzten Jahren viel diskutierter Ansatz, der detaillierte Vorhersagen über die Dynamik von Glasbildnern liefert. Deshalb werden im Folgenden einige grundlegende Ideen dieses Ansatzes skizziert.

Die Modenkopplungstheorie basiert auf den Bewegungsgleichungen einer verallgemeinerten Hydrodynamik und liefert Voraussagen für Temperaturen, die weit über dem kalometrischen Glaspunkt liegen. In der Modenkopplungstheorie, welche von Leutheusser, Bengtzelius, Götze und Sjölander entwickelt wurde [Leu 84] [Ben 84], wird die Dynamik hauptsächlich von räumlichen und zeitlichen Dichtefluktuationen bestimmt. Diese Schwankungen werden durch eine Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion beschrieben, die angibt, um welchen Betrag die Dichte zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $x$  von der Dichte abweicht, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  am Ort  $x = 0$  vorlag:

$$\Phi(x, t) = \frac{\langle \delta\rho(0,0) \delta\rho(x,t) \rangle}{\langle \delta\rho(0,0)^2 \rangle}. \quad (3.10)$$

Die räumliche Fourier-Transformierte dieser Gleichung:

$$\Phi(q,t) \propto \int \langle \delta\rho(0,0) \delta\rho(q,t) \rangle \exp(iq x) dx, \quad (3.11)$$

wird als Lösung der kinetischen Gleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi(q,t)}{\partial t^2} + \Omega(q)^2 \Phi(q,t) + \int_0^t M(q,t-t') \frac{\partial \Phi(q,t')}{\partial t'} dt' = 0 \quad (3.12)$$

erhalten, wobei  $\Omega$  eine mikroskopische Frequenz darstellt. Der wichtigste Term ist jedoch die "Memoryfunktion"  $M(q, t-t')$  in der die ganze Komplexität der Flüssigkeitsdynamik ausgedrückt ist. Es ist üblich, diesen in einen schnellen Dämpfungsterm  $\gamma(q)\delta(t-t')$  und einen Gedächtnisterm  $m(q,t-t')$  aufzuspalten [Fra97] [Cum 99] [Rei 05]:

$$M(q, t-t') = \gamma(q)\delta(t-t') + \Omega(q)^2 m(q, t-t'). \quad (3.13)$$

Hierbei ist  $\delta(t-t')$  die Diracsche Deltafunktion. Durch Einsetzen in Gl.3.12 wird die bekannte Modenkopplungsgleichung erhalten:

$$\frac{\partial^2 \Phi(q,t)}{\partial t^2} + \gamma(q) \frac{\partial \Phi(q,t)}{\partial t} + \Omega(q)^2 \Phi(q,t) + \Omega(q)^2 \int_0^t m(q,t-t') \frac{\partial \Phi(q,t')}{\partial t'} dt' = 0 \quad (3.14)$$

Die eigentliche Schwierigkeit besteht darin, den Modenkopplungskern  $m(q,t)$  zu bestimmen. Ein Vorschlag diesen zu berechnen, bietet die Kawasaki-Näherung [Fra97] [Cum 99]:

$$m(q, t) = \frac{1}{2} \iint \frac{d^3 q_1 d^3 q_2}{(2\pi)^6} V(q, q_1, q_2) \Phi_1(q, t) \Phi_2(q, t) \delta(q + q_1 + q_2) \quad (3.15)$$

Die Kopplungskonstanten  $V(q, q_1, q_2)$  sind dabei mit dem statischen Strukturfaktor  $S(q)$  mittels Gl.3.16 verknüpft:

$$V(q, q_1, q_2) = \frac{n S_q S_{q_1} S_{q_2}}{2q^4} (q[q_1 C(q_1) + (q_2 C(q_2))])^2. \quad (3.16)$$

Hierbei bezeichnet  $n$  die Dichte und  $C(q)$  die Korrelationsfunktion. Letztere wird durch die Beziehung  $S(q) = 1/(1-nC(q))$  bestimmt.

Die Lösungen von Gl.3.14 sind als Überlagerung einzelner monoexponentieller Prozesse mit nur einer Relaxationszeit darstellbar. Das Verhalten von  $\Phi(t)$  für  $t \rightarrow \infty$  wird durch den Nichtergodizitätsparameter  $f_\Phi$  charakterisiert [Cum 99] [Fra97].

$$f_\Phi = \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(q, t). \quad (3.18)$$

Im ergodischen Bereich, also bei hohen Temperaturen, ist  $f_\Phi = 0$  und man erhält ein Einstufenverhalten. Erniedrigt man die Temperatur und bleibt dabei oberhalb einer kritischen Temperatur  $T_C$ , fällt  $\Phi(t)$  in zwei Schritten auf 0 ab (siehe Abb.3.6 a).  $T_C$  ist dabei die höchste Temperatur, bei der  $f_\Phi$  nicht den Wert Null annimmt. Typischerweise ist  $T_C = 1,2T_g$ . Der schnelle Prozess in Abb.3.6 a wird als MCT- $\beta$ -Relaxation und der langsame als MCT- $\alpha$ -Prozess bezeichnet. Unterhalb von  $T_C$  befindet man sich im nicht-ergodischen Bereich und die MCT- $\alpha$ -Relaxation verschwindet, wie in Abb.3.6.b dargestellt.

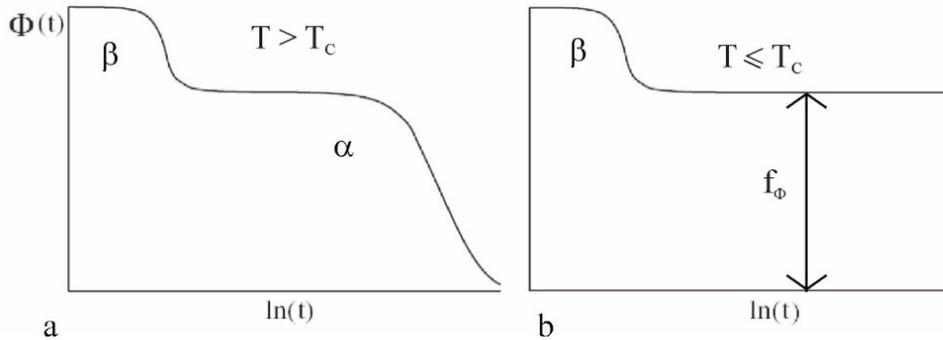


Abb. 3.6 a) Abfall von  $\Phi(t)$  auf 0 verläuft für eine unterkühlte Flüssigkeit in zwei Schritten. Die Ergodizität bleibt erhalten. b) Unterhalb von  $T_C$  verschwindet die MCT- $\alpha$ -Relaxation und  $\Phi(t)$  ist auch für sehr lange Zeiten endlich [Rei 05].

Die Modenkopplungstheorie beschreibt das Verhalten von Glasbildnern im niedrigviskosen Hochtemperaturbereich recht gut. In ihrer ursprünglichen Form gibt die Modenkopplungstheorie allerdings nicht die beobachtete Dynamik von hochviskosen Flüssigkeiten und Gläsern wieder.

### 3.4. Dielektrische Relaxation in Glasbildnern

Glasbildner lassen sich anhand von dielektrischen Spektren in zwei Klassen aufteilen [Kud 99]. In Abbildung 3.4. sind schematisch der dielektrischen Verlust zweier Glasbildner für  $T > T_g$  unterschiedlichen Typs skizziert. Glasbildner, deren dielektrischer Verlust in der Nähe des Glaspunktes  $T_g$  nur das Relaxationsmaximum des strukturellen Prozesses zeigt, werden als Typ A klassifiziert. An der Hochfrequenzflanke des  $\alpha$ -Peaks weisen ihre Spektren einen so genannten Flügel auf, der auf den  $\beta_s$ -Prozess zurückgeführt wird, wie im oberen Abschnitt von Abb. 3.7 illustriert. Für unterkühlte Flüssigkeiten vom Typ B ist im Verlustspektrum neben dem strukturellen Prozess ein  $\beta_s$ -Peak sichtbar [Kud 99]. Der in Abb.3.7 dargestellte Bosonenpeak ist nur in Spektren von amorphen Festkörpern zu sehen und ist vermutlich auf Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle zurückzuführen [Lun 02].

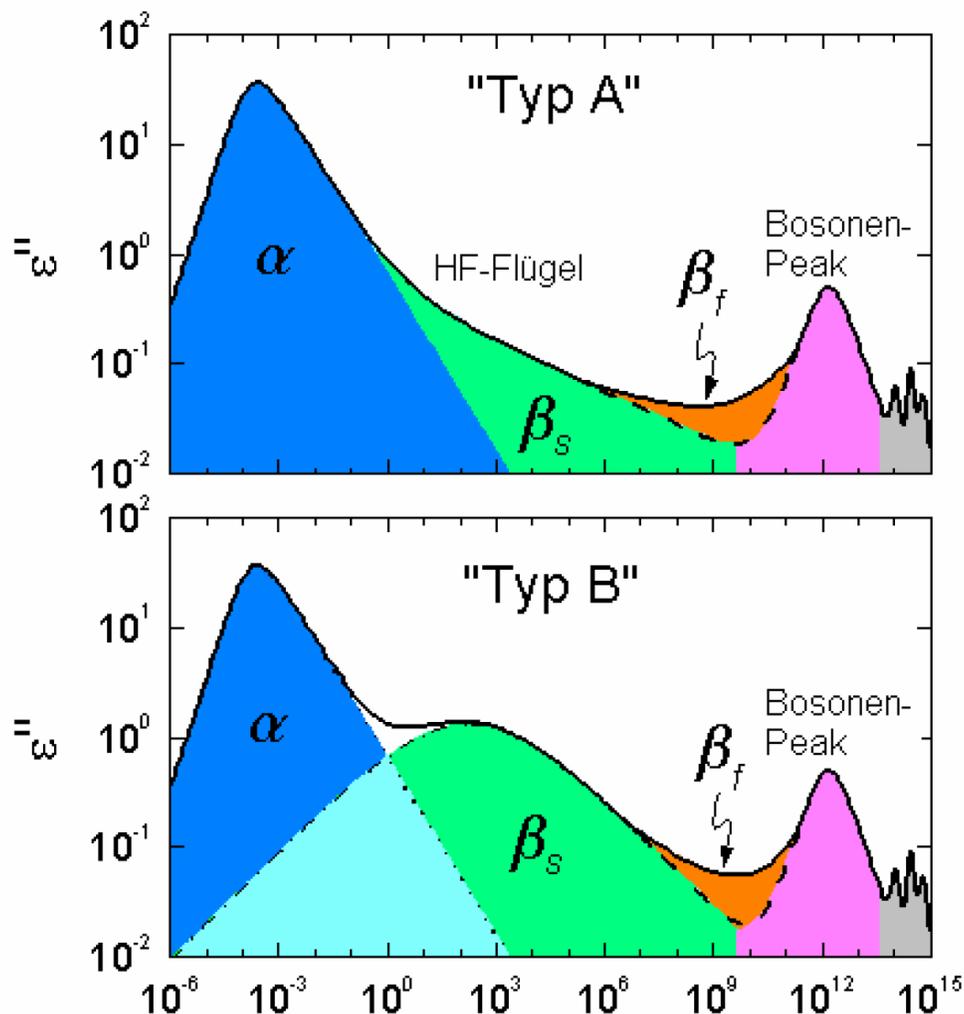


Abb.3.7 Schematisches Bild eines dielektrischen Spektrums für Typ A und Typ B Glasbildner [Lun 02]. Der dielektrische Verlust einer unterkühlten Flüssigkeit vom Typ A weist anstatt eines aufgelösten  $\beta$ -Peaks einen Hochfrequenzflügel auf.

Im Folgenden betrachten wir die Charakteristika der beiden Prozesse im dielektrischen Spektrum. Der  $\alpha$ -Relaxationspeak ist oft asymmetrisch verbreitert und wird deshalb häufig mit der im vorigen Kapitel vorgestellten Cole-Davidson oder Havriliak-Negami-Funktion angepasst. Mit Variation der Temperatur verschiebt sich die Position des Maximums, während sich die Form des  $\alpha$ -Peaks nur wenig ändert. Wie schon oben erwähnt lässt sich für die meisten Glasbildner das temperaturabhängige Relaxationsverhalten des strukturellen Prozesses durch eine VFT-Gleichung beschreiben.

Der  $\beta$ -Prozess zeigt andere dynamische Eigenschaften. Er lässt sich durch eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit charakterisieren. Anders als der  $\alpha$ -Prozess ist er in der Regel stark symmetrisch verbreitert. Die Anpassung erfolgt in der Regel mit der Cole-Cole Funktion. Die Peakhöhe nimmt mit sinkender Temperatur ab.

## 4. Experimentelle Durchführung

Die in dieser Arbeit dargestellten Experimente fanden in der Frequenzdomäne statt. Bei festgelegten Proben Temperaturen wurden so genannte Frequenzscans durchgeführt, das bedeutet es wurden nacheinander Wechselspannungen mit unterschiedlichen Frequenzen an die Probe angelegt. Die resultierenden Größen Spannung und Strom wurden nach Betrag und Phase, d.h. komplex gemessen, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Anschließend wurden die nächste Zieltemperatur angefahren und dieselben elektrischen Felder an die Probe angelegt.

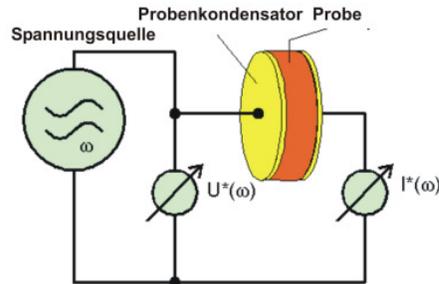


Abb.4.1 Schaltbild zur Messung der frequenzabhängigen dielektrischen Konstante [No 04a]

Mittels Gleichung 2.9 und 2.10 erfolgte die Umrechnung von ermittelter Kapazität und Leitwert in Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion.

Die Auswertung der dielektrischen Daten erfolgte mit Hilfe der Software Winfit der Firma Novocontrol, die Hersteller des unten beschriebenen Spektrometers ist.

### 4.1. Apparativer Aufbau

Die Experimente wurden mit einem kommerziellen dielektrischen Spektrometer ausgeführt. Das Spektrometer beinhaltet den Probenkopf Active Sample Cell ZGS, mit dem die Experimente am Novocontrol-Spektrometer durchgeführt wurden. Der Schaltplan des Probenkopfes ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

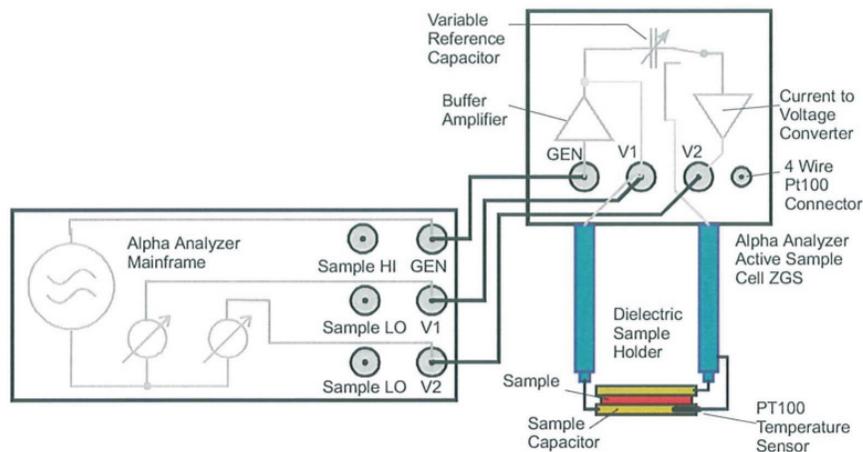
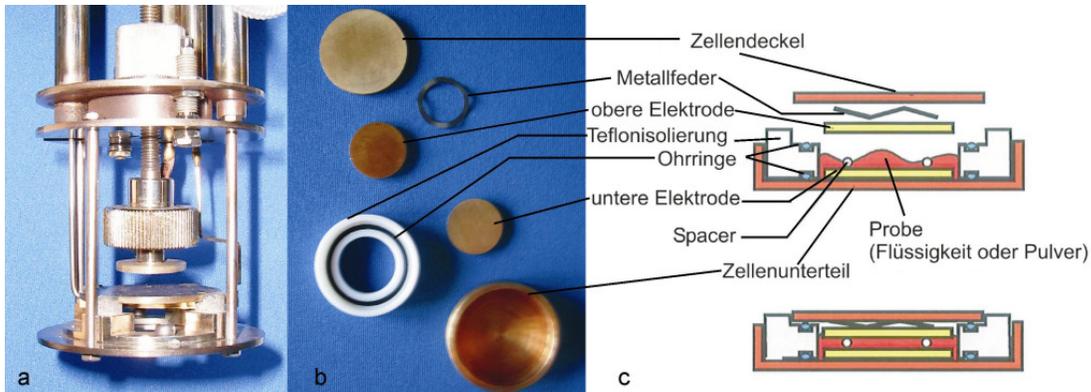


Abb.4.2 Schaltungsaufbau des Active Sample Cell ZGS Probenkopfes. [No 04a]

Der Probenkopf verfügt über zwei Eingänge V1 und V2. Am Anschluss V1 wird die angelegte Spannung an der unteren Elektrode des Probenhalters gemessen. Die Kapazität der Probe wird über den Eingang V2 bestimmt und mit einem variablen Referenzkondensator verglichen. Der Probenkopf besitzt einen Frequenzbereich von 3  $\mu\text{Hz}$  bis 20 MHz und es können effektive Wechselspannungen  $U_{\text{eff}}$  zwischen 100  $\mu\text{V}_{\text{rms}}$  und 3  $\text{V}_{\text{rms}}$  angelegt werden.

Wie in Abbildung 4.3.a zu erkennen, ist die untere Elektrode des Probenkopfes am Probenhalter fixiert, während, die obere Elektrode mittels einer Stellschraube in der Höhe verstellt werden kann. Beim Einbau einer Probe wird zwischen diesen beiden Elektroden der Probenkondensator oder die in Abbildung 4.3 b und c dargestellte Flüssigkeitszelle festgeklemmt.



*Abb.4.3 a Der untere Teil eines Aktive Sample Cell ZGS Probenkopfes. b und c Einzelteile und Schemazeichnung der Vakuum dichten Flüssigkeitszelle BDS 1308 [No 04a]. Abstandshalter (Spacer) sorgen für eine definierte Probengeometrie. Überflüssige Substanz kann oberhalb der oberen Elektrode abfließen. Der elektrische Kontakt von obere Elektrode und Zellendeckel wird von der Metallfeder hergestellt.*

Zur Temperierung wird der Probenkopf in den mit Stickstoff betriebenen Durchflusskryostaten BDS 1100 überführt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

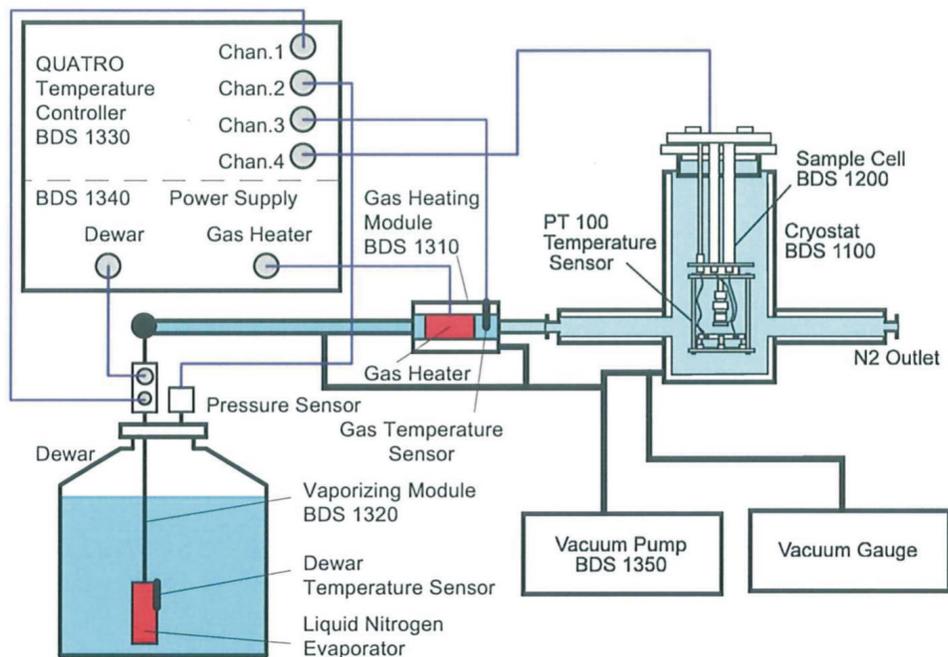


Abb.4.4 Funktionsweise des Durchflusskryostaten[No 04b]

In einer zu dem Kryostaten gehörenden Stickstoffkanne wird mittels eines Verdampfers Druck aufgebaut und so ein Stickstoffgasstrom in der Zuleitung zum Kryostaten erzeugt. Durch den Erhitzer in der Stickstoffkanne und einer ebenfalls angeschlossenen Gaspumpe kann man einen konstanten Stickstoffstrom aufrechterhalten. Bevor das Gas den Kryostaten erreicht wird es je nach Zieltemperatur in einer Gasheizung erwärmt. Der so erhitze Strom temperiert anschließend beim Durchfließen den Probenraum des Kryostaten. Platintemperatursensoren (Pt100) befinden sich sowohl im Heizungsmodul als auch in der unteren Elektrode des Probenkopfes. Die Temperaturregelung ist auf beide Sensoren möglich. Da aber der Temperatursensor im Probenkopf eine direkte thermische Anbindung zur Probe besitzt, wurde dieser als Regelungssensor bestimmt. Dieser Aufbau ermöglicht längere Temperaturstabilitäten für Messungen im Bereich von 113 K bis 625 K.

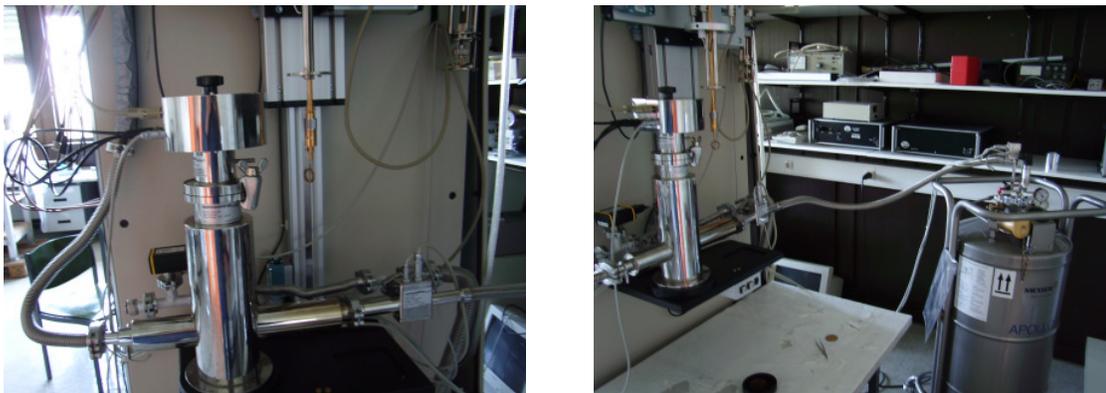


Abb.4.5 Auf der linken Seite sind Durchflusskryostat mit eingesetzten Probenkopf und die Gasheizung abgebildet. Rechts sind zusätzlich noch die Stickstoffkanne mit Zuleitung zur Heizung zu erkennen.

## 4.2. Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mischungen sowohl aus bei Raumtemperatur festen Acetaminophen und Nifedipin als auch bestehend aus den Flüssigkeiten 1-Butanol und 1-Brombutan im unterkühlten Zustand untersucht. Des Weiteren wurden Experimente an protoniertem und deuteriertem Koffein durchgeführt. Aspirin wurde ebenfalls in protonierter und teilweiser deuterierter Form im Glasszustand untersucht. Mit Ausnahme der deuterierten Stoffe, die von Herbert Zimmermann vom Max-Planck-Institut für medizinische Forschung (Heidelberg) stammen, wurden die Substanzen bei der Firma Sigma-Aldrich GmbH bezogen. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

### 4.2.1. Überführung von Feststoffen in den Glasszustand

Wie im Kapitel 3 erwähnt, hat auch die thermische Vorgeschichte der Substanzen einen großen Einfluss darauf, ob diese in den unterkühlten Zustand gelangen und welche Eigenschaften die Chemikalien dann zeigen.

Aufgabe war es zunächst, für jede Substanz einen passenden Präparationsweg zu ermitteln, bei dem die Proben im Glaszustand in einem Probenkondensator überführt werden und der reproduzierbare dielektrische Messungen ermöglicht. Im Allgemeinen wurde die feste Substanz mittels einer Platte erst geschmolzen, dann im noch flüssigen Zustand auf eine vortemperierte Kondensatorplatte mit dem Durchmesser 4cm überführt. Anschließend wurde möglichst rasch ebenfalls vortemperierte Kondensatorplatte mit dem Durchmesser von 2cm auf die erkaltende Schmelze gepresst. Die so gewonnene Probe wurde dann schnell in das Novocontrol-Spektrometer eingebaut, die erste Zieltemperatur eingeregelt und die dielektrischen Messungen begonnen. Auf dieselbe Weise wurde dann zu Vergleichszwecken noch mindestens eine weitere Probe hergestellt und dielektrisch vermessen. Durch verschiedene Experimente mit unterschiedlicher erster Zieltemperatur und unterschiedlich temperierten Kondensatorplatten gelang es für jede hier behandelte Substanz einen Präparationsweg zu ermitteln, bei dem die Kristallisation unterdrückt wurde und der reproduzierbare Ergebnisse lieferte.

Bei den Experimenten an Mischungen von Acetaminophen und Nifedipin hat sich folgende Vorgehensweise als erfolgreich erwiesen: 98% reines Nifedipin und 98% reines Acetaminophen wurden im gewünschten Verhältnis in einer Kristallisierschale eingewogen und mit einem Spatel miteinander vermischt. Anschließend wurde die Mischung bei 458 K geschmolzen und bei vorsichtigem Rühren für 10 Minuten auf dieser Temperatur belassen. Die Schmelze wurde dann zwischen zwei auf 333 K temperierte Elektroden gebracht. Innerhalb von ca. 15 Minuten wurde die Probe auf 275 K abgekühlt und mit der Messung begonnen.

Aspirin wurden direkt auf der größeren Elektrode bei ca. 412 K geschmolzen. Anschließend wurde es zwischen dieser und der oberen Elektrode, die ebenfalls eine Temperatur von 412 K besaß, gepresst und innerhalb von 10 Minuten auf 240 K abgekühlt und die erste Messung bei dieser Temperatur begonnen.

Bei all diesen Experimenten dienten 10 mm dicke Teflonstreifen als Abstandhalter. Trotz der verwendeten Spacer besteht eine große Unsicherheit bei der Ermittlung der geometrischen Kapazität und damit auch bei der Bestimmung der Absolutwerte von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Ursache dafür ist zum einem, dass die Bildung von Luftbläschen nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte. Aus diesem Grunde ist der Probenkondensator möglicherweise nicht vollständig befüllt. Deshalb wurde die dielektrische Funktion für diese Substanzen in normierter Form dargestellt. Wie diese Normierungen im Einzelnen durchgeführt wurden, ist in der Diskussion der Ergebnisse dargelegt.

## 4.2.2. Berechnung der Konzentrationen

Die Angabe der Zusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten Mischungen erfolgt in dieser Arbeit in Form von Molenbrüchen bzw. in Molprozent. Im Falle einer Mischung aus den Komponenten A und B ist der Molenbruch  $x_A$  der Substanz folgendermaßen definiert:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnen  $n_A$  und  $n_B$  die Stoffmengen der Substanzen A und B.

Bei den Experimenten mit Mischungen von Acetaminophen und Nifedipin wurden die Stoffmengen mit einer Unsicherheit von 2mg eingewogen. Die Angabe des Molenbruchs bezieht sich auf den Acetaminophenanteil, das bedeutet bei  $x = 0$  liegt reines Nifedipin vor und bei  $x = 1$  reines Acetaminophen. Die Umrechnung erfolgte folgendermaßen:

$$x = \frac{m_{ACE}/M_{ACE}}{m_{ACE}/M_{ACE} + m_{NIF}/M_{NIF}} \quad (4.2)$$

Die Größen  $m_{ACE}$  und  $m_{NIF}$  bezeichnen hier die eingewogenen Massen von Acetaminophen und Nifedipin

Bei der Einwaage wurden Molenverhältnisse  $x$  von 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875 und 1 angestrebt. Hierbei wurde zuerst das Acetaminophen in einer kleinen Kristallisierschale eingewogen, dann die benötigte Menge an Nifedipin berechnet und in dasselbe Glas überführt. Die maximale Abweichung von der gewünschten Konzentration  $x$  betrug hierbei  $\pm 0,011$ .

Mischungen der Flüssigkeiten Butanol und Brombutan wurden nicht eingewogen, sondern die Menge der einzelnen Komponenten wurde über das Volumen mittels einer Mikroliterpipette mit einer Genauigkeit von 0,25% bestimmt. Die beiden Flüssigkeiten wurden in den Volumenverhältnissen bezogen auf den Butanolanteil 1:31; 1:15; 1:3; 3:5; 1:1; 5:3; 3:1; 7:1; 15:1 und 31:1 miteinander vermischt.

Die Umrechnung in den Molenbruch erfolgte mittels Gleichung:

$$x = \frac{\delta_{Bu} M_{Br} V_1}{\delta_{Bu} M_{Br} V_1 + \delta_{Br} M_{Bu} (1 - V_1)} \quad (4.3)$$

Hierbei steht  $\delta$  für die Dichte des Stoffes bei Raumtemperatur und,  $V_1$  ist der Volumenanteil von Butanol an der Mischung und die Indizes Br und Bu stehen für Brombutan bzw. Butanol. Die Dichten ( $0,81 \text{ g/cm}^3$  für Butanol und  $1,276 \text{ g/cm}^3$  für Brombutan) entstammen den Angaben des Herstellers.

## **5. Dielektrische Untersuchungen an pharmazeutischen Substanzen**

In diesem Kapitel werden die dielektrischen Experimente an verschiedenen Medikamenten im unterkühlten Zustand präsentiert. Zunächst werden die Vor- und Nachteile von amorphen Arzneimitteln besprochen und die untersuchten Substanzen Acetaminophen, Nifedipin, Aspirin und Koffein kurz vorgestellt. Der darauf folgende Abschnitt behandelt dielektrische Experimente an Nifedipin und Acetaminophen im Glaszustand für verschiedene Mischungsverhältnisse. In den letzten beiden Unterkapiteln werden die Untersuchungen an protoniertem und teildeutertem Aspirin und Koffein dargestellt.

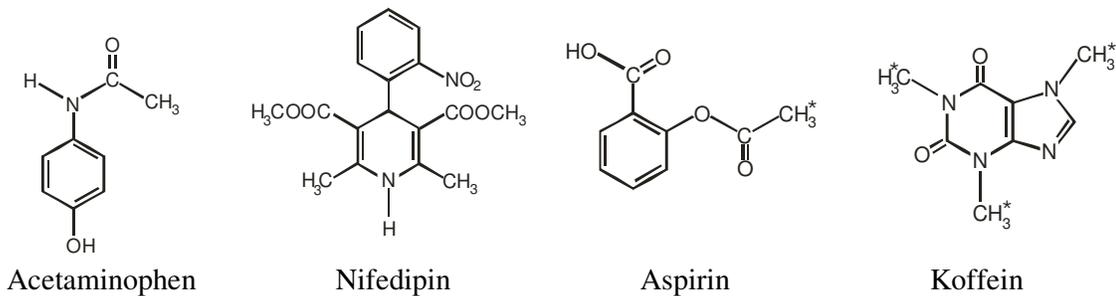
### **5.1. Arzneimittel im amorphen Zustand**

Die meisten Medikamente in fester Form sind im kristallinen Zustand, welcher sich durch eine thermodynamisch stabile Ordnung auszeichnet. In den letzten Dekaden wurde jedoch entdeckt, dass es für die Anwendung mancher Arzneimittel von Vorteil ist, wenn das Medikament in amorpher Form vorliegt [Hal 75][Byr 82]. Ein Beispiel ist das Novobiocin [Cra 99], welches im amorphen Zustand aufgrund seiner höheren Löslichkeit eine bessere Wirksamkeit erzielt als in kristalliner Form.

Amorphe Arzneimittel besitzen in aller Regel eine größere freie Energie als im kristallinen Zustand. Deshalb zeigen sie oft eine bessere Löslichkeit im Körper und damit auch eine höhere therapeutische Aktivität. Allerdings sind glasartige Substanzen thermodynamisch nicht stabil und besitzen daher eine Neigung zur Kristallisation. Dies setzt die Haltbarkeit dieser Medikamente oft deutlich herab. Oft kann man anhand der Glasübergangstemperatur erkennen, ob eine längere Lagerung bei Raumtemperatur möglich ist, da knapp oberhalb des Glasübergangs amorphe Stoffe schneller kristallisieren.

Bei der Produktion von Medikamenten kann das Auftreten des amorphen oder teilweise amorphen Zustandes drei verschiedene Ursachen haben. Zum einem kann das Medikament gezielt im Glaszustand hergestellt werden, um eine höhere Wirksamkeit zu erzielen. Manchmal sind einige Substanzen jedoch von Natur aus bei Raum- oder Körpertemperatur komplett oder teilweise amorph. Drittens kann der amorphe Zustand unerwünscht bei der Produktion von Medikamenten auftreten, insbesondere beim Mahlen, Trocknen oder bei der Kompression.

In den letzten Jahren wurden der Glasübergang, Relaxationsphänomene und die Kristallisationskinetik von amorphen Arzneimitteln mittels unterschiedlicher Messmethoden untersucht. Eine Motivation für diese Bemühungen ist es, die Parameter, welche für die Produktion und Weiterverarbeitung der amorphen Medikamente verantwortlich sind, zu verstehen. Ein weiterer Grund für das Interesse an diesen Substanzen liegt in der Tatsache, dass einige kristalline Medikamente häufig mehrere kristalline Phasen haben und es oft schwierig ist, diese in einer reinen kristallinen Form zu erlangen. Zu den Beispielen für diese polymorphen Stoffe zählen Indomethacin und die hier untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffe Acetaminophen, Nifedipin, Aspirin und Koffein. Die chemischen Formeln der untersuchten Substanzen sind in Abb. 5.1 abgebildet.



*Abb.5.1 Chemische Struktur der verwendeten Materialien. Bei Aspirin und Koffein wurden neben der reinen protonierten Form auch die teilweise deuterierte Derivate untersucht. Die dabei durch Deuteronen ersetzten Protonen sind durch einen Stern gekennzeichnet.*

Acetaminophen ( $C_8H_9NO_2$ , 4-Acetamidophenol) ist ein Mittel gegen leichte bis mittelstarke Schmerzen und Fieber. Es ist ebenfalls unter den Namen Paracetamol und Tylenol bekannt. Im kristallinen Zustand ist es ein weißes Pulver, welches bei 443 K schmilzt.

Der Kalziumkanalblocker Nifedipin ( $C_{17}H_{18}N_2O_6$ , 1,4-Dihydro-2,6-Dimethyl-4-(2-Nitrophenyl)-3,5-Pyridindicarbonsäure-Dimethylester) wird bei erhöhten Blutdruck eingesetzt. Es blockiert den Kalziumeinstrom in die Herzmuskelzellen und in die Muskulatur. Als Folge entspannen sich die Muskelzellen und die Blutgefäße erweitern sich. Dies führt zu einer Senkung des Blutdrucks. Die gelbe Substanz besitzt einen Schmelzpunkt von 446 K.

Der Glaszustand für beide Substanzen ist durch rasches Abschrecken der Schmelze relativ leicht zu erhalten. Als Gläser sind die beiden reinen Substanzen in jüngster Vergangenheit unter anderem mittels Protonen-NMR [Aso 00] und dielektrischer Spektroskopie [Joh 05] untersucht worden. Aus DSC-Messungen bei einer Heizrate von 20 K/min ergab sich ein Glasübergangspunkt von 322 K für Nifedipin [Aso 00] und 296,2 K für Acetaminophen [Zho 02].

Aspirin ( $C_8H_8O_3$ , Acetylsalicylsäure) ist ein bekanntes Schmerzmittel. Die weiße pulverförmige Substanz schmilzt bei 407 K. Der amorphe Zustand des Aspirins war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen [Joh 00][Joh np][Can 05]. DSC-Messungen ergaben einen Glaspunkt von 243 K [Fuk 91]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch das methyldeuterierte Derivat ( $2-(CD_3CO_2)C_6H_4CO_2H$ ) mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht.

Koffein ( $C_8H_{10}N_4O_2$ , 1,3,7-Trimethyl-2,6-purindion) ist nicht nur in Kaffee, Tee oder einigen Softgetränken enthalten, sondern findet in der Medizin bei Herzschmerzen, Neuralgien und Kopfschmerzen Anwendung. Die weiße Substanz schmilzt bei 511 K. Koffein geht bei ungefähr 426 K durch einen Phasenübergang erster Ordnung von Phase II (oder  $\beta$ ) in die so genannte Phase I (oder  $\alpha$ ) über, welche strukturell ungeordnet ist [Ces 80]. Aus zeitaufgelösten microkalometrischen Messungen und Röntgenstreuuntersuchungen zeigte sich, dass unterhalb von 426 K die unterkühlte Phase I nur langsam in Phase II umwandelt [Leh 98][Epp 95]. Bei den hier geschilderten Experimenten wurde durch längeres Heizen vor Beginn der Messungen sichergestellt, dass sich das Koffein in Phase I befand. Neben der reinen protonierten Form wurde auch ein Isotopomeres dielektrischen Untersuchungen unterzogen, bei dem die drei Methylgruppen komplett deuteriert sind.

## 5.2. Untersuchungen am System Acetaminophen-Nifedipin

In diesem Abschnitt werden die dielektrischen Untersuchungen an Mischungen aus Acetaminophen und Nifedipin dargestellt. Es wurden Zusammensetzungen der Molenbrüche (Anteil der einen Komponente in Mol) von  $x = 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875$  und 1 untersucht. Der Wert  $x$  bezeichnet den Anteil an Acetaminophen, das heißt,  $x = 0$  bezieht sich auf reines Nifedipin und  $x = 1$  entspricht einer Probe von Acetaminophen.

Die Substanzen wurden, wie in Abschnitt 4 beschrieben, zuerst im entsprechenden Molverhältnis miteinander vermischt, geschmolzen und dann zwischen zwei vorgeheizten Elektroden gepresst. Allerdings konnte so die Bildung von Luftbläschen nicht ausgeschlossen werden, was eine genaue Bestimmung des Absolutwertes der dielektrischen Funktion beeinträchtigt. Aus diesem Grund werden  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  in normierter Form dargestellt:

$$\epsilon'_n = \epsilon' / \epsilon_{\text{inf}}(120\text{K}) \quad \text{bzw.} \quad \epsilon''_n = \epsilon'' / \epsilon_{\text{inf}}(120\text{K}) \quad (5.1)$$

Der Wert von  $\epsilon_{\text{inf}}$  wurde aus den Fits bestimmt und für jede Probe ein Faktor zur Normierung ermittelt. Hierbei war  $\epsilon_{\text{inf}}$  mit einer inneren Unsicherheit von 2% frequenzunabhängig.

Nach Herstellung der Proben wurden sie in ca. 15 min auf 275 K abgekühlt. Im Allgemeinen wurden die Stoffe dann mit ca. 1 K/min auf 115 K abgekühlt und anschließend mit derselben Rate auf 350 K erwärmt. Während des Abkühlens wurde alle 5 K eine Frequenzsweep durchgeführt. Die Temperaturabweichung während einer Messung bei einer Temperatur betrug maximal 0,1 K.

Zur genaueren Untersuchung bei Temperaturen oberhalb 300 K wurden die entsprechenden Proben, wie oben beschrieben, nach ihrer Herstellung auf 275 K abgekühlt und dann mit ungefähr 0,5 K/min bis auf 340 K erwärmt. Die Normierung der dielektrischen Funktion dieser Proben erfolgte durch den Vergleich der Messung bei 275 K mit einer anderen Probe derselben Zusammensetzung.

Von den reinen Stoffen und den meisten Zusammensetzungen wurden jeweils zwischen zwei und vier Proben hergestellt und untersucht.

## 5.2.1. Temperaturabhängiges Verhalten

Im Folgenden ist für verschiedene Zusammensetzungen der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur aufgetragen. Oberhalb von 275 K sind Peaks zu erkennen, die der primären Relaxation zuzuordnen sind. Ebenso weisen alle Konzentrationen einen aufgelösten Tieftemperaturprozess im Bereich von 115 K bis 220 K auf. Des Weiteren ist bei kleinen Frequenzen bei allen Zusammensetzungen eine Tieftemperaturflanke am  $\alpha$ -Prozess auszumachen. Diese ist auf einen nicht weiter auflösbaren  $\beta$ -Prozess zurückzuführen. Der vermutete Bereich des  $\beta$ -Prozesses ist in nächsten vier Darstellungen durch einen Pfeil gekennzeichnet. Dessen Position wurde mit der Beziehung  $E_\beta = T_g/(24RT)$  (Gl. 3.9) für eine Anregungsfrequenz von 0,1 Hz und für eine inverse Anklappfrequenz von  $\tau_0 = 10^{-13}$  s berechnet.

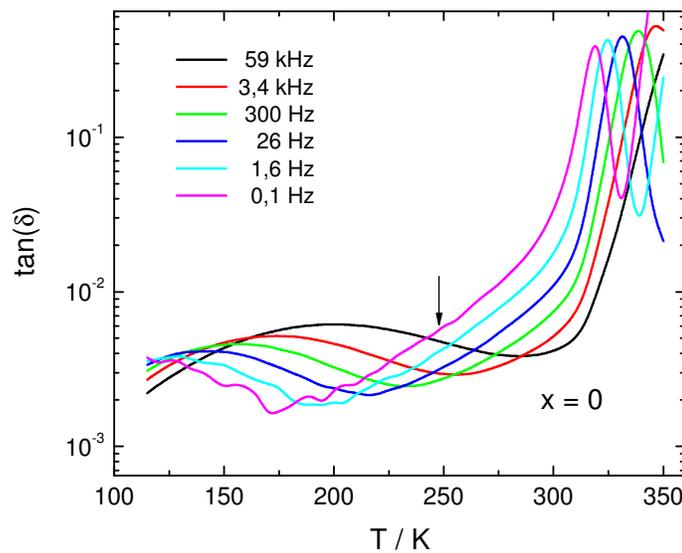


Abb.5.2 Temperaturabhängige Darstellung von reinem Nifedipin. Oberhalb von 350 K kristallisiert die Probe.

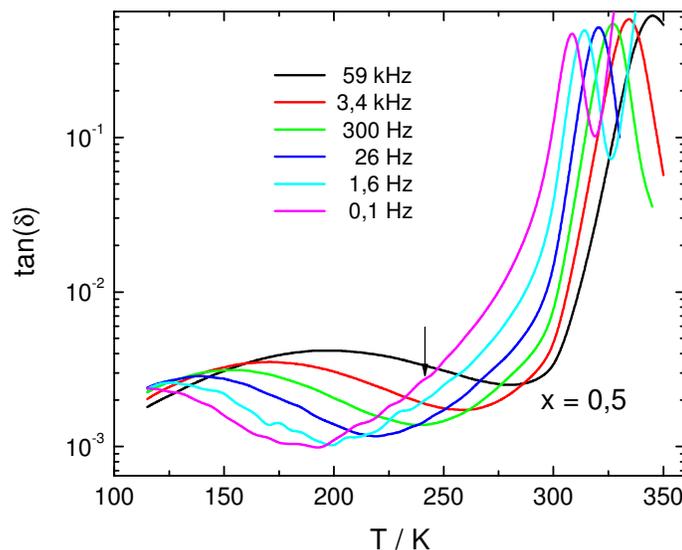


Abb.5.3 Auftragung des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  einer äquimolaren Mischung gegen die Temperatur.

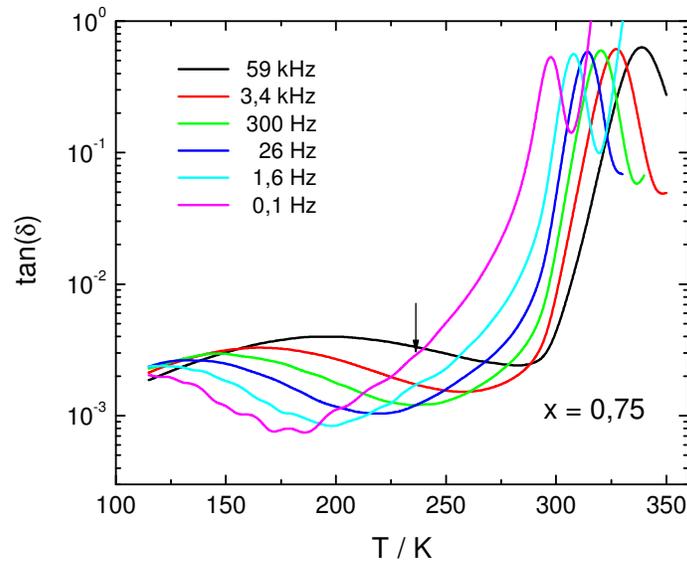


Abb.5.4 Temperaturabhängigkeit einer Mischung von Acetaminophen und Nifedipin im Molverhältnis von 3 zu 1.

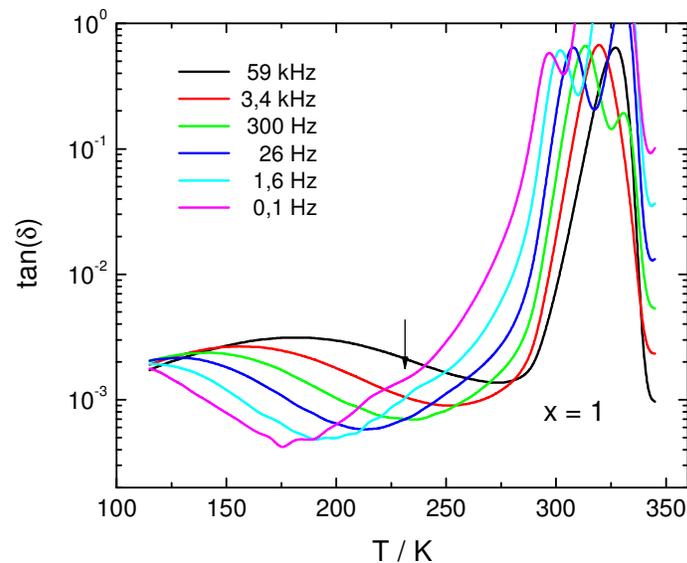


Abb.5.5 Darstellung von  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur einer reinen Acetaminophenprobe. Oberhalb 340 K kristallisiert amorphes Acetaminophen, was sich durch den rapiden Abfall von  $\tan(\delta)$  bemerkbar macht.

Von den drei identifizierten Prozessen wurden jedoch nur die primäre Relaxation und der Tieftemperaturprozess genauer zu untersuchen. Der  $\beta$ -Prozess ist nicht als Peak zu erkennen und wurde nicht näher ausgewertet.

Im folgenden Abschnitt werden die frequenzabhängigen Daten im Temperaturbereich der primären Relaxation analysiert und erläutert. Anschließend wenden wir uns dem Tieftemperaturprozess zu bevor darauf folgenden Abschnitt die Ergebnisse zusammengefasst werden.

## 5.2.2. Der $\alpha$ -Prozess

In nächsten vier Abbildungen sind der normierte Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion im Temperaturbereich der primären Relaxation für vier verschiedene Zusammensetzungen dargestellt. Die Peaks des  $\alpha$ -Prozesses weisen für alle  $x$  eine asymmetrisch verbreiterte Form auf; demnach liegt hier eine Verteilung von Relaxationszeiten vor. Für die Anpassung wurde die Cole-Davidson-Funktion Gl. 2.39 verwendet, der um einen zusätzlichen Term für die Leitfähigkeit erweitert wurde:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\beta} + i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \right)^N \quad (5.2)$$

Die Anpassungen sind in Abb.5.6 bis 5.9 durch die durchgezogenen Linien gekennzeichnet.

Bei allen untersuchten Mischungen sind bei doppelt logarithmischer Darstellung Abweichungen zwischen Fits und dielektrischen Verlusten bei hohen Frequenzen zu sehen. Diese sind vermutlich auf den nicht aufgelösten  $\beta$ -Prozess zurückzuführen.

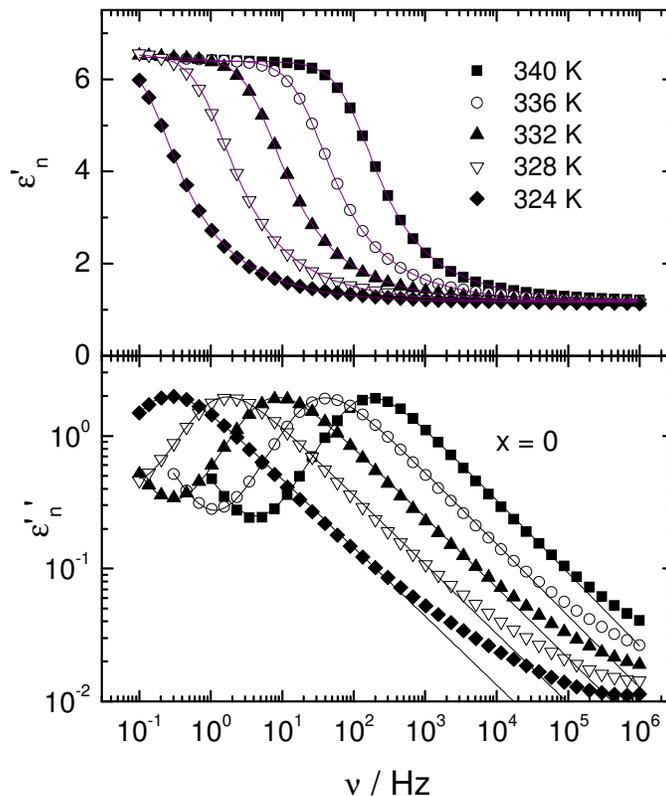


Abb.5.6 Frequenzabhängiges dielektrisches Spektrum von reinem Nifedipin bei verschiedenen Temperaturen.

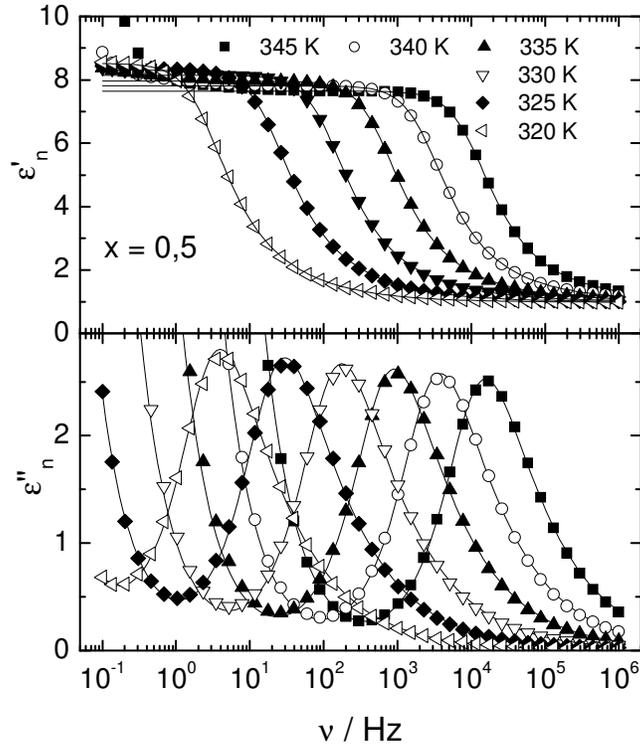


Abb.5.7 Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion einer äquimolaren Mischung im Temperaturgebiet der primären Relaxation.

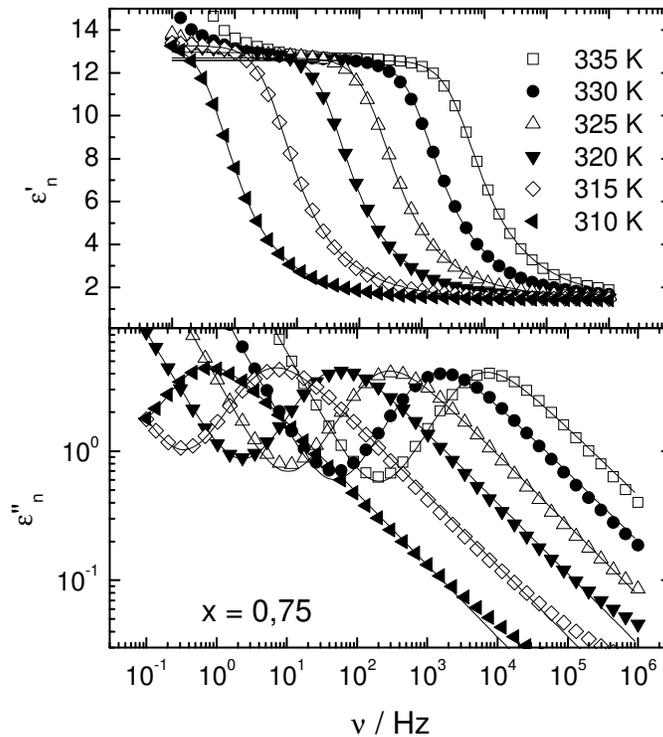


Abb.5.8  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  einer Mischung mit dem Molverhältnis 3 zu 1 im Temperaturbereich der  $\alpha$ -Relaxation.

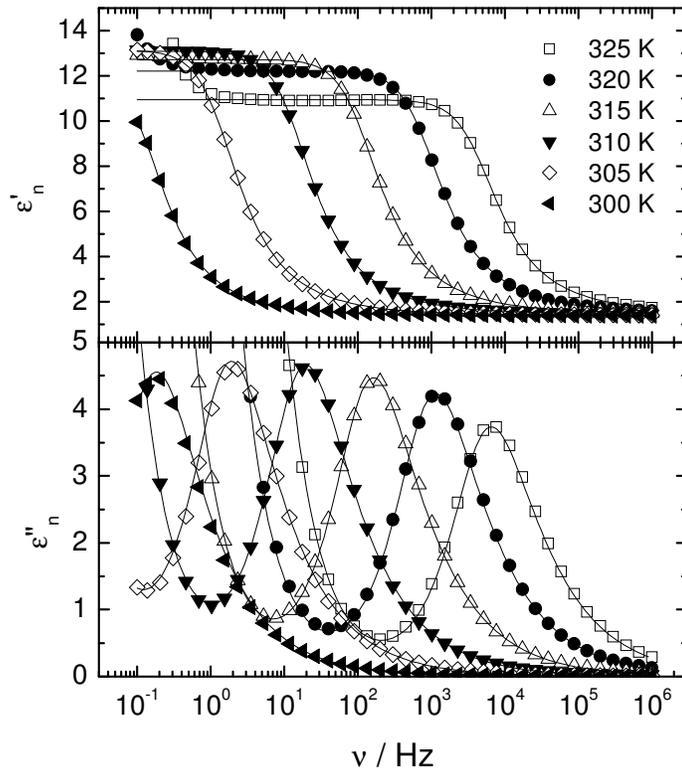


Abb.5.9 Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von reinem Acetaminophen

Der Peak der primären Relaxation weist für alle gemessenen Konzentrationen eine ähnliche Breite auf. Um diese Beobachtung zu verdeutlichen, ist in Abb.5.10 die Konzentrationsabhängigkeit des Breitenparameters bei konstanter Temperatur dargestellt. Da der  $\alpha$ -Peak bei 325 K für alle Konzentrationen komplett im hier verwendeten Frequenzbereich liegt, werden die Größen in Abb.5.10 und 5.12 bei dieser Temperatur gezeigt.

Der Breitenparameter  $\beta$  variiert über den gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich 0,48 und 0,65 (dies entspricht einer Halbwertsbreite des Peaks von 1,35 bzw. 1,6 Dekaden), das heißt er ändert sich insgesamt nur wenig. Jedoch ist in Abb.5.10 der Trend zu erkennen, dass  $\beta$  mit zunehmendem Anteil von Acetaminophen leicht ansteigt: Demzufolge nimmt die Verteilung der Relaxationszeiten mit größer werdenden  $x$  geringfügig zu.

In Abb.5.11 ist die Temperaturabhängigkeit des Breitenparameters für die vier besprochenen Konzentrationen abgebildet. Dieser verändert sich nur wenig mit der Temperatur.

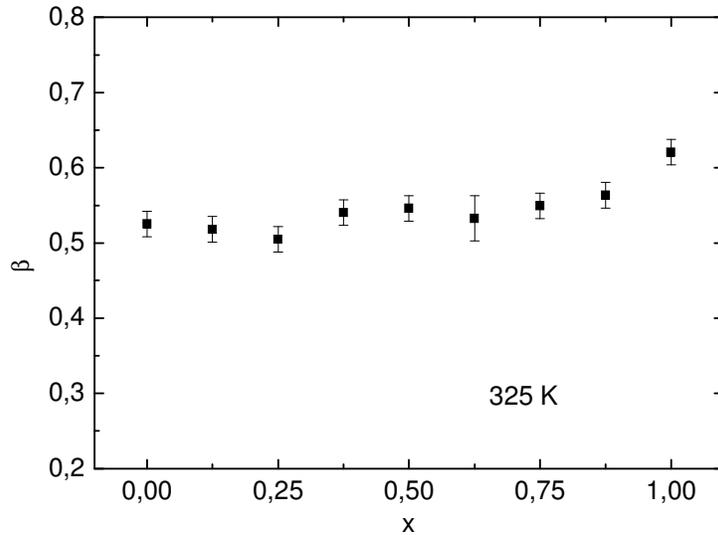


Abb.5.10 Der Parameter  $\beta$  der die spektrale Breite der  $\alpha$ -Relaxation beschreibt bei einer Temperatur von 325 K.

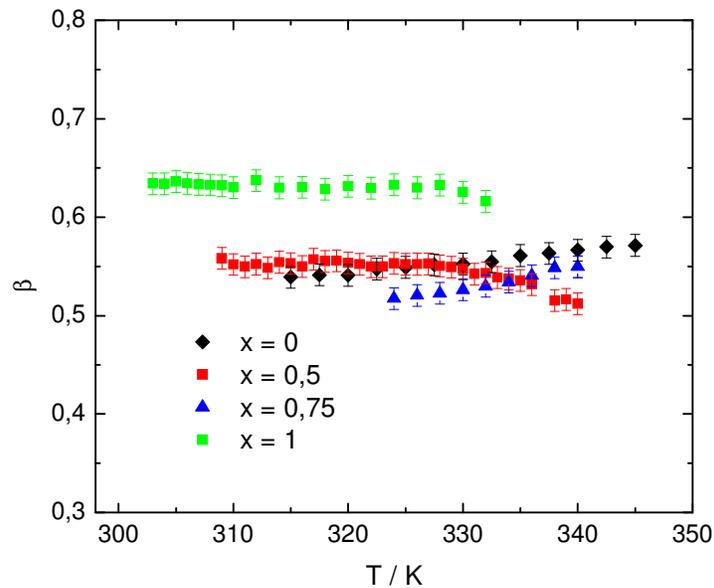


Abb.5.11 Der Breitenparameter  $\beta$  für verschiedene Mischungen. Für  $x \leq 0,5$  steigt  $\beta$  mit zunehmender Temperatur leicht an, ab  $x = 0,75$  nimmt  $\beta$  schwach ab.

Wenden wir uns nun den Relaxationszeiten  $\tau_\alpha$  des strukturellen Prozesses zu. Diese wurden aus den hier dargestellten Fits mittels Gl. 2.42 berechnet. Sie zeigen eine klare Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe wie, der Temperaturschnitt bei 325 K in Abb.5.12 deutlich demonstriert. Sie folgen annähernd dem idealen Mischungsgesetz, nach welchem sich die Relaxationszeit  $\tau(x)$  einer Mischung der Konzentration  $x$  folgendermaßen berechnen lässt:

$$\log(\tau(x)) = x \log(\tau_1) + (1 - x) \log(\tau_2). \quad (5.3)$$

Die Relaxationszeit der reinen Komponenten werden dabei als  $\tau_1$  bei  $x = 1$  und  $\tau_2$  bei  $x = 0$  bezeichnet.

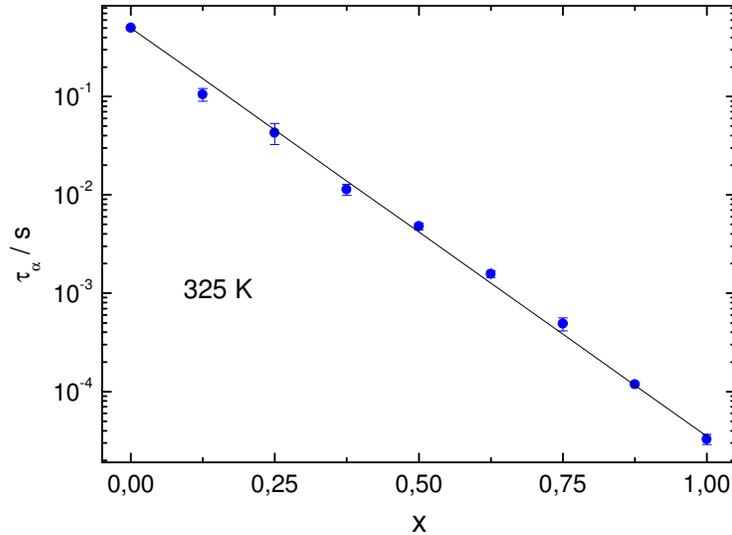


Abb.5.12 Die Relaxationszeiten der Mischungen zeigen in logarithmischer Auftragung ein lineares Verhalten. Die durchgezogene Linie symbolisiert das mit Gl.5.3 berechnete ideale Mischungsgesetz.

Im folgendem wird die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten  $\tau_\alpha$  der einzelnen Mischungen diskutiert. Sie zeigen das für unterkühlte Flüssigkeiten übliche Abweichen vom Arrhenius-Verhalten und wurden deshalb mit der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (Gl. 3.3) angepasst. Die Relaxationszeiten und die dazugehörigen Fits sind in Abb.5.13 zu sehen. Die dazugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 5.1 eingetragen.

Reines Acetaminophen wurde auch von Johari dielektrisch untersucht. Die Korrelationszeiten sind ebenfalls in Abb.5. 13 zu sehen und stimmen gut mit den hier dargestellten Ergebnissen überein.

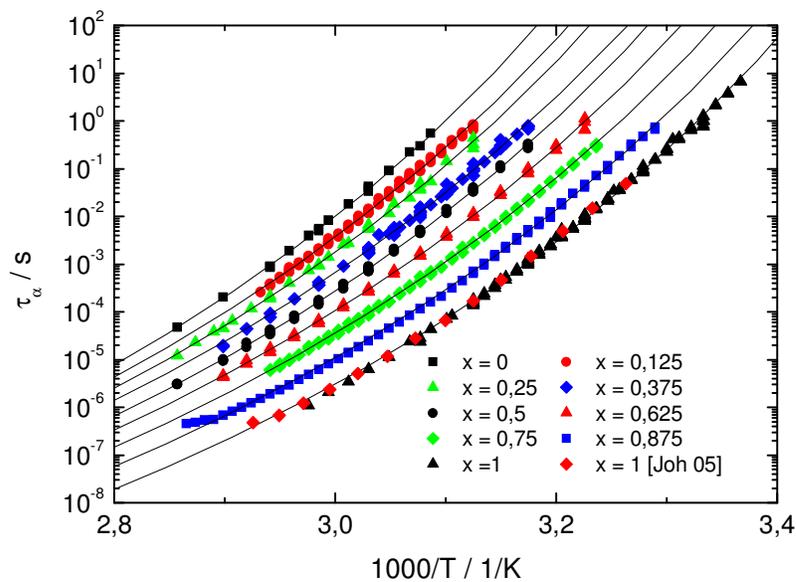


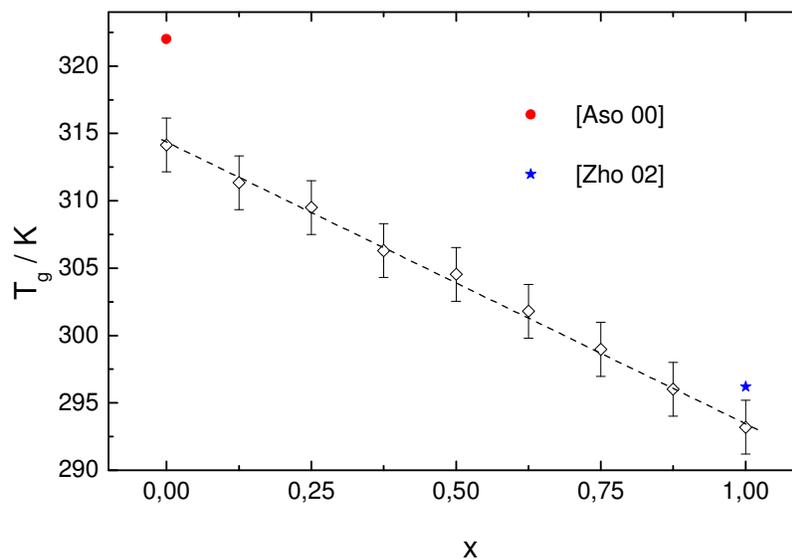
Abb.5.13 Relaxationszeiten des primären Prozesses für alle untersuchten Konzentrationen. Die Korrelationszeiten des reinen Acetaminophen stimmen gut mit den Ergebnissen von Johari et al. [Joh 05] über ein.

<b>x</b>	<b>0</b>	<b>0,125</b>	<b>0,25</b>	<b>0,375</b>	<b>0,5</b>	<b>0,625</b>	<b>0,75</b>	<b>0,875</b>	<b>1</b>
$\tau_0 / \text{s}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,0}$	$10^{-17,2}$
<b>B / K</b>	3129	3148	3108	3141	3025	2990	2912	2811	2757
<b>T<sub>0</sub> / K</b>	242	239	238	234	235	233	232	231	230

*Tabelle 5.1 Fitparameter der  $\alpha$ -Relaxation. Die inverse Anklapffrequenz  $\tau_0$  wurde bei der Anpassung festgehalten. Die Fehlergrenzen betragen  $\Delta B = \pm 15 \text{ K}$   $\Delta T_0 = \pm 2 \text{ K}$ .*

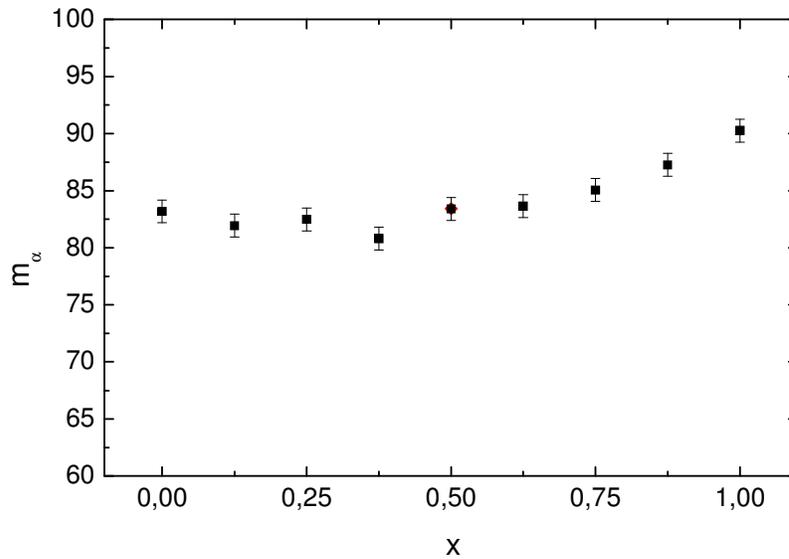
Wenden wir uns nun den dielektrischen Glasübergangspunkten ( $\tau_\alpha = 100 \text{ s}$ ) zu. Diese wurden mit Tabelle 5.1 und Gl. 3.5 für die einzelnen Mischungen bestimmt und sind in Abb.5.14 zu sehen. Sie zeigen ein fast lineares Verhalten als Funktion der Konzentration. Dies ist eine Folge des fast idealen Mischungsverhaltens der beiden Komponenten.

Die Dynamik der reinen Substanzen wurden in der näheren Vergangenheit durch DSC-Messungen bei Heizraten von 20 K/min oder noch höherer Heizraten untersucht [Aso 00] [Zho 02]. Die in diesen Studien ermittelten Glasübergangstemperaturen sind ebenfalls in Abb.5. 14 eingetragen. Für Acetaminophen] passt  $T_g = 296,2 \text{ K}$  [Zho 02] einigermaßen gut mit den hier ermittelten Werte (293,2 K) überein. Die Abweichung für Nifedipin (314,1 K [Zho 02] dürfte auf die unterschiedliche Temperaturvorgeschichte zurückzuführen sein.



*Abb.5.14 Die dielektrischen Glasübergangstemperaturen  $T_{g,\alpha}$  verhalten sich näherungsweise linear in Abhängigkeit der Konzentration der einzelnen Mischungen.*

Mittels der dielektrischen Glasübergangstemperaturen, Tabelle 5.1 und Gl. 3.7 wurden die Fragilitätsindizes  $m_\alpha$  der Mischungen bestimmt. Diese sind, wie Abb.5.15 zu entnehmen ist, von der Zusammensetzung der Probe nahezu unabhängig. Der Fragilitätsindex nimmt Werte zwischen 80 und 91 an. Demnach sind die Mischungen als relativ fragil einzuordnen.



*Abb.5.15 Die Fragilität nimmt mit zunehmendem Acetaminophenanteil nur leicht zu.*

Fassen wir an dieser Stelle die Ergebnisse der Analyse des  $\alpha$ -Prozesses zusammen: Die  $\alpha$ -Relaxation ist für alle Konzentrationen nicht monoexponentiell, demnach liegt unabhängig von  $x$  eine Verteilung von Relaxationszeiten vor. Die Peaks weisen eine ähnliche asymmetrische Verbreiterung auf, die mit größer werdenden  $x$  leicht ansteigt. Die Relaxationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses folgen annähernd dem idealen Mischungsgesetz, was für eine komplette Mischbarkeit der beiden Substanzen spricht. Das fast ideale Mischungsverhalten schlägt sich auch in der linearen Abhängigkeit der dielektrischen Glasübergangspunkte von der Konzentration nieder.

### 5.2.3. Der Tieftemperaturprozess

In diesem Abschnitt werden die Frequenzdaten der Tieftemperaturrelaxation dargestellt und analysiert. Der Tieftemperaturprozess liegt für alle untersuchten Mischungen im Temperaturintervall von 115 K - 220 K. Sein Peak besitzt eine symmetrisch verbreiterte Form, dessen Breite mit fallender Temperatur zunimmt. Demnach hat man es mit einer breiten Verteilung von Relaxationszeiten zu tun. Um diesen Prozess näher zu analysieren, wurden die Frequenzdaten im oben angesprochenen Temperaturintervall durch eine Superposition einer Cole-Cole-Funktion (vgl. Gl. 2.36) und einem zusätzlichen Term zur Beschreibung der Leitfähigkeit angepasst.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_T)^\alpha} + i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \right)^N \quad (5.4)$$

Die Abb.5.16 bis 5.19 zeigen den normierten dielektrischen Verlust für Proben der Konzentrationen  $x = 0; 0,5; 0,75$  und  $1$ . Die durchgezogenen Linien symbolisieren die Anpassungen mit der Gl. 5.4.

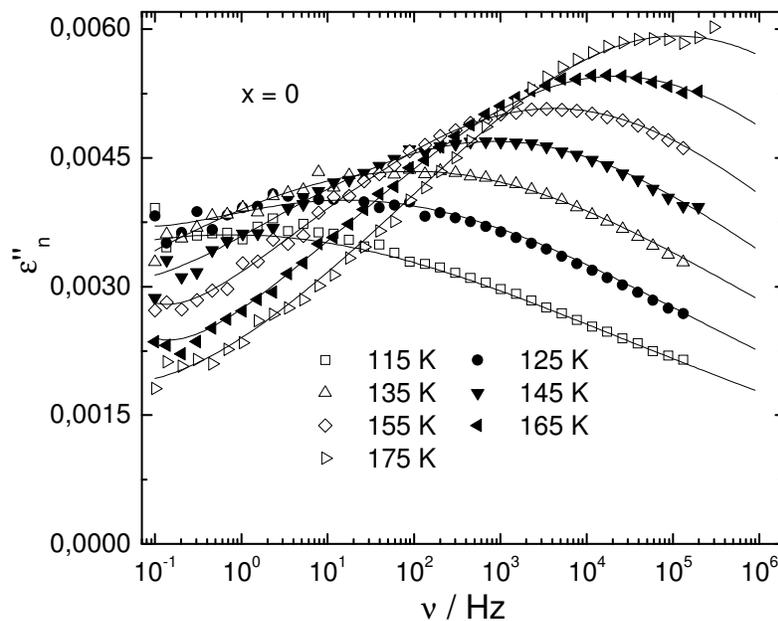


Abb.5.16 Dielektrischer Verlust im Bereich der Tieftemperaturrelaxation von reinem Nifedipin.

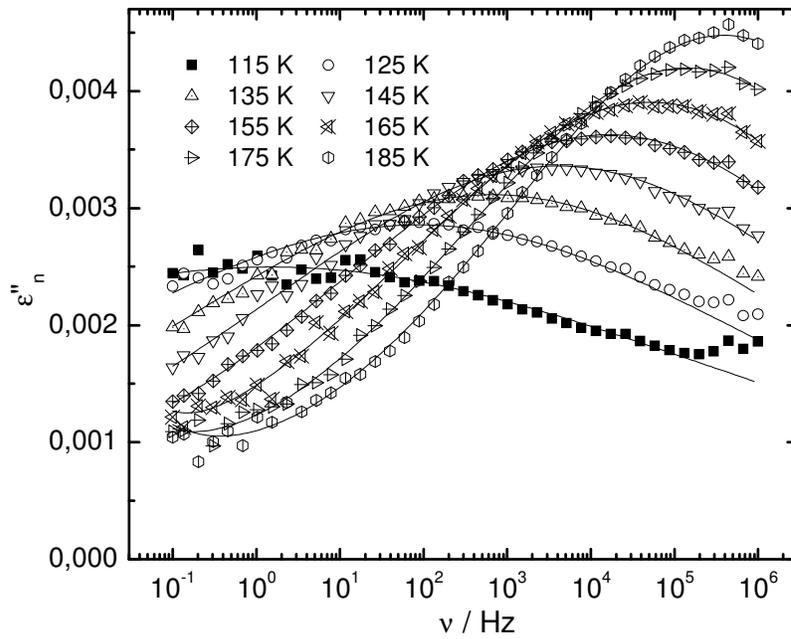


Abb.5.17 Tieftemperaturpeaks von  $\epsilon''$  einer äquimolaren Acetaminophen-Nifedipin-Mischung.

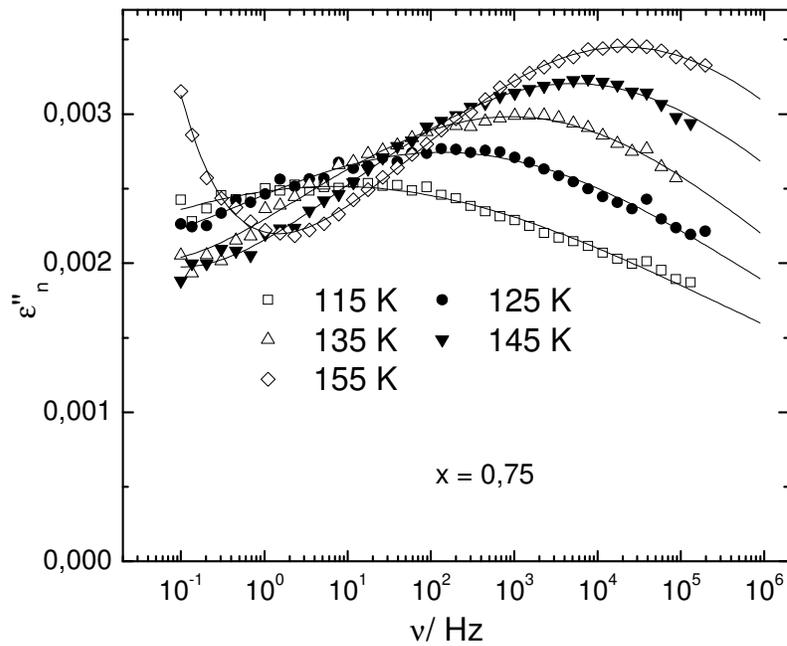


Abb.5.18 Imaginärteil der dielektrischen Funktion einer Acetaminophen-Nifedipin-Mischung im Verhältnis 3 zu 1.

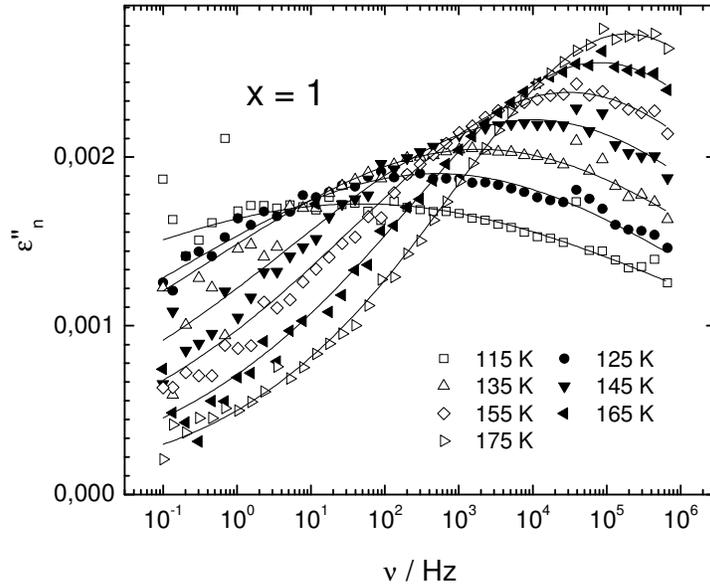


Abb.5.19 Tieftemperaturprozess von reinem Acetaminophen.

Wie man in Abb.5.16 bis 5.19. erkennen kann, beträgt die Halbwertsbreite der Peaks mehrere Dekaden. Wie bereits erwähnt, ist der Breitenparameter  $\alpha$  ein Maß für die Halbwertsbreite und damit auch für die Breite der Verteilung von Relaxationszeiten. In Abb.5.20 ist  $\alpha$  bei 135 K, einer Temperatur bei der die Peakmaxima für alle Konzentrationen im mittleren Bereich des benutzten Frequenzfensters liegen, gegen die Konzentration aufgetragen. In Abb.5.20 sind nur minimale Änderung des Breitenparameters mit wachsendem  $x$  zu erkennen.

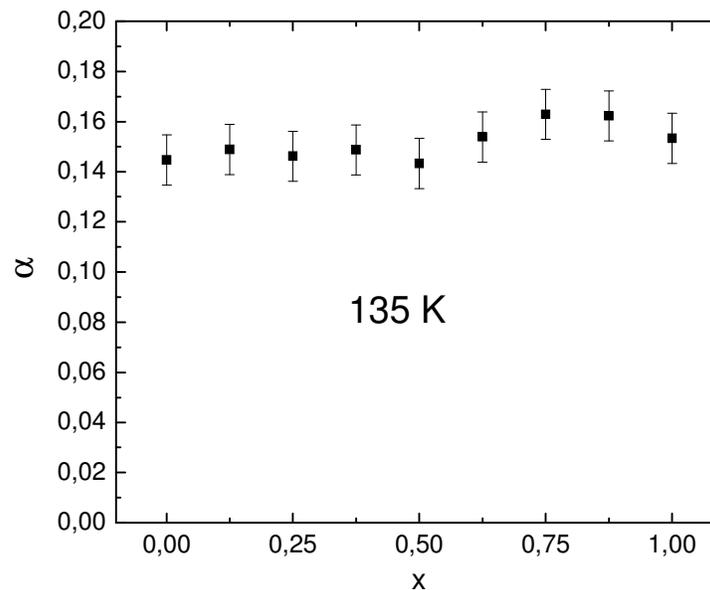


Abb.5.20 Der Breitenparameter  $\alpha$  des Tieftemperaturprozesses zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Konzentration.

Nun betrachten wir die Temperaturabhängigkeit des symmetrischen Breitenparameters. Dieser ist in Abb.5.21 aufgetragen. Für Zusammensetzungen mit einem kleineren

Acetaminophenanteil als 0,875 variieren die Breitenparameter nur wenig, während sie für das reine Acetaminophen insbesondere mit wachsender Temperatur ein wenig größer ausfallen.

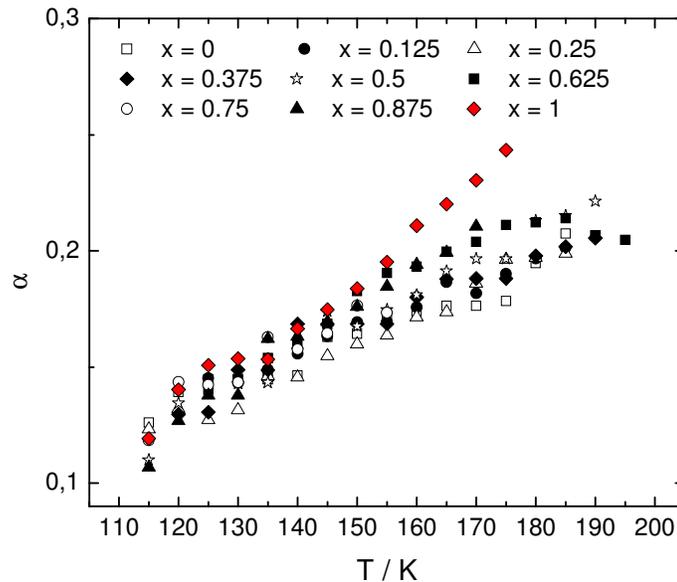


Abb.5.21 Temperaturabhängiger Verlauf des Breitenparameters  $\alpha$  für alle gemessenen Zusammensetzungen.

Der Breitenparameter  $\alpha$  variiert zwischen 0,1 und 0,24 im gesamten Temperatur- und Frequenzbereich. Mittels dieses Parameters kann man die Halbwertsbreite  $W$  des entsprechenden Peaks [Loi 86] berechnen:

$$W = \frac{2 \operatorname{arccosh} [2 + \sin(\pi[1-\alpha]/2)]}{\alpha \ln(10)} \quad (5.5)$$

Die Halbwertsbreiten erstrecken sich in diesem Fall von 6 bis 13 Dekaden und sind damit deutlich größer als typische Breiten eines Johari-Goldstein-Prozesses.

Im Folgenden diskutieren wir die Relaxationszeiten  $\tau_T$  des Tieftemperaturprozesses. Deren Bestimmung erfolgte durch Gl. 5.4. Für 135 K sind die Zeitkonstanten in Abb.5.22 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, weisen die Relaxationszeiten einen ungefähren exponentiellen Abfall mit wachsenden  $x$  auf.

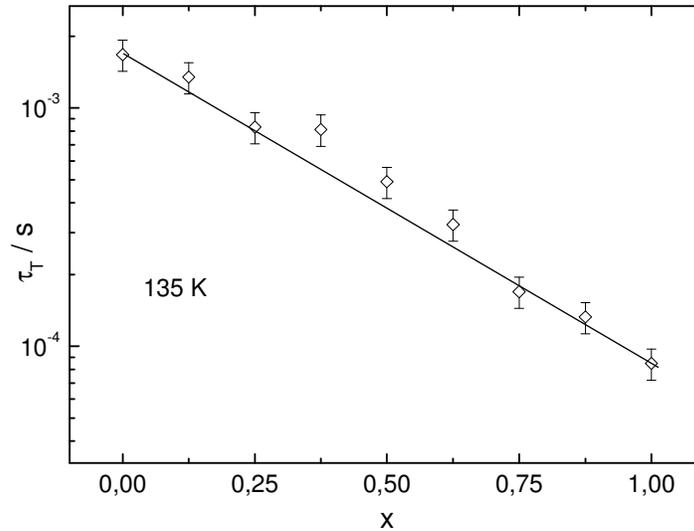


Abb.5.22 Mit wachsender Acetaminophenkonzentration nimmt die Relaxationszeit des Tieftemperaturprozesses ab.

Betrachten wir nun die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten. Für die Zusammensetzungen  $x < 1$  zeigen die Relaxationszeiten ein temperaturabhängiges Arrhenius-Verhalten (Gl.3.2). Die Relaxationszeiten des reinen Acetaminophens sind weder mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung noch dem Arrheniusgesetz beschreibbar. Deshalb wurden die Zeiten für  $x = 1$  nicht mit einem Fit angepasst. In Abb.5.23 sind die Relaxationszeiten von  $x = 0$ ; 0,5; 0,75, 1 und deren Anpassungsfunktionen in einer Arrheniusauftragung dargestellt.

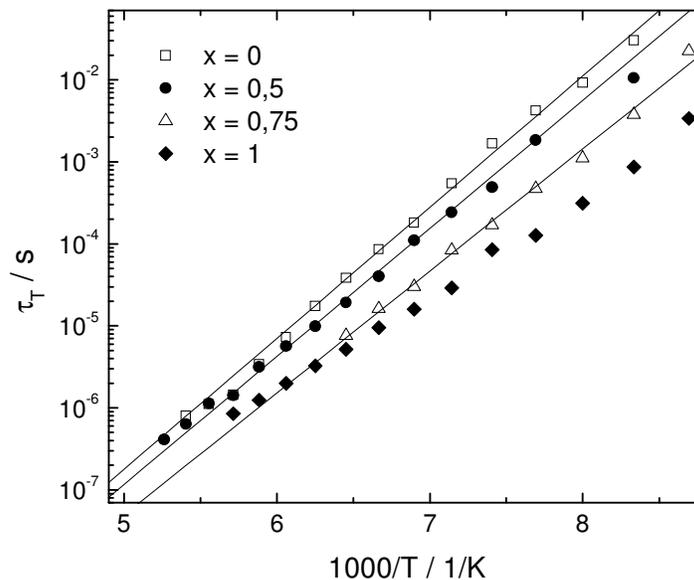
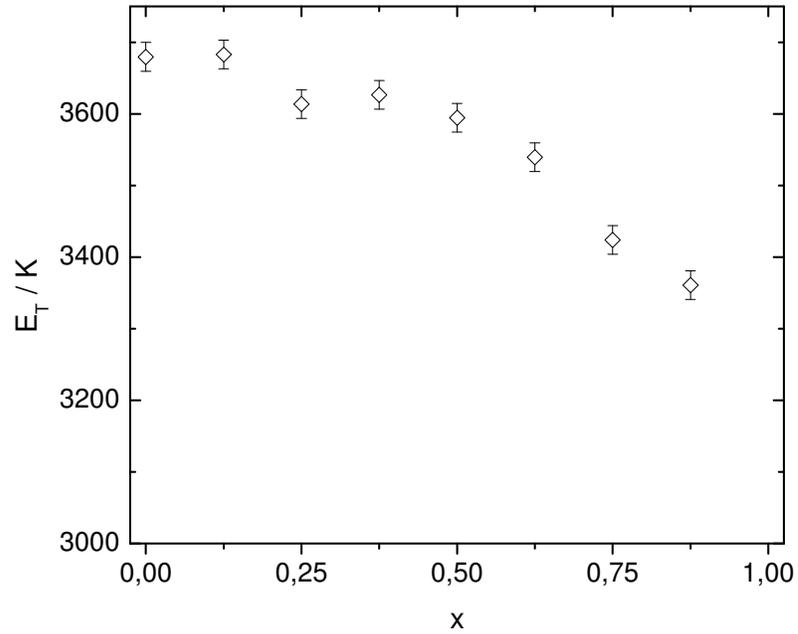


Abb.5.23 Arrhenius-Darstellung des Tieftemperaturprozesses. Die Linien stellen Fits mit Gl. 3.2 dar.

In Abb.5. 23 sieht man, dass sich die Steigung der Arrheniusgeraden für  $x = 0$  und  $x = 0,5$  ähnlicher sind als für  $x = 0,5$  und  $x = 0,75$ . Die Relaxationszeiten ändern sich im Bereich  $0,5 \leq x \leq 0,75$  stärker als für  $x \leq 0,5$ . Dieses Verhalten zeigt sich auch in den Energiebarrieren  $E_T$ , die in Abb.5.24 zu sehen sind.



*Abb.5.24 Die Energiebarriere des Tieftemperaturprozesses. Für  $x = 1$  wurde sie nicht bestimmt, da die Relaxationszeiten dieser Konzentration kein Arrhenius-Verhalten zeigen.*

Für Substanzen mit einer Acetaminophenkonzentration von 0,5 oder kleiner verkleinert sich die Energiebarriere  $E_T$  nicht signifikant mit größer werdenden  $x$ . Ab  $x \geq 0,5$  nimmt die Energiebarriere fast linear ab.

## 5.2.4. Zusammenfassung

Mit Blick auf die Abb.5.2 bis 5.5 werden die Trennung vom  $\alpha$ -Relaxation und Tieftemperaturpeak in diskutiert. Dazu betrachten wir das Verhältnis der Peaktemperaturen  $\xi$ , welches folgendermaßen definiert ist:

$$\xi = T_{\alpha} / T_T \quad (5.6)$$

$T_{\alpha}$  und  $T_T$  bezeichnen die Peaktemperaturen der zu diskutierenden Prozesse bei derselben Frequenz. Um mit Literaturwerten vergleichen zu können, ist es zweckmäßig eine Frequenz im kHz zu wählen. Für die in den Abb.5.2 bis 5.4 dargestellten Frequenz  $\nu = 3,4$  kHz liegen die Verhältnisse  $\xi$  der Peaktemperaturen, von  $\alpha$ - und Tieftemperaturprozess zwischen 1,9 und 2,1 für alle Zusammensetzungen. Vergleicht man diese Werte mit denen, die für Glasbildner mit einem Johari-Goldstein-Prozess typisch sind, so fallen Unterschiede auf. Untersuchungen an Orthoterphenyl ergaben bei einer Messfrequenz von 1,15 kHz ein Verhältnis zwischen den Peaktemperaturen von primärer und sekundärer Relaxation einen Wert  $\xi$  von 265,7 K/212,2 K = 1,25 [Joh 70]. Bei Messungen an Toluol konnte die Trennung von struktureller Relaxation und Johari-Goldstein-Prozess durch  $\xi = 128$  K/110 K bei  $\nu = 2,5$  kHz quantifiziert werden. Betrachtet man zusätzlich das Verhältnis  $E_T/T_g$  liegt sie für alle Mischungen im Intervall 10,9-11,9. Für eine ganze Reihe von Glasbildnern, die einen Johari-Goldstein-Prozess zeigen, war das Verhältnis von  $E_{\beta}/T_g$  ungefähr doppelt so groß wie hier [Kud 99] [Nga 04]. Dies alles spricht dafür, dass es sich bei dem Tieftemperaturprozess im Mischsystem Acetaminophen-Nifedipin nicht um einen  $\beta$ -Prozess handelt.

Eine weitere Möglichkeit, die relative Trennung von struktureller Relaxation und anderen Prozessen zu charakterisieren, ist der so genannte Entkopplungsindex [Qi 02]:

$$d = \log[\tau_{\alpha}(T_g)/\tau(T_g)] \quad (5.7)$$

Der Entkopplungsindex gibt die Trennung der Zeitskalen zweier Prozesse in logarithmischer Form an. Glasbildner mit kleiner Molekülgröße, die einen gut sichtbaren Johari-Goldstein-Prozess aufweisen, besitzen einen Entkopplungsindex  $d$  von ungefähr 6 oder 7 Dekaden [Kud 99]. In Abb.5.25 sind Relaxationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses und der Tieftemperaturrelaxation für vier Konzentrationen des Mischsystems dargestellt. Man erkennt, dass für alle Zusammensetzungen der Entkopplungsindex deutlich größere Werte als 6 bis 7 Dekaden annimmt. Für alle Mischungen liegt dieser im Intervall zwischen 10,1 und 11,7. Entkopplungsindizes von 10 oder größer wurden kürzlich für dreizählige Bewegungen von Methylgruppen ermittelt [Qi 02]. Da aber Bewegungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe um die dreizählige Achse aus Symmetriegründen keine Änderung des Gesamtdipolmomentes bewirken, sind sie nicht mit der dielektrischen Spektroskopie sichtbar. Deshalb scheiden diese als Ursache für die Tieftemperaturrelaxation aus. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Tieftemperaturprozess durch eine andere polare Seitengruppe in mindestens einer der beiden untersuchten Substanzen verursacht wird. Die beweglichen Seitengruppen des Nifedipins, die einen elektrischen Dipol aufweisen, sind der Nitrobenzolring ( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ) und die Methoxygruppe ( $-\text{OCH}_3$ ). Das Acetaminophen besitzt mit der Hydroxylgruppe ( $-\text{OH}$ ) und der Acetamidgruppe ( $-\text{NHCOCH}_3$ ) ebenfalls zwei bewegliche Seitengruppen.

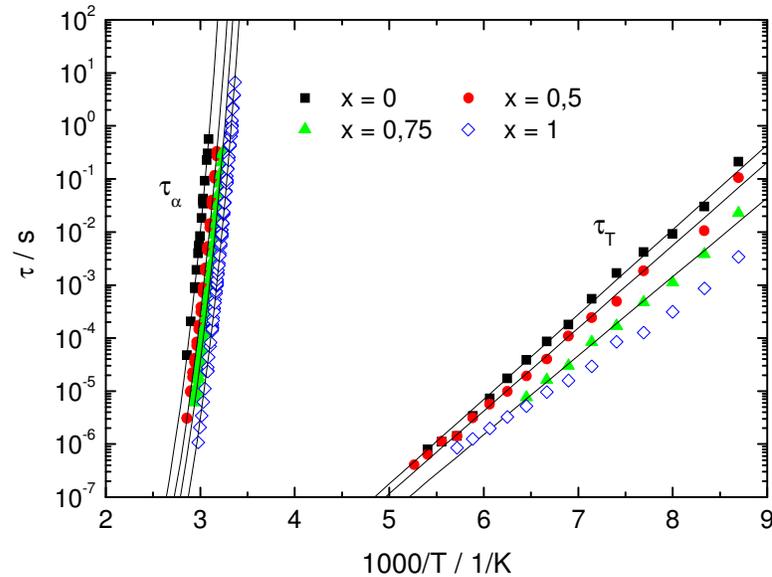


Abb.5.25 Relaxationskarte des Mischsystems Acetaminophen-Nifedipin.

Um weitere Hinweise zu erhalten, welcher dieser Gruppen für die Tieftemperaturrelaxation verantwortlich ist, betrachten wir im Folgenden die Konzentrationsabhängigkeiten von struktureller Relaxation und Tieftemperaturprozess. In Abb.5.26 ist zu erkennen, dass die Lage der Peaks des primären Prozesses eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit zeigt, als der Peak der Tieftemperaturrelaxation. Die Zeitskalen der strukturellen Relaxation hängen also deutlicher vom Molenbruch ab. Dies ist auch an der Entwicklung der Energiebarrieren des Tieftemperaturprozesses zu sehen, (Abb.5.24), welche für  $0,25 \leq x \leq 0,625$  nahezu konstant bleiben.

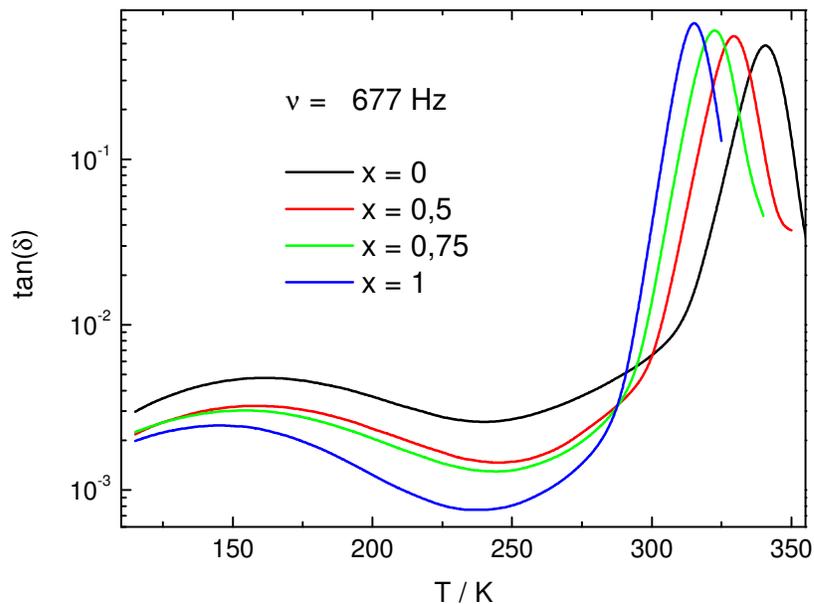


Abb.5.26 Auftragung von  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur für vier verschiedene Zusammensetzungen.

Was die Relaxationsstärken betrifft, so sind durch die Auftragung der Peakhöhen in der Darstellung des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur vergleichende Aussagen über die Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Zusammensetzung der Stoffe möglich. In Abb.5.27 sind die Peakhöhen von struktureller Relaxation und Tieftemperaturprozess dargestellt. Bei der primären Relaxation nimmt die Peakhöhe mit wachsendem Anteil an Acetaminophen zu, beim Tieftemperaturprozess wird die Peakhöhe mit größer werdenden  $x$  kleiner.

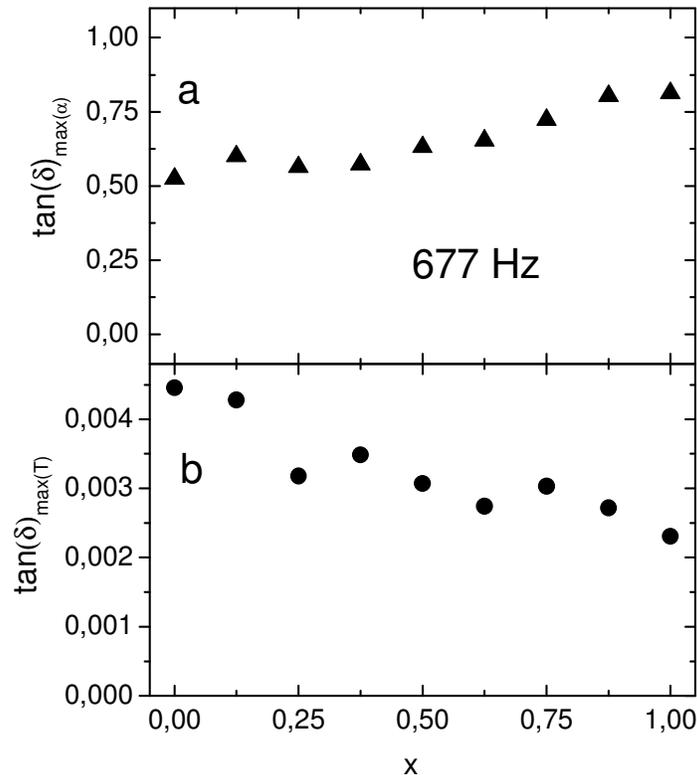


Abb.5.27 Die Peakhöhen der strukturellen Relaxation (a) und des Tieftemperaturprozesses (b).

Es soll nun versucht werden, die Erkenntnisse über den Tieftemperaturprozess zu interpretieren: Die Unterschiede der Zeitskalen hängen nur wenig von der Zusammensetzung ab, wie aus Abb.5.26 hervorgeht. Dies lässt vermuten, dass für alle Konzentrationen derselbe Mechanismus dieser Relaxation zugrunde liegt. Zu klären wäre noch, welche den größten Beitrag zur Tieftemperaturrelaxation leistet. Würde der Tieftemperaturprozess von verschiedenen intermolekularen Freiheitsgraden stammen, würden auch die Unterschiede der Energiebarrieren größer ausfallen als in Abb.5.24 dargestellt. Wir ziehen nun folgende Tatsachen in Betracht: Die Stärke des Relaxationsprozesses nimmt mit kleiner werdenden Anteil an Nifedipin ab und die Energiebarriere  $E_T$  wird für  $x > 0,5$  annähernd linear kleiner. Außerdem zeigen Relaxationszeiten des reinen Acetaminophen ein anderes Verhalten als die der Mischungen: Dies legt der Schluss nahe, dass eine der beiden Seitengruppen des Nifedipinmoleküls (der Nitrobenzolring oder die Methoxy-Gruppe) den größten Beitrag zum Tieftemperaturprozess der Mischungen leistet.

An dieser Stelle sollen die wichtigsten Ergebnisse von der Untersuchungen Mischungen aus Nifedipine und Acetaminophen noch mal zusammengefasst werden: Für alle Mischungen sind im zur Verfügung stehendem Temperaturbereich drei Prozesse zu sehen: Eine jeweils aufgelöste primäre und Tieftemperaturrelaxation und ein nicht aufgelöster Prozess. Letzterer ist bei der temperaturabhängigen Darstellung des dielektrischen Verlustes  $\epsilon''$ , bzw. des Verlustfaktors

$\tan(\delta)$  bei kleinen Frequenzen als eine Tieftemperaturflanke im primären Relaxationsprozess zu erkennen. Rechnet man mittels der Beziehung  $E_{\beta} = 24T_g/RT$  die zu erwartende Peaktemperatur aus, so zeigt sich, dass diese mitten in dieser Tieftemperaturflanke liegt. Dielektrische Messungen an Glycerin zeigten ebenfalls eine Tieftemperaturflanke am primären Prozess [Sch 00]. Dort konnte durch Alterungsmessungen ein Johari-Goldstein-Prozess aufgelöst werden. Die Relaxationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses folgen im Acetaminophen-Nifedipin-System annähernd dem idealen Mischungsgesetz, was ein Zeichen für die komplette Mischbarkeit der beiden Substanzen ist. Die Korrelationszeiten des Tieftemperaturprozesses verhalten sich für  $x < 1$  gemäß dem Arrheniusgesetz und zeigen eine deutlich geringere Konzentrationsabhängigkeit als die Relaxationszeiten des primären Prozesses. Die Energiebarriere  $E_T$  der Tieftemperaturrelaxation ändert sich mit wachsendem Acetaminophenanteil im Bereich  $0,25 \leq x \leq 0,5$  nicht signifikant, für  $x > 0,5$  zeigt sie einen annähernd linearen Abfall. Die Peakhöhen des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  werden im Temperaturbereich des Tieftemperaturprozesses für größer Acetaminophenkonzentrationen kleiner. Diese Beobachtungen können so interpretiert werden, dass eine der Seitengruppen des Nifedipinmoleküls (der Nitrobenzolring oder die Methoxygruppe) den größten Beitrag zur Tieftemperaturrelaxation leistet.

### 5.3. Dielektrische Messungen an deuteriertem und protoniertem Aspirin im amorphen Zustand

Während Aspirin im kristallinen Zustand schon häufiger Gegenstand physikalischer Untersuchungen war, wurde bisher die Dynamik der amorphen Form von Aspirin kaum erforscht [Joh 00][Joh np][Can 05][Nat 06]. Aus Messungen mittels DSC-Messungen ist der Glasübergangspunkt mit 426 K bekannt [Fuk 89] [Fuk 91].

Die Synthese des Aspirins mit deuterierter Methylgruppe ( $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-OCOCD}_3$ ) wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [Det 98]. Der Deuterierungsgrad der verwendeten Substanz betrug mehr als 97% [Zim pM]

Die Proben wurden wie in Kapitel 4 beschrieben, präpariert und innerhalb von 10 Minuten auf 240 K abgekühlt. Anschließend wurden die Proben mit einer Rate von ungefähr 1 K/min entweder auf 290 K erwärmt oder auf 115 K abgekühlt. Auch in diesen Abschnitt werden Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in normierter Form gezeigt. Die Normierung erfolgte mittels Gl. 5.8:

$$\varepsilon'_n = \varepsilon'/\varepsilon_{\text{inf}}(165\text{K}) \text{ bzw. } \varepsilon''_n = \varepsilon''/\varepsilon_{\text{inf}}(165\text{K}) \quad (5.8)$$

In Abb.5.28 ist der temperaturabhängige Verlauf des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$  von beiden Stoffen zu sehen.

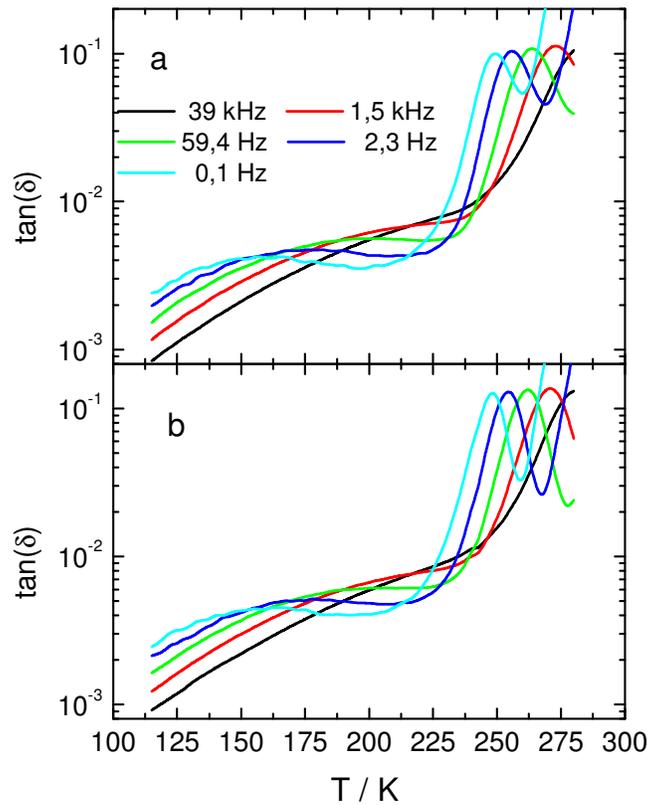
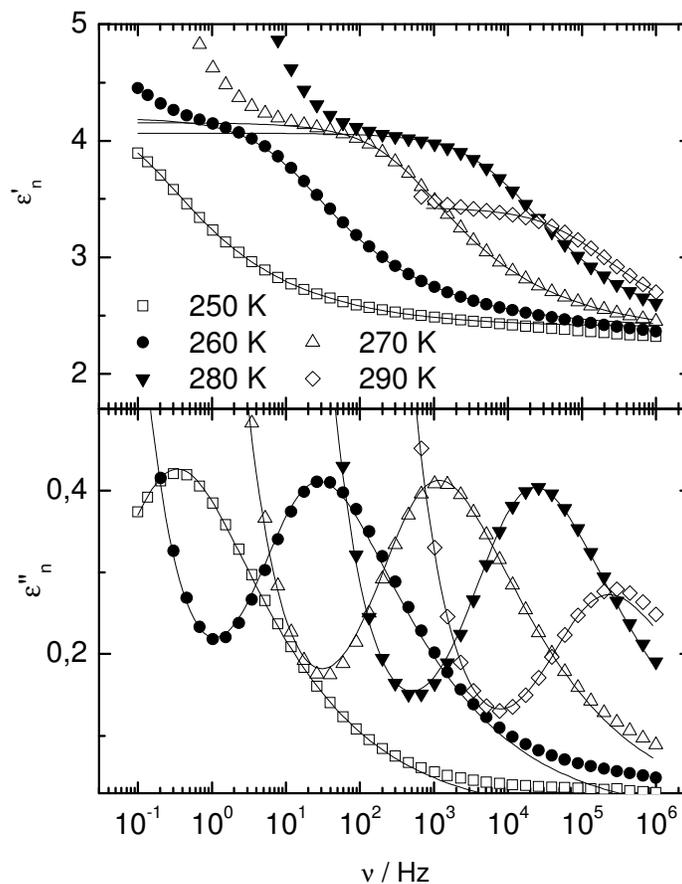


Abb.5.28 Temperaturabhängige Darstellung des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  von methyldeuterierten (a) und komplett protonierten Aspirin (b). Man erkennt an beiden Substanzen zwei Prozesse im Bereich von 225 K bis 275 K und unterhalb 200 K

Vergleicht man die Kurven des temperaturabhängigen Verlustwinkels für beide Stoffe, so fallen qualitativ kaum Unterschiede aus. Die Peaks erscheinen bei fast denselben Temperaturen und besitzen sehr ähnliche Höhen. Für beide Substanzen sind in Abb.5.28 zwei Prozesse auszumachen: Im Bereich von 225 K bis 280 K sieht man die Hochtemperaturrelaxation und unterhalb von 115 bis 220 K einen deutlich breiteren Tieftemperaturprozess. Da der Glasübergangspunkt von Aspirin bei 243 K liegt, ist der Hochtemperaturprozess der strukturellen Relaxation zuzuordnen. Im Folgenden diskutieren wir zunächst die Frequenzdaten des  $\alpha$ -Prozesses, ehe wir uns dem Tieftemperaturprozess widmen.

In Darstellung 5.29 sind Real und Imaginärteil der dielektrischen Funktion für von methyldesutertem Aspirin verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Peaks des dielektrischen Verlustes besitzen eine Halbwertsbreite von ca. 2 Dekaden und sind asymmetrisch verbreitert. Hier liegt demnach eine breite Verteilung von Relaxationszeiten vor. Oberhalb von 280 K fangen die Substanzen an zu kristallisieren, was sich durch den rapiden Abfall von  $\Delta\epsilon$  bemerkbar macht und damit auch in der Verminderung der Plateau- bzw. Peakhöhe. Die durchgezogenen Linien symbolisieren Anpassungskurven, die sich aus einer Superposition einer Havriliak-Negami-Funktion und einem Leitfähigkeitsterm zusammensetzen (Gl. 2.49).



*Abb.5.29 Real und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von deuteriertem Aspirin im Temperaturbereich der strukturellen Relaxation. Die Abweichungen zwischen Daten und Fits in der Hochfrequenzflanke der Peaks sind auf den  $\beta$ -Prozess zurückzuführen.*

Um die Daten von methyldesutertem mit den reinen protoniertem Aspirin zu vergleichen, ist der Verlustwinkel von beiden Stoffen für einige Temperaturen in Abb.5,30 dargestellt. Die Peaks in den Spektren beider Substanzen weisen dieselbe Form auf.

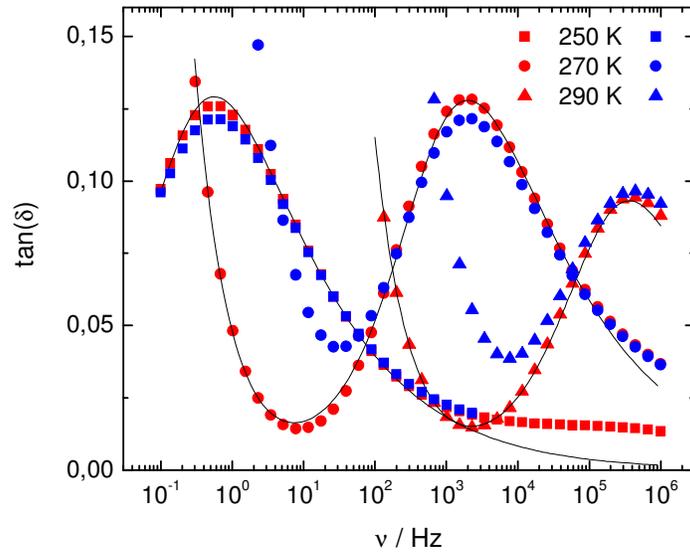


Abb.5.30 Verlustfaktor von  $\tan(\delta)$  von methyldeuteriertem (rot) und protoniertem (blau) Aspirin für den Temperaturbereich des strukturellen Prozesses. Unterschiede treten lediglich in der Peakhöhe auf und in der Leitfähigkeit auf. Die Abweichung der Absolutwerte beträgt ca. 3%.

Wie bereits erwähnt wurden die dielektrischen Spektren der beiden Substanzen im Temperaturbereich der strukturellen Relaxation mit einer Havriliak-Negami-Funktion und einem Leitfähigkeitsterm angepasst (Gl. 2.49). Der Breitenparameter  $\alpha$  hat einen Wert von 0,71 und der asymmetrische Breitenparameter  $\beta$  liegt im Intervall von 0,4 bis 0,6 (Abb.5.31). Dies entspricht einer Peakhalbwertsbreite von 2,3 bis 2,7 Dekaden.

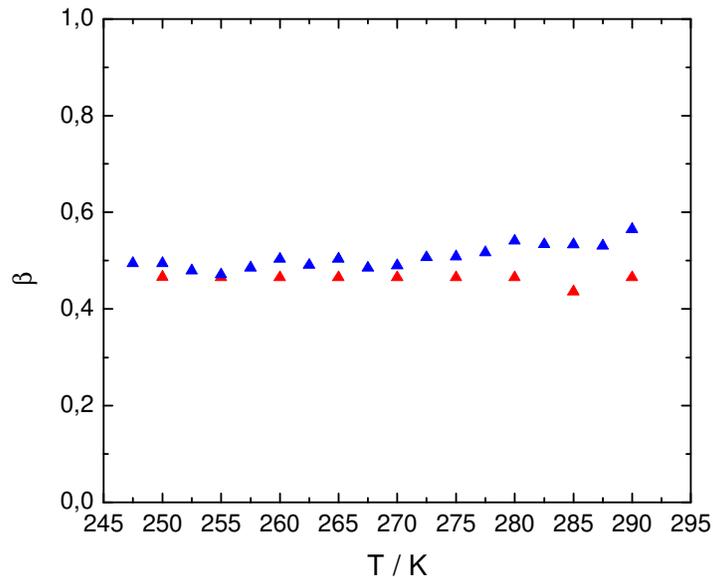


Abb.5.31 Breitenparameter  $\beta$  der strukturellen Relaxation. Die roten Symbole entstammen Anpassungen an Messungen von deuteriertem und die blauen von protoniertem Aspirin.

Wir wenden uns nun den Tieftemperaturprozess zu. In Abb.5.32 ist der dielektrische Verlustwinkel für einige Temperaturen unterhalb des Glaspunktes für beide Substanzen zu sehen. Der Peak der Tieftemperaturrelaxation weist eine symmetrische Form auf. Mit sinkender Temperatur wird ihre Verlustkurve breiter und ihre Amplitude kleiner. Für beide Substanzen wurde sie durch eine Superposition von Cole-Cole Funktion und Leitfähigkeitsterm gemäß Gl. 5.4 angepasst.

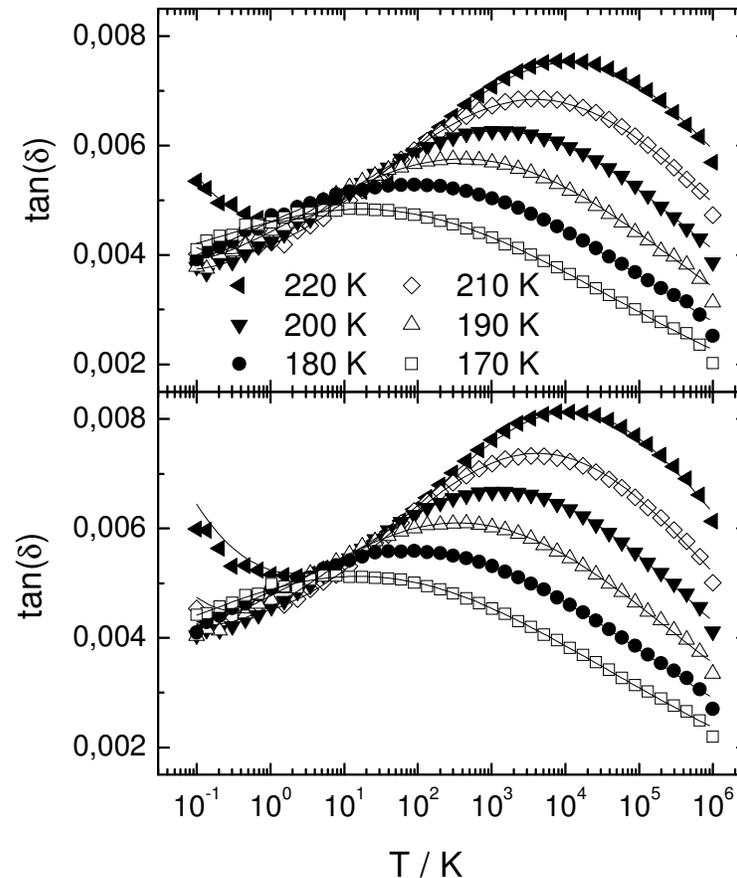


Abb.5.32 Darstellung des Verlustwinkels des Tieftemperaturprozesses für methyl-deuteriertes (oben) und protoniertes (unten) Aspirin. Die Linien symbolisieren Fits mit Gl.5.4.

Die Entwicklung der Peakbreite mit sinkender Temperatur schlägt sich in dem Breitenparameter  $\alpha$  nieder, welcher für beide Stoffe in Abb.5.33 zu sehen ist. Der symmetrische Breitenparameter  $\alpha$  nimmt von 0,25 bei 230 K bis auf 0,16 bei 160 K mit sinkender Temperatur annähernd linear ab. Dies entspricht einer relativ großen Halbwertsbreite von 6 Dekaden bei 230 K und 10 Dekaden bei 160 K. Diese Verbreiterung folgt grob einer  $1/T$ -Abhängigkeit, welche für eine Verteilung von Energiebarrieren mit festgelegten Breiten charakteristisch ist, bei der die Verteilungsbreite temperaturunabhängig ist.

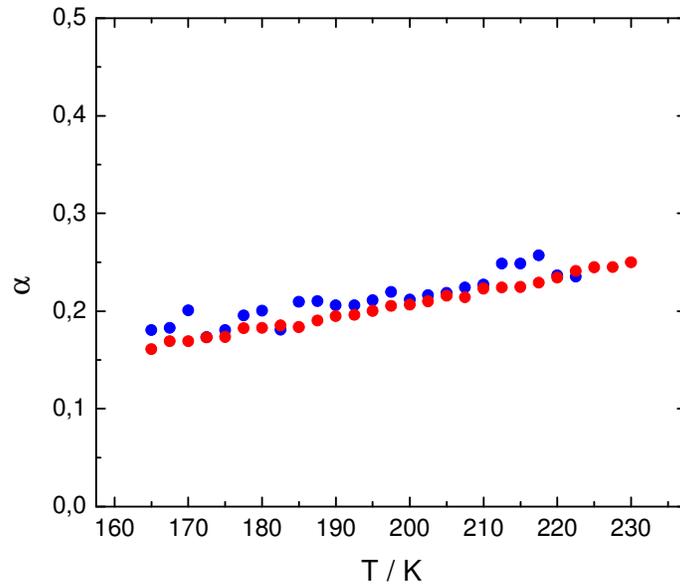


Abb.5.33 Der symmetrische Breitenparameter  $\alpha$  des sekundären Prozesses. Die roten Symbole entstammen Fits an Untersuchungen von deuteriertem und die blauen von protoniertem Aspirin.

Im Folgenden diskutieren wir die Relaxationszeiten von  $\alpha$ -Relaxation und Tieftemperaturprozess. In Abb.5.34 werden die Korrelationszeiten der beiden Prozesse mit den Relaxationszeiten aus anderen Untersuchungen verglichen.

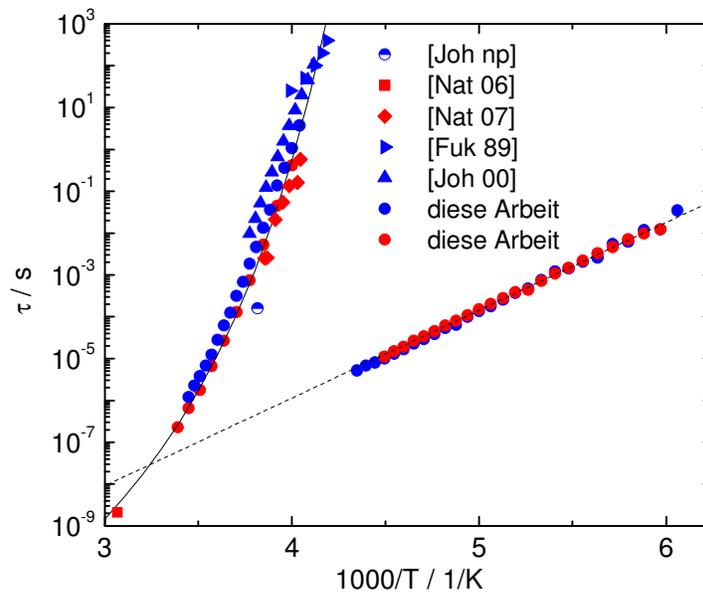


Abb.5.34 Relaxationszeiten von deuteriertem (rot) und protoniertem (blau) Aspirin in amorphem Zustand. Die Korrelationszeiten stammen aus dielektrischen (Kreise), NMR- (Quadrate) und DSC-Messungen (Dreiecke).

Die Korrelationszeiten aus NMR-Messungen wurden aus stimulierten Echo-Experimenten [Nat 07] und  $T_1$ -Untersuchungen [Nat 06] bestimmt. Die hier abgebildeten Resultate aus DSC-Messungen wurden bei einer Heizrate von 100 K/min [Joh 00] bzw. 10 K/min [Fuk 89] erhalten.

Innerhalb des experimentellen Fehlers stimmen die aus den verschiedenen Methoden ermittelten Daten miteinander überein, unabhängig davon ob die Substanz in deuterierter oder protonierter Form vorliegt. Die Relaxationszeiten der DSC-Untersuchung von Johari und Pyke [Joh 00] sind etwas größer als die übrigen (Abb.5.34). Grund hierfür ist die hohe Heizrate bei ihren Experimenten. Diese führten dazu, dass ihre Experimente offenbar nicht unter Gleichgewichtsbedingungen stattfanden.

Die Korrelationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses können für beide Substanzen durch die Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung (Gl. 3.3) angepasst werden. Als Parameter erhält man  $B = 2035 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ ,  $T_0 = 190 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$  und  $\log(\tau_0/s) = -15 \pm 0,3$ . Mit diesen Daten wurde der Fragilitätsindex mit  $79 \pm 5$  und der dynamische Glasübergang aus der Bedingung  $\tau = 100 \text{ s}$  zu  $242 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$  bestimmt. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem kalometrischen  $T_g$  (243 K).

Die Relaxationszeiten des Tieftemperaturprozesses lassen sich sowohl für die protonierte als auch für deuterierte Form des Aspirins mittels der Arrhenius-Gleichung (Gl. 3.3) beschreiben. Als Energiebarriere  $E_\beta$  wird  $4900 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$  erhalten und die inverse Anregungsfrequenz  $\tau_0$  nimmt einen Wert von  $3 \cdot 10^{-15} \text{ s}$  an. Daraus folgt  $E_\beta/T_g = 20,4$ . Dies liegt in einem Bereich wie er für den Johari-Goldstein-Prozess typisch ist [Kud 99] [Nga 04].

Fassen wir an dieser Stelle die Ergebnisse kurz zusammen: Die Dynamik des protonierten und methyldeutierten Aspirin weist im amorphen Zustand keinen Isotopeneffekt auf. Beide Stoffe zeigen im Temperaturbereich eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Relaxation. Die Form der dielektrischen Spektren lassen auf eine breite Verteilung von Korrelationszeiten für beide beobachtete Prozesse schließen. Wo Vergleiche möglich sind, befinden sich die dielektrischen Daten für die strukturelle Relaxation in in guter Übereinstimmung mit den Korrelationszeiten aus anderen Untersuchungsmethoden.

## 5.4. Dielektrische Relaxation des Koffeins in protonierter und deuterierter Form

In diesem Kapitel wird untersucht, ob ein dielektrisch sichtbarer Isotopeneffekt zwischen Koffein mit komplett deuterierten Methylgruppen und der voll protonierten Substanz vorliegt. An protoniertem Koffein wurde bereits dielektrische Experimente veröffentlicht [Des 05].

Wie zu Beginn des Kapitels 5.1 erwähnt, zeigt Koffein bei ungefähr 426 K einen Phasenübergang [Ces 80]. Dieser wird allerdings nur beobachtet, wenn die Probe hinreichend langsam abgekühlt wird.

Zu Beginn des Experimentes wurde pulverförmiges Koffein zwischen zwei Kondensatorplatten gepresst. Hierbei wurde kein Spacer verwendet. Die Bestimmung des Abstandes der Elektroden erfolgte mittels einer Mikrometerschraube nach dem Zusammenpressen.

Zunächst wurde die Probe im Novocontrol System für 270 min auf 450 K erwärmt. Anschließend wurde sie abgekühlt und alle 5 K ein Frequenzscan durchgeführt. Dabei wurde eine mittlere Abkühlrate von 0,4 K/min erreicht. Dies ist ausreichend schnell, um die Probe in die amorphe Phase zu überführen. Die maximale Temperaturabweichung während einer Messung betrug dabei 0,1 K. Der bei der Messung verwendete Frequenzbereich reichte von 30 mHz bis 1 MHz.

In Abb.5.35 ist der temperaturabhängige Verlauf des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  für voll-protoniertes und methyldeuteriertes Koffein dargestellt.

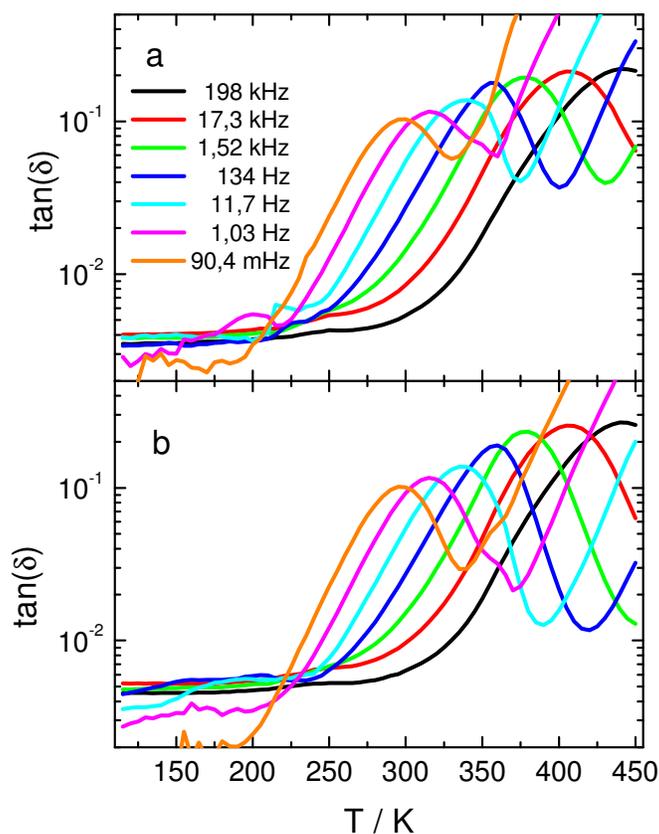


Abb.5.35 Der Temperaturverlauf des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  von Koffein mit vollständig deuterierten Methylgruppen (a) und protoniertes (b) Koffein.

Die Kurven des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  sehen für beide Substanzen qualitativ gleich aus. Im dargestellten Temperaturbereich ist nur ein Prozess zu sehen. Dieser befindet sich oberhalb von 250 K und seine Peakhöhe wird mit fallender Temperatur kleiner.

Im Folgendem betrachten wir die Frequenzdaten im Temperaturbereich des angesprochenen Prozesses. Abb.5.36 illustriert den Realteil der Dielektrizitätskonstante von deuteriertem Koffein zu sehen. In derselben Darstellung ist auch der Verlustwinkel einer methyldesuterierten und komplett protonierten Probe enthalten. Die Anpassung der Frequenzdaten erfolgte durch eine Havriliak-Negami-Funktion und einem zusätzlichen Leitfähigkeitsterm (Gl. 2.49). Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Anpassungskurven.

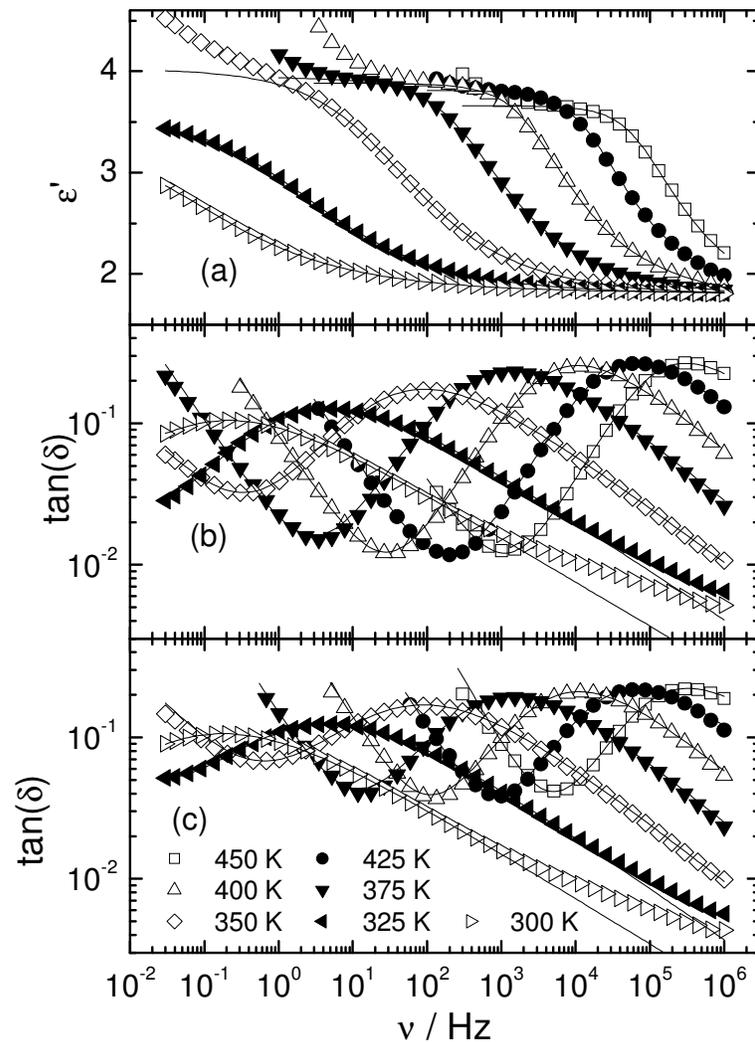


Abb.5.36 Der Realteil  $\epsilon'$  und der Verlustwinkel  $\tan(\delta)$  der dielektrischen Funktion von voll protoniertem Koffein ist in (a) und (b) zu sehen. Der dielektrische Verlust von methyldesuteriertem Koffein ist in (c) abgebildet.

Der symmetrischen Breitenparameter  $\alpha$  der Havriliak-Negami-Funktion variiert zwischen 0,51 und 0,93 für beide Substanzen, während  $\beta$  Werte von 0,41 bis 0,78 annimmt.

Unterhalb von 375 K nimmt die Relaxationsstärke bzw. die Peakhöhe mit sinkender Temperatur ab. Descamps et al. haben dieses Verhalten in ihrer Untersuchung [Des 05] ebenfalls beobachtet. Um zu klären ob diesen Verhalten ein beginnender Phasenübergang zu Grunde liegt, führten sie eine Alterungsmessung bei 363 K durch. Die Daten, die sie im Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 kHz erhielten sind in Abb.5.37 gezeigt. Allerdings berichteten die Autoren nicht

über die thermische Vorgeschichte, das heißt, wie die probe vor den Experiment behandelt wurde.

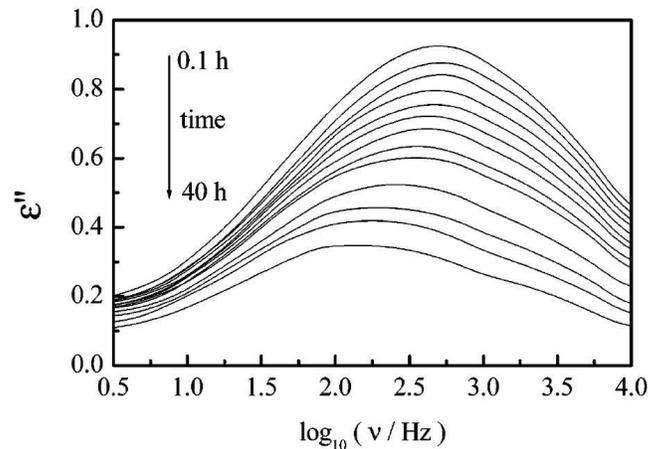


Abb.5.37 Zeitliche Entwicklung des dielektrischen Verlustes bei von protonierten Koffein bei 363 K [Des 05].

In Abb.5.37 ist zu sehen, dass die Peakhöhe mit fortschreitender Wartezeit abnimmt. Für längere Wartezeiten verschiebt sich das Maximum zu kleineren Frequenzen. Aus Letzterem folgt also, dass mit zunehmender Wartezeit die Relaxationszeiten länger werden. Die Autoren führten auch einen isothermen Frequenzscan bei der Phasenumwandlungstemperatur  $T = 423$  K durch. Die Zeitskalen änderten sich beim Phasenübergang deutlich schneller als bei 363 K. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass der Abfall der Relaxationsstärke auf einen intrinsischen dielektrischen Prozess der metastabilen Phase I zurückzuführen ist.

Im Folgenden betrachten wir die aus den Anpassungen gewonnenen Korrelationszeiten. Diese lassen sich für beide Substanzen mittels einer Arrhenius-Gleichung (Gl. 3.2) beschreiben. Folglich liegt kein Isotopeneffekt vor. Als Parameter wurden  $\tau_0 = 3,16 \cdot 10^{-19}$  s und  $E = 12879$  K ( $= 107$  kJ/mol) bestimmt. Als Glasübergangstemperatur ( $\tau = 100$  s) ergibt sich ein Wert von 272,3 K. Mit einer Fragilität von 20 ist Koffein als starker Glasbildner einzuordnen.

In Abb.5.38 sind die Relaxationszeiten mit denen aus der Untersuchung von Descamps und Koautoren [Des 05] zu sehen.

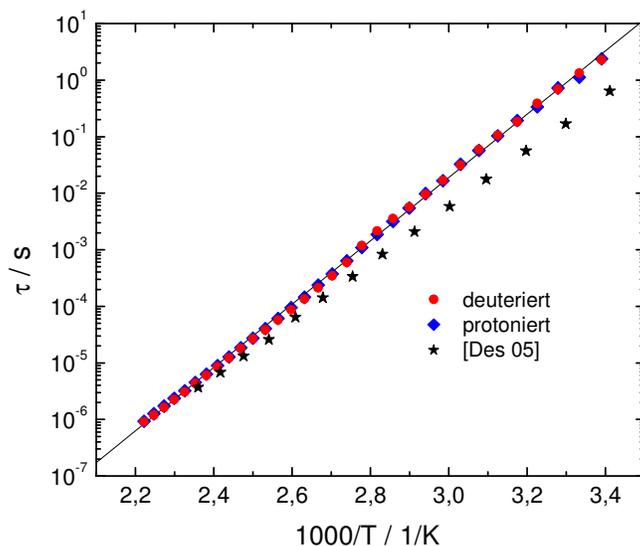


Abb.5.38 Relaxationszeiten von protoniertem und deuteriertem Koffein aus dieser Untersuchung und jene von Descamps et al. [Des 05].

Die Korrelationszeiten aus der Untersuchung von Descamps und Koautoren weichen, wie in der Abb.5.36 zu sehen, von meinen Ergebnissen ab. Als Parameter der Arrheniusfunktion geben die Autoren  $\tau_0 = 6,5 \cdot 10^{-18} \text{s}$  und  $E = 11842 \text{ K}$  ( $= 95,4 \text{ kJ/mol}$ ) an. Mit diesen Werten erhalten sie eine Glastemperatur  $T_g = 260 \text{ K}$  und eine Fragilität von  $m = 19$ .

Ein möglicher Grund für die Abweichung der Korrelationszeiten könnte in der unterschiedlichen Temperaturgeschichte der beiden Messungen liegen. Descamps et al. geben jedoch in ihrer Veröffentlichung weder eine mittlere Kühlrate an noch ob unmittelbar vor jedem isothermen Frequenzscan die Probe auf eine Temperatur von  $423 \text{ K}$  erwärmt wurde. Ihre Messungen sind jeweils bei konstanter Temperatur immer in  $10 \text{ K}$  Intervallen erfolgt, während meine Untersuchungen nach dem Ausheilen in einem Abstand von  $5 \text{ K}$  erfolgten. Möglicherweise sind meine Proben demnach länger „gealtert“. Wie bereits erwähnt, stellten Descamps und Koautoren fest, dass bei diesem System das Altern zu einer Verlangsamung der Relaxationszeit führen kann. Dazu passt die Beobachtung, dass die Abweichungen zwischen den Untersuchungen mit sinkender Temperatur immer größer werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für Koffein kein dielektrischer Isotopeneffekt nachweisbar ist. In dem experimentell zugänglichen Temperaturbereich war jeweils für beide Substanzen nur ein einziger dielektrischer Prozess zu sehen. Die Relaxationszeiten verhielten sich gemäß dem Arrhenius-Gesetz. Abweichungen zu Untersuchungen von Descamps und Koautoren sind möglicherweise auf Unterschiede in dem zeitlichen Ablauf der Experimente zurückzuführen.

# 6. Dielektrische Untersuchungen am Mischsystem Butanol-Brombutan

## 6.1. Debye-Prozess und Wasserstoffbrückenbildung

Im Allgemeinen ist die primäre Relaxation bei Glasbildnern der langsamste dielektrische Prozess. In aller Regel weist sie eine nichtexponentielle Form auf und ist auch mittels anderer experimenteller Methoden wie mechanischer Relaxation, Viskositätsmessungen oder DSC-Messungen zu beobachten. Einige Glasbildner weisen jedoch einen zusätzlichen, noch langsameren monoexponentiellen Prozess auf, der im Folgenden Debye-Prozess genannt wird. Ein solches dielektrisches Verhalten wurde im Allgemeinen nur bei Alkoholen mit einer einzigen OH-Gruppe (so genannte einfache Alkohole) und N-substituierten sekundären Amiden (-CO-NH-C-) beobachtet. Dabei ist jedoch festzuhalten, dass der Debye-Prozess nicht in mechanischen Relaxationsexperimenten beobachtet wurde. Ebenso gibt es in der Regel keine Übereinstimmung von kinetischem Glassübergang ( $\tau = 100$  s) des Debye-Prozesses mit dem Glaspunkt aus DSC-Untersuchungen.

Die allgemein anerkannte Interpretation besagt, dass der Debye-Prozess auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Wasserstoffbrücken entstehen, wenn zwei Moleküle oder Molekülsegmente über ein Wasserstoffatom in Wechselwirkung treten. Voraussetzung hierfür ist eine positive Partiaalladung am Wasserstoff, die durch ein stark elektronegatives Atom (F, O, N und manchmal auch Cl), an welches das Wasserstoff kovalent gebunden ist, erzeugt wird. Mit diesem kann dann ein Atom mit mindestens einem freien Elektronenpaar, das entweder einem anderen Molekül oder Molekülsegment angehört, in Wechselwirkung treten. Das Molekül, welches das polarisierte Wasserstoff zur Brückenbildung zur Verfügung stellt, wird als Wasserstoffdonator bezeichnet. Sein Partner bei der Wasserstoffbrücke heißt dementsprechend Akzeptor.

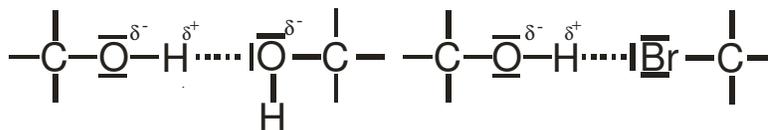
Ein polarisiertes Wasserstoffatom kann maximal an einer Wasserstoffbrücke teilnehmen. Bei den Akzeptoren bestimmt nicht die Zahl der möglichen Akzeptoratome die maximale Anzahl an Bindungen, sondern die Anzahl der freien Elektronenpaare. So kann beispielsweise ein Molekül eines einfachen Alkohols gleichzeitig an jedem der zwei freien Elektronenpaare des Sauerstoffes in einer Wasserstoffbrücke als Akzeptor fungieren. Da jedes Molekül dieser Substanzgruppe demnach bis zu zwei Mal den Part des Akzeptors aber nur maximal einmal die Rolle des Donators übernehmen kann, spricht man bei solchen Systemen von einem Wasserstoffmangel.

Wasserstoffbrücken sind deutlich schwächer als kovalente Bindungen. Beispielsweise beträgt die Enthalpie einer Wasserstoffbrücke in reinem Wasser  $-22$  kJ/mol ( $= -0,228$  eV), während eine kovalente Bindung im selben Stoff einem Wert von  $-459$  kJ/mol ( $= -4,75$  eV) besitzt [Shr 92].

Um den Debye-Prozess bei einfachen Alkoholen zu erklären, werden in der Literatur verschiedene molekulare Strukturen diskutiert: lineare Ketten, zyklische Multimere [Was 78] [Kar 95] [Ben 96] und Cluster [Sum 00]. Floriano und Angell veröffentlichten die Idee, dass sich in diesen Alkoholen Mizellen bilden, in denen die polare Hydroxyl-Gruppe nach innen gerichtet ist und die nicht polare Alkylkette nach außen zeigt [Flo 89].

In dieser Arbeit wurden Mischungen von 1-Butanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ) mit 1-Brombutan ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ ) untersucht. Reines 1-Butanol besitzt Wasserstoffbrücken und zeigt als einfacher Alkohol den bereits angesprochenen monoexponentiellen Prozess. Liegen die beiden Substanzen jedoch in einer Mischung vor, so kann ein Bromatom mit seinen drei freien Elektronenpaaren bis zu drei Wasserstoffbrücken mit Alkoholmolekülen bilden. Demnach

können beide Substanzen zwar in einer Wasserstoffbrücke als Akzeptor fungieren, allerdings kann nur das Butanol mit seinem partiell positiv geladenen Wasserstoff seiner Hydroxyl-Gruppe Donator in einer Wasserstoffbrücke sein.



*Abb.6.1 Die Wasserstoffbrücken im System Butanol-Brombutan. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffes wird das Wasserstoffatom partiell positiv geladen. Dieses kann dann mit dem freien Elektronenpaar eines anderen Sauerstoffes oder Bromatoms in Wechselwirkung treten.*

Durch die Erhöhung der Brombutankonzentration tritt also eine zusätzliche Verarmung an Wasserstoffdonatoren auf. Demnach sind auch immer weniger Wasserstoffbrücken im System. Ziel dieses Projektes war es die Folgen dieses Rückgangs auf die Debye- und strukturelle Relaxation zu untersuchen. Ebenso wird der Frage nachgegangen, inwieweit diese beiden Prozesse zu einander korrelieren.

Reines 1-Butanol siedet im Bereich von 389 K - 391 K und schmilzt bei 183 K. Sein Dipolmoment beträgt 1,66 D [Lid 98]. 1-Butanol wurde bereits sowohl dielektrischen Experimenten als auch Experimenten mittels DSC-Messungen unterzogen [Mur 93]. Bei einer Heizrate von 10 K/min wurde eine Glasübergangstemperatur von 113,4 K ermittelt.

1-Brombutan wurde ebenfalls mittels dielektrischer Spektroskopie und DSC-Messungen untersucht [Mur 94]. Aus den DSC-Messungen ergab sich ein Glaspunkt von 103,3 K bei einer Aufheizrate von 10 K/min. Die Flüssigkeit siedet im Temperaturbereich von 373 K - 377 K und schmilzt bei 183 K. Das Dipolmoment eines 1-Brombutanmoleküls beträgt 2,08 D [Lid 98].

## 6.2 Experimentelle Details

In diesem Abschnitt werden die dielektrischen Experimente an den verschiedenen Mischungen von Brombutan und Butanol gezeigt. Im Laufe dieser Messreihe wurden Mischungen der Molenbrüche zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  untersucht, wobei mit  $x$  der Anteil an Butanol bezeichnet wird, das heißt,  $x = 0$  korrespondiert zu reinem Brombutan und  $x = 1$  entspricht einer Probe von Butanol.

Beide Substanzen sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten. Diese wurden in möglichst einfachen Volumenverhältnissen miteinander gemischt. Die Umrechnung von Volumenverhältnissen zu Molenbrüchen erfolgte mittels Gleichung 4.3. Für jede Konzentration wurden durchschnittlich 2-4 Messungen durchgeführt.

Die zuvor hergestellten Mischungen wurden in der bereits beschriebenen dichten Messzelle überführt. Als Abstandshalter dienten  $50\ \mu\text{m}$  dicke Teflonstreifen.

Nach Überführung der Stoffe in die Messapparatur wurden diese in ca. 10 min auf 275 K abgekühlt und dort bei konstanter Temperatur gemessen. Anschließend wurden dann tiefere Messtemperaturen angefahren. Im Allgemeinen wurden die Stoffe mit einer durchschnittlichen Kühlrate von 1 K/min auf 115 K abgekühlt und anschließend mit derselben Rate auf 275 K erwärmt. Die Temperaturabweichung während einer Messung bei einer Temperatur betrug maximal 0,1 K. Einzige Ausnahme ist die Messung am reinen Brombutan. Hier zeigte sich, dass bei dem eben beschriebenen Vorgehen die Substanz vollständig kristallisiert. Reines Brombutan wurde durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff rasch abgekühlt und dann beim Aufwärmen gemessen. Allerdings fing auch hier die Probe bei 123 K rasch zu kristallisieren an, was sich durch eine Abnahme der gemessenen Kapazität bemerkbar machte. Generell zeigte sich, dass eine Kristallisation bei diesem Mischsystem eher beim Aufwärmen auftritt als beim Abkühlen. Aus diesem Grunde sind in dieser Arbeit mit Ausnahme des schon beschriebenen Brombutans nur Resultate von Experimenten gezeigt, die während des Abkühlens erhalten wurden.

Das Problem der teilweisen Kristallisation trat aber auch bei Konzentrationen  $x < 0,1$  und  $x > 0,9$  während des Abkühlens auf. Für diese Bereiche gilt: Je reiner die Probe war, desto stärker trat teilweise Kristallisation auf.

### 6.3. Relaxationsprozesse in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Folgenden wird für verschiedene Konzentrationen die Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels  $\tan(\delta)$  präsentiert. Die hier gezeigten Daten sind für den gesamten Konzentrationsbereich charakteristisch. Mischungen, die Butanol enthalten, zeigen im verwendeten Temperaturbereich zwei Prozesse. Der Hochtemperaturpeak ist der Debye-Prozess und die Tieftemperaturrelaxation wird dem strukturellen Prozess zugeordnet.

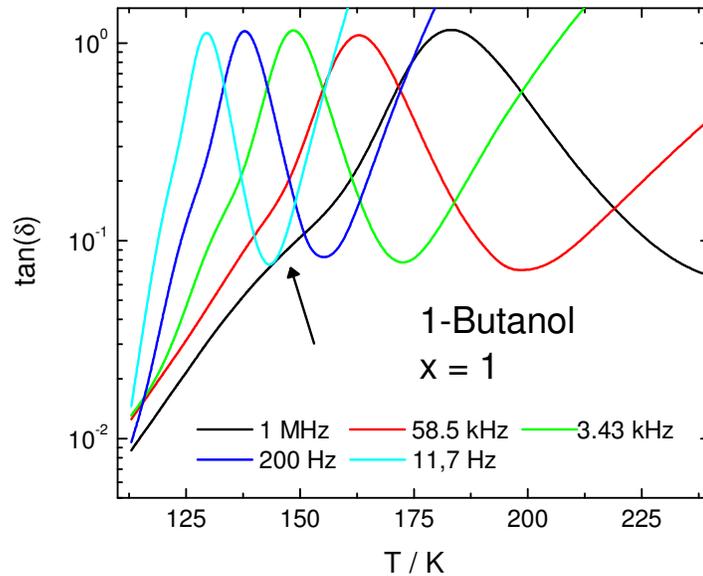


Abb.6.2 Temperaturabhängige Verlustwinkel von reinem Butanol. Der große Peak entspricht der Debye-Relaxation. Der  $\alpha$ -Prozess ist hier nur an der linken Schulter des Debye-Prozesses zu erkennen (siehe Pfeil für 1 MHz).

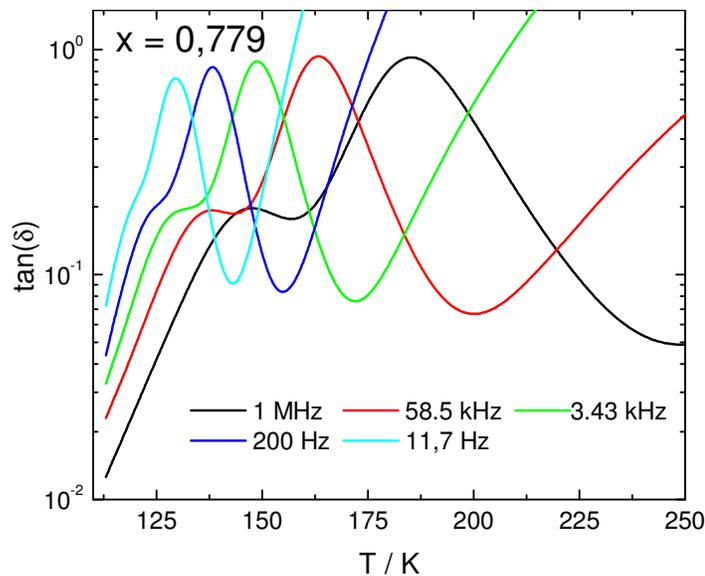


Abb.6.3 Auftragung von  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur für die Konzentration  $x = 0,779$ . Im Unterschied zu reinem Butanol ist der  $\alpha$ -Peak deutlich ausgeprägt und vom Debye-Prozess gut unterscheidbar.

Die folgenden Abbildungen geben Messungen von Mischungen wieder, deren Brombutananteil größer als 50% war.

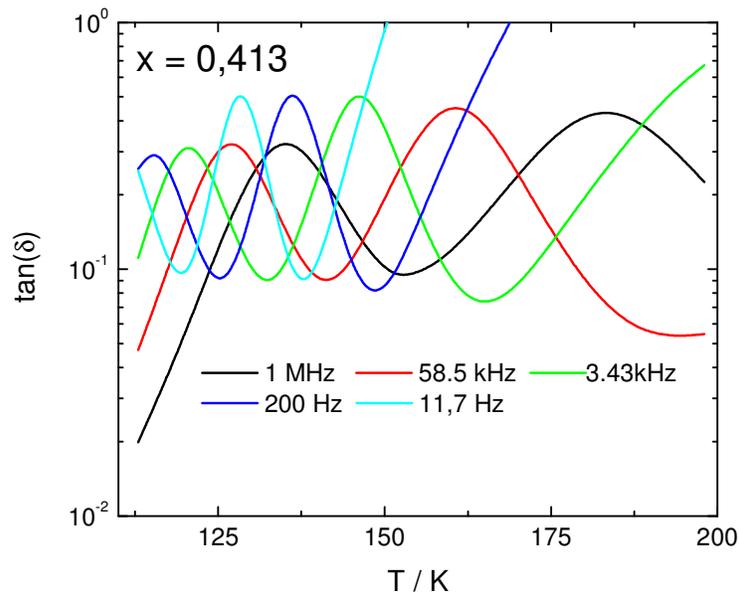


Abb.6.4 Temperaturabhängigkeit von  $\tan(\delta)$  für eine Mischung mit  $x = 0,413$ . Die Peaks der beiden Prozesse sind fast gleich hoch.

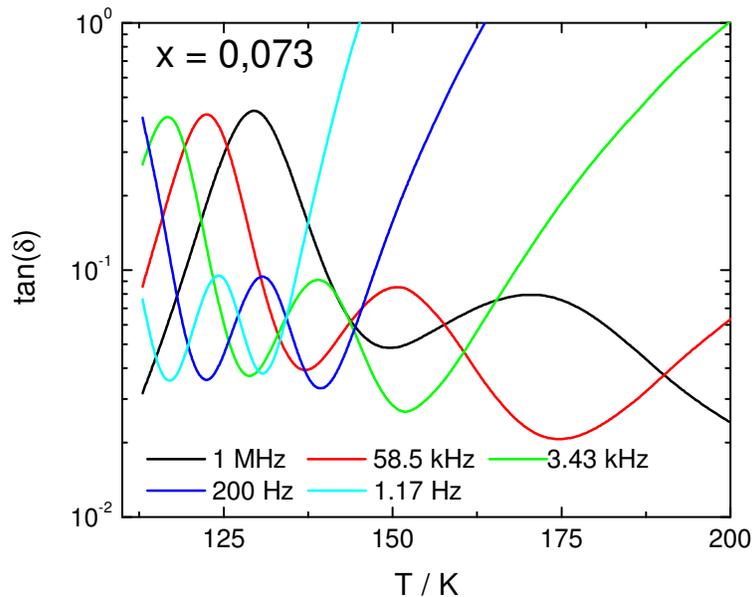


Abb.6.5 Darstellung von  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur für eine Probe mit hohem Brombutananteil. Der Debye-Peak ist im Vergleich zum strukturellen Relaxationspeak deutlich kleiner.

An diesen Abbildungen lassen sich die folgenden Tendenzen ablesen: Mit steigendem Anteil an Brombutan wird der Peak der strukturellen Relaxation schmaler und größer, während der Debye-Peak kleiner und breiter wird. Eine Möglichkeit diese Trends zu quantifizieren besteht darin, die frequenzabhängigen Daten durch geeignete Fits anzupassen. Dies wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

## 6.4. Frequenzabhängigkeit des primären und des Debye-Prozesses

### 6.4.1. Auswertung der frequenzabhängigen Daten

Die frequenzabhängigen Daten wurden für  $x > 0$  durch eine Superposition einer Cole-Davidson-Funktion, einer Cole-Cole-Funktion und einem Leitfähigkeitsterm angepasst. Der Cole-Davidson-Term beschreibt hierbei den Debye-Prozess und die Cole-Cole-Funktion im vorliegendem Fall die strukturelle Relaxation. Für  $x = 0$  wird aufgrund fehlender Wasserstoffbrückenbildung kein Debye-Prozess erwartet und auch nicht beobachtet. In diesen Fall wurde die strukturelle Relaxation durch eine Havriliak-Negami-Funktion angepasst. Daraus ergibt sich folgende Anpassungsfunktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_D}{(1+i\omega\tau_D)^{\beta_D}} + \frac{\Delta\varepsilon_\alpha}{(1+(i\omega\tau_\alpha)^\alpha)^{\beta_\alpha}} + i\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}\right)^N \quad (6.1)$$

Hierbei werden die Größen  $\Delta\varepsilon_D$ ,  $\tau_D$  und  $\beta_D$  zur Beschreibung des Debye-Prozesses verwendet und  $\Delta\varepsilon_\alpha$ ,  $\tau_\alpha$ ,  $\alpha$  sowie  $\beta_\alpha$  für die strukturelle Relaxation. Enthält die Mischung Butanol, nimmt der Term zur Beschreibung der strukturellen Relaxation die Form einer Cole-Cole-Funktion an. Für reines Brombutan entfällt der Ausdruck für die Debye-Relaxation.

Die einzelnen Beiträge der drei Terme sind in Abb.6.6 exemplarisch für reines Butanol dargestellt.

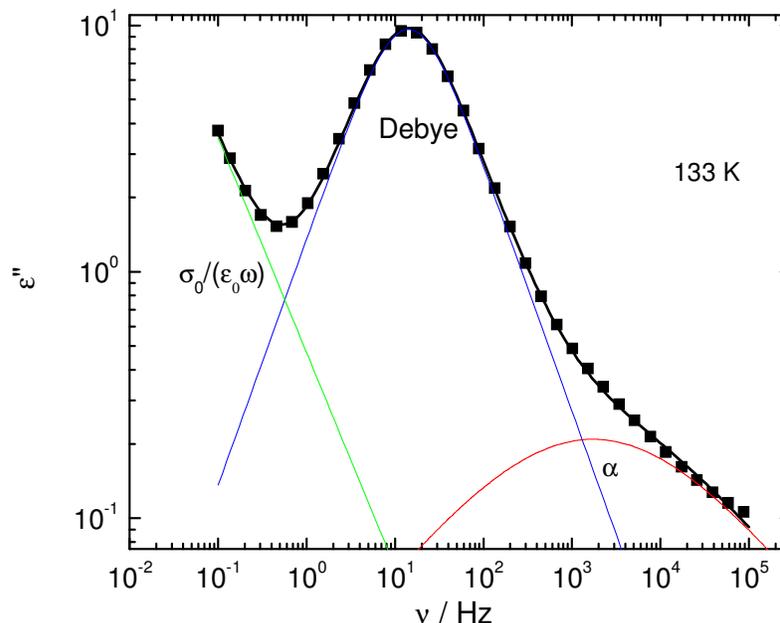


Abb.6.6 Veranschaulichung der 3 Terme in Gleichung 6.1. Die rote Linie beschreibt den  $\alpha$ -Prozess, die blaue den Debye-Peak und die grüne die Leitfähigkeit.

Hier manifestiert sich die strukturelle Relaxation *nicht* in einem einzelnen aufgelösten Peak, sondern ist nur als Hochfrequenzschulter des Debye-Prozesses auszumachen. In Abb.6.7 ist  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  für reines Butanol in Abhängigkeit der Frequenz für einige Temperaturen zu sehen. Die

Entwicklung der Relaxationsstärken im Realteil der dielektrischen Funktion weicht von einem Curie-Gesetz ab, welches einen linearen Anstieg der Plateau-Höhen mit reziproker Temperatur voraussagt. Diese Abweichung ist wahrscheinlich auf teilweise Kristallisation zurückzuführen. Der strukturelle Prozess macht sich in dieser Darstellung nur als Zusatzbetrag auf den Hochfrequenzflügel des Debye-Prozesses bemerkbar. Dies war außer bei Butanol nur noch bei der Mischung von  $x = 0,973$  zu beobachten.

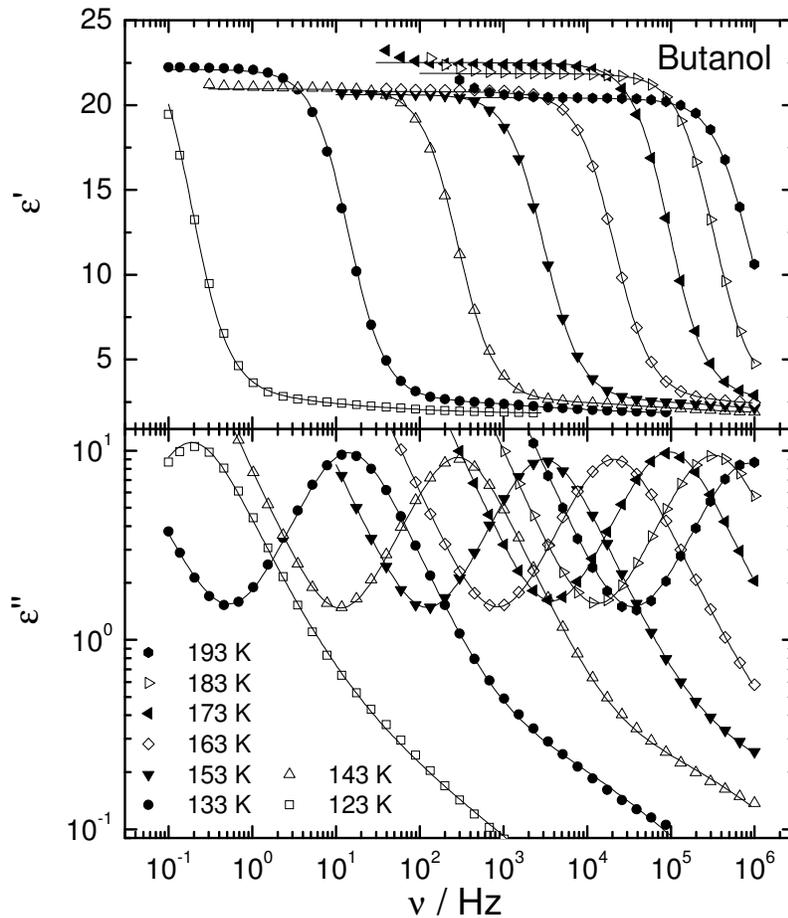


Abb.6.7 Frequenzabhängige Darstellung von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  für reines Butanol.

Für größere  $x$  tritt eine deutlichere Trennung der beiden Prozesse zu Tage. In Abb.6.8 ist der Verlustfaktor einer Mischung mit einem Molenbruch von 0,779 aufgetragen. Debye-Prozess und strukturelle Relaxation überlappen zwar noch, jedoch ist der  $\alpha$ -Prozess als solcher schon deutlich als Peak zu erkennen.

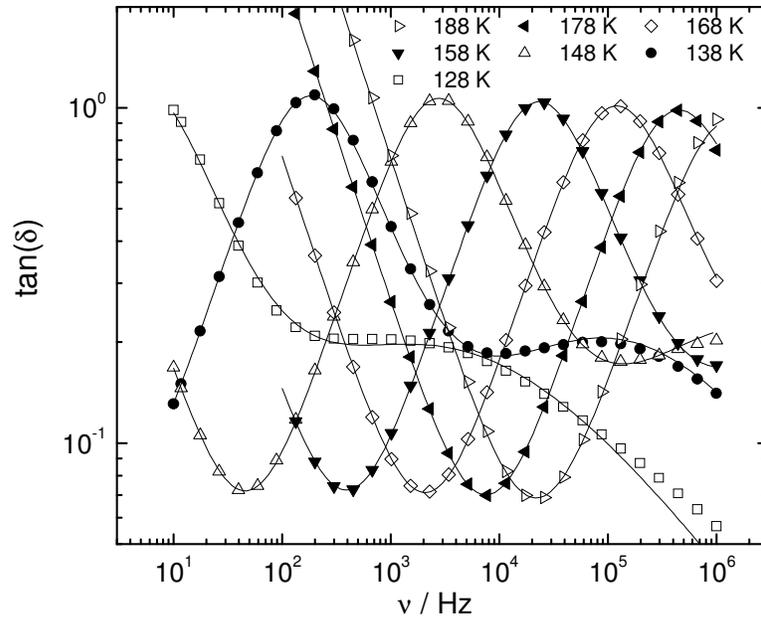


Abb.6.8  $\tan(\delta)$  einer Mischung mit  $x = 0,779$ . Der strukturelle Prozess ist relativ zum Debye-Peak verhältnismäßig klein.

In Abb.6.9 ist der Realteil der dielektrischen Funktion einer Mischung mit  $x = 0,413$  für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Plateauhöhe folgt dem Curiegesetz, woraus man folgern kann, dass bei dieser Konzentration keine Kristallisation auftrat. Die beiden Prozesse sind klar voneinander getrennt, wobei für die Relaxationsstärke gilt, dass  $\Delta\epsilon_D$  ungefähr dreimal so groß wie  $\Delta\epsilon_a$  ist.

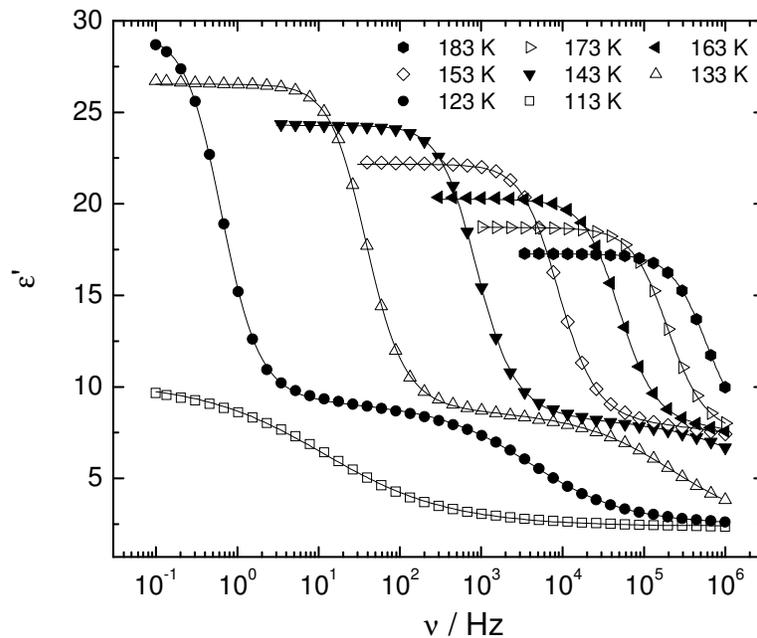


Abb.6.9 Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion einer Mischung mit dem Molenbruch  $x = 0,413$ .

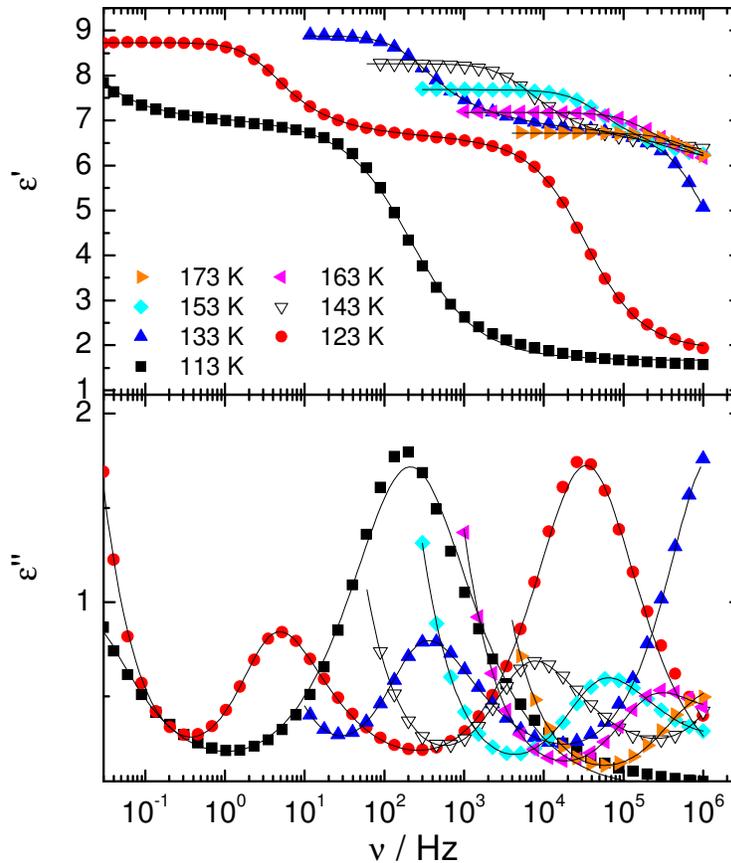


Abb.6.10  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  einer Probe mit  $x = 0,073$ . Der Debye-Prozess ist deutlich kleiner als der  $\alpha$ -Peak.

Liegt Brombutan im großen Überschuss vor, so kehrt sich das Verhältnis von  $\Delta\epsilon_D$  zu  $\Delta\epsilon_\alpha$  um. Als Beispiel sind in Abb.6.10 Daten für  $x = 0,073$  zu sehen. Hier ist die Tieffrequenzrelaxation, welche dem Debye-Peak zugeordnet werden kann, signifikant kleiner als der strukturelle Prozess.

Bei reinem 1-Brombutan ist aufgrund der Abwesenheit von Hydroxyl-Gruppen kein Debye-Prozess vorhanden, wie man Abb.6.11 entnehmen kann. Wie zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt, ist jedoch der strukturelle Prozess im Unterschied zu den anderen hier diskutierten Zusammensetzungen asymmetrisch verbreitert. Aufgrund der Kristallisationseffekte stand nur ein Temperaturbereich von ca. 20 K zur Auswertung zur Verfügung.

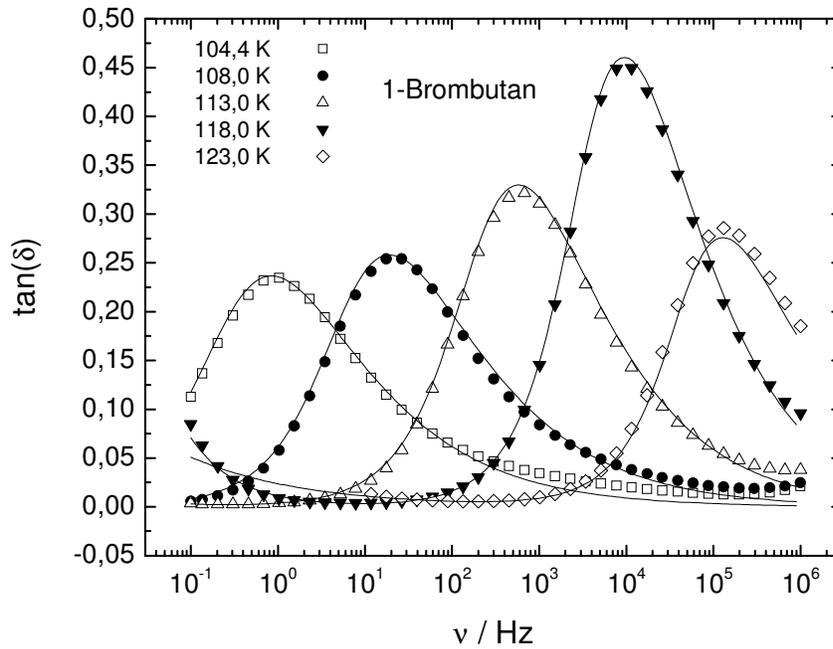


Abb.6.11 Der Verlustwinkel von 1- Brombutan. Im Unterschied zu den anderen Zusammensetzungen dieser Mischreihe wurde bei dieser Messung zuerst die tiefste Temperatur gemessen. Man erkennt deutlich, dass für  $T \geq 123$  K die Kristallisation einsetzt.

Im Folgenden betrachten wir die für beide Prozesse ermittelten Fitparameter getrennt, bevor im Abschnitt 6.4 mögliche Beziehungen zwischen den Parametern der beiden Relaxationen diskutiert werden.

## 6.4.2. Der Debye-Prozess

Aus den im Abschnitt 6.4.1 gezeigten Anpassungen lassen sich die Korrelationszeiten bestimmen. Die normierten Relaxationszeiten des Debye-Peaks sind in Abb.6.12 in Abhängigkeit des Molenbruches der Mischung für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Sie verhalten sich bei verschiedenen Temperaturen sehr ähnlich. Bis  $x \approx 0,6$  ändern sich die Relaxationszeiten  $\tau_D$  nur wenig, ab  $x \approx 0,5$  nehmen sie fast exponentiell ab.

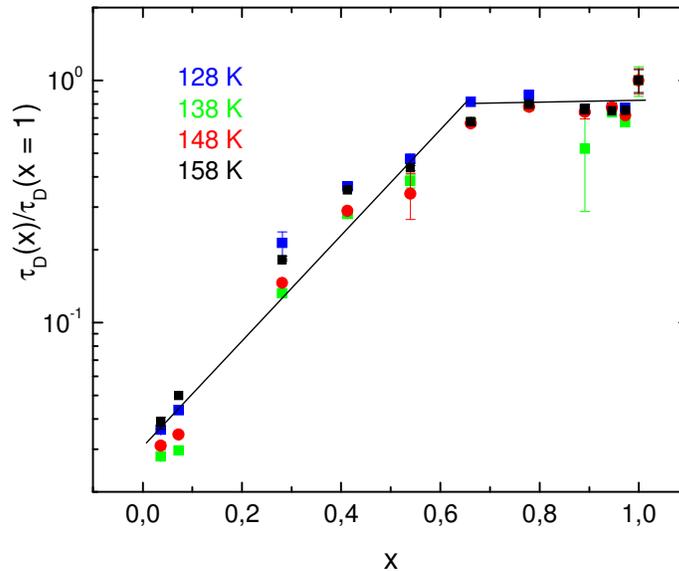


Abb.6.12 Normierte Korrelationszeiten der Debye-Relaxation. Ab  $x \approx 0,6$  nimmt  $\tau_D$  rapide ab. Durch die Normierung gelingt es die Relaxationszeiten verschiedener Temperaturen zu skalieren.

Die Korrelationszeiten des Debye-Prozesses lassen sich mittels der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gl. 3.3) anpassen. Sie sind in Abb.6.13 dargestellt. Die Fitparameter und die dazugehörigen „Glasübergangstemperaturen“  $T_{g,D}$  ( $\tau_D = 100$  s) sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Daten aller Konzentrationen konnten durch eine inverse Anklopfrequenz  $\tau_0$  von  $10^{-12}$ s angepasst werden.

<b>x</b>	<b>1</b>	<b>0,973</b>	<b>0,946</b>	<b>0,891</b>	<b>0,779</b>	<b>0,662</b>
$B_D / K$	1530	1507	1508	1514	1512	1491
$T_{0,D} / K$	67,3	67,3	67,3	67,1	67,4	68,0
$T_{g,D} / K$	114,8	114,0	114,1	114,1	114,3	114,2
<b>x</b>	<b>0,540</b>	<b>0,413</b>	<b>0,281</b>	<b>0,073</b>	<b>0,036</b>	<b>0</b>
$B_D / K$	1447	1388	1315	1157	1125	-
$T_{0,D} / K$	68,3	70,2	71,5	74,9	76,0	-
$T_{g,D} / K$	113,2	113,2	112,3	110,8	110,9	-

Tabelle 6.1 Fitparameter der Debye-Relaxation. Die Fehlergrenzen betragen  $\Delta B_D = \pm 20$  K,  $\Delta T_{0,D} = 1$  K und  $\Delta T_{g,D} = 2$  K.

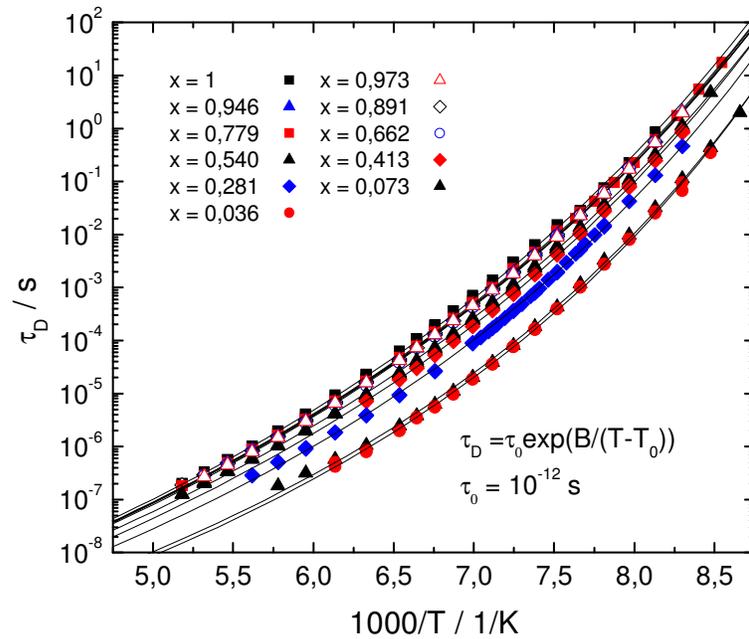


Abb.6.13 Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeiten des Debye-Prozesses.

Hier soll betont werden, dass dem  $T_{g,D}$ , im Gegensatz zu  $T_{g,a}$ , kein Analogon in thermodynamischen Experimenten wie zum Beispiel DSC-Messungen besitzt.

Anhand der Tabelle 6.1 können einige Trends abgelesen werden.  $B_D$  und  $T_{g,D}$  nehmen mit zunehmenden  $x$  ab,  $T_0$  nimmt zu, wobei keiner dieser Parameter ein lineares Verhalten mit  $x$  zeigt. Die Fragilität dieses hier diskutierten Prozesses wurde mittels Gleichung (3.7) berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb.6.14 zu sehen. Mit Werten zwischen 33 und 45 sind die Fragilitäten des Debye-Prozesses eher als stark einzuordnen. Allerdings ist für  $x < 0,4$  ein Anstieg der Fragilität mit abnehmenden  $x$  festzustellen.

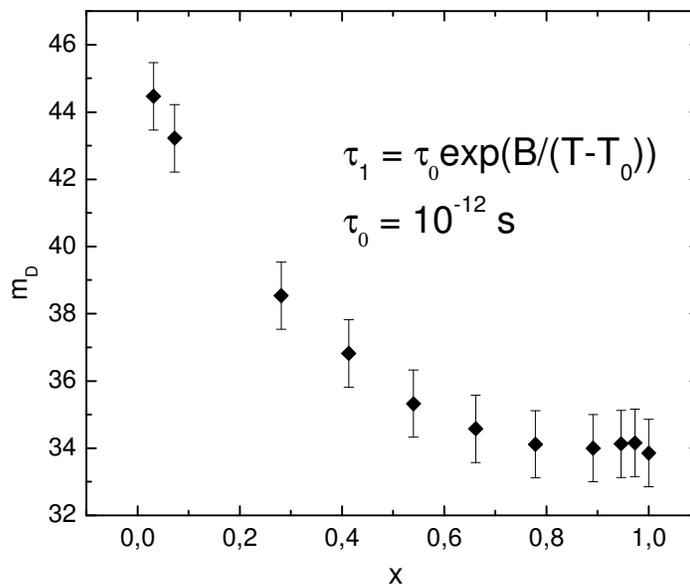


Abb.6.14 Auftragung der Fragilität  $m_D$  der Butanol-Brombutan-Mischungen gegen den Molenbruch.

Im Folgenden betrachten wir den Breitenparameter  $\beta_D$  der Debye-Relaxation. Für 128 K, ist dieser für alle Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Konzentration in Abb.6.15 dargestellt. Da bei 128 K sowohl der Debye-Prozess als auch die strukturelle Relaxation für alle Konzentrationen  $x > 0$  in dem hier verwendeten Frequenzfenster sichtbar sind, werden sowohl bei dieser und als auch bei folgenden Darstellungen bei konstanter Temperatur Daten bzw. Parameter gezeigt, die bei 128 K erhalten wurden. In Abb.6.15 verhält sich der Debye-Peak bis zu einer Konzentrationen von  $x = 0,440$  monoexponentiell. Ab dieser Konzentration nimmt der Breitenparameter fast linear mit sinkendem Anteil an Butanol ab. Das bedeutet, dass der Peak ab dieser Zusammensetzung mit kleiner werdendem  $x$  immer breiter wird. Dies erkennt man auch an der ebenfalls in Abb.6.14 eingezeichneten dekadischen Halbwertsbreite des Peaks, die mit Hilfe von  $\beta_D$  grafisch bestimmt wurde. Für  $x > 0,440$  liegt eine Verteilung von Relaxationszeiten vor, welche mit wachsender Zunahme des Brombutananteils größer wird.

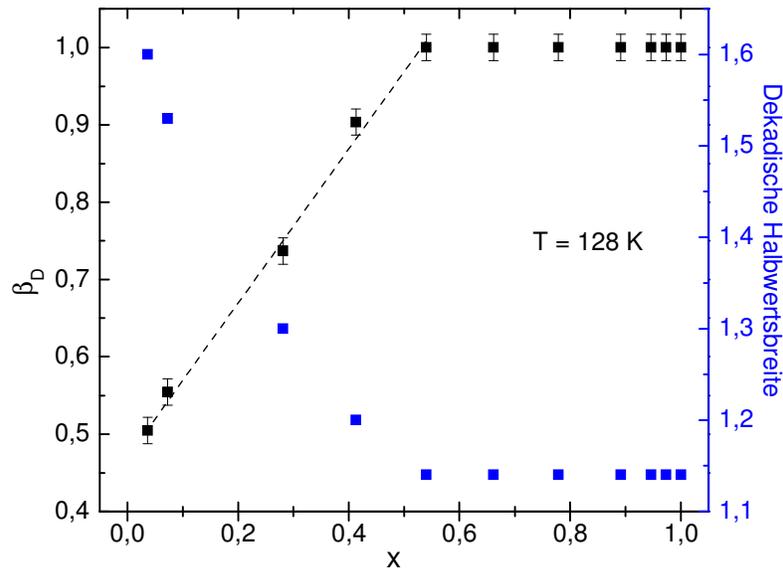


Abb.6.15 Auftragung des asymmetrischen Breitenparameters  $\beta_D$  (schwarz) gegen den Molenbruch. Die gestrichelte Hilfslinie verdeutlicht den fast linearen Abfall von  $\beta_D$ . Die blauen Symbole geben die dekadische Halbwertsbreite des Debye-Peaks wieder

Betrachten wir nun die Temperaturabhängigkeit des Breitenparameters. Für  $x > 0,45$  verhält sich  $\beta_D$  über den gesamten Temperatur monoexponentiell. Deshalb sind in Abb.6.16 nur Breitenparameter für  $x < 0,45$  dargestellt.

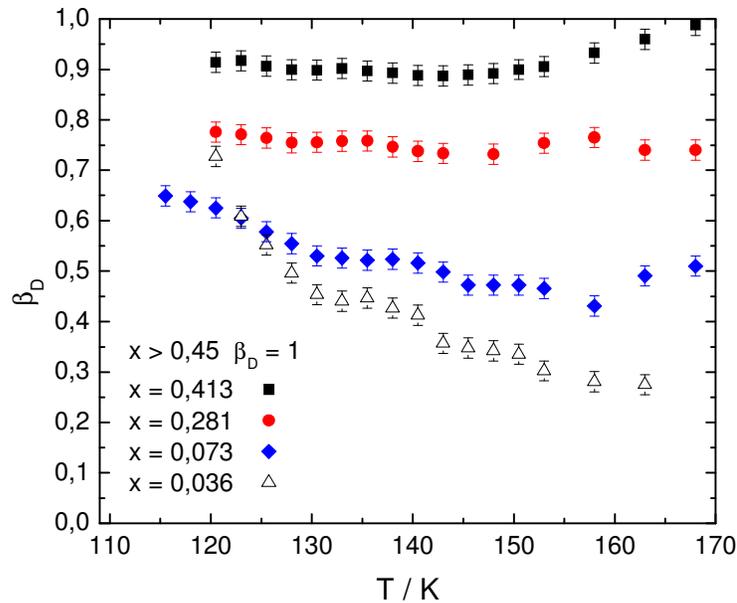


Abb.6.16 Die Temperaturabhängigkeit des Breitenparameters  $\beta_D$  nimmt für  $x \leq 0,413$  mit sinkender Butanolkonzentration zu.

Für die Konzentrationen  $x = 0,413$  und  $x = 0,281$  zeigt  $\beta_D$  nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Für Mischungen mit einem großen Anteil von 1-Brombutan ist die Temperaturabhängigkeit deutlich stärker ausgeprägt.

Wenden wir uns nun der Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_D$  zu. Wie bereits erwähnt wird der Ursprung des Debye-Prozess der Bildung von Wasserstoffbrücken zugeschrieben. Zur Bildung einer Wasserstoffbrücke benötigt man einen Wasserstoffdonator und einen Akzeptor. In unserem System können Butanol und Brombutan als Akzeptoren fungieren aber nur das Butanol mittels seiner Hydroxyl-Gruppe als Donator. Mit sinkendem Anteil des Alkohols sollte demnach die Anzahl der Wasserstoffbrücken abnehmen und damit auch die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_D$ .

Wie bereits in Kapitel 6.2 erwähnt, trat bei reinen und schwach dotierten Mischungen partielle Kristallisation auf, die sich durch eine Verringerung der gemessenen Kapazität bemerkbar machte. Dies hatte eine Abweichung vom Curie-Gesetz zur Folge. Dieser Effekt war umso ausgeprägter, je reiner die Probe war. Durch die partielle Kristallisation werden Moleküle in einigen Bereichen der Probe unbeweglich und damit dielektrisch inaktiv. Eine Absolutmessung der dielektrischen Funktion ist unter solchen Bedingungen nur dann möglich, wenn der Anteil der kristallisierten Phase bekannt ist. Bei den hier dargestellten Experimenten war dies nicht der Fall. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist es, die Peakhöhen aus der Darstellung von  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur auszulesen. Die Kristallisation macht sich bei dieser Größe weniger stark bemerkbar, da sie  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  in sehr ähnlicher Weise reduziert. In Abb.6.17 sind die Relaxationsstärke und die Peakhöhe von  $\tan(\delta)$  gegen die Konzentration aufgetragen.

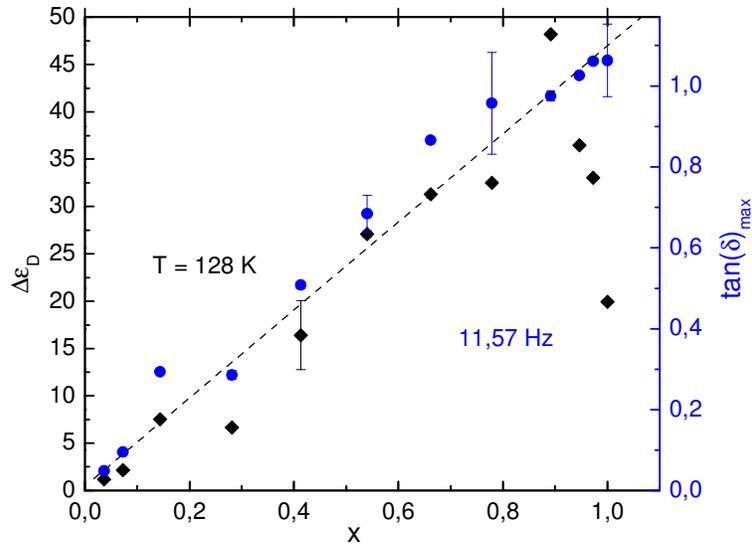


Abb.6.17 Die schwarzen Punkte beziehen sich auf die schwarze Achse und symbolisieren die gemessene Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_D$  bei 128 K, die blauen Symbole repräsentieren die Peakhöhen des Verlustwinkels bei 11,57 Hz. Die gestrichelte Linie gibt den erwarteten linearen Verlauf von  $\Delta\epsilon_D$  wieder bei Abwesenheit von Kristallisation.

Die experimentell ermittelten Relaxationsstärken  $\epsilon_D$  weisen ein Maximum bei  $x = 0,891$  auf. Das Peakhöhenmaximum des Verlustwinkels ist jedoch bei reinem Butanol am größten. Daraus lässt sich schließen, dass der Abfall von  $\Delta\epsilon_D$  für  $x > 0,891$  von einer teilweisen Kristallisation herrührt. Insgesamt lässt sich so ein ungefährender linearer Anstieg der Relaxationsstärken  $\epsilon_D$  extrapolieren.

Fassen wir hier die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung des Debye-Prozesses zusammen: Zum einem ist er bis zu einem Anteil von 3,6% Butanol dielektrisch noch sichtbar. Bis zu einem Molenbruch von  $x = 0,540$  verhält er sich monoexponentiell, ab dort tritt eine asymmetrische Verbreiterung auf, die mit wachsendem Bromanteil größer wird. Die Relaxationszeiten des Debye-Prozesses zeigen keine exponentielle Änderung der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Konzentration, wie man es für ideale Mischungen gemäß Gl 5.3 erwarten würde. Vielmehr ändern sie sich ausgehend von reinen Butanol mit sinkenden Alkoholgehalt bis  $x = 0,540$  nicht signifikant. Ab dieser Konzentration werden die Korrelationszeiten kontinuierlich kleiner. Die Stärke des Relaxationsprozesses nimmt mit sinkendem  $x$  näherungsweise linear ab.

### 6.4.3. Der $\alpha$ -Prozess

Für  $x > 0,8$  überlappen Debye- und  $\alpha$ -Prozess, so dass die strukturelle Relaxation für diesen Konzentrationsbereich nicht als Peak aufgelöst werden konnte. Um für Relaxationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses die Ergebnisse der Anpassung mittels Gleichung 6.1 für  $x > 0,8$  zu überprüfen, wurden die Korrelationszeiten der primären Relaxation zusätzlich auf folgende Art bestimmt: In der temperaturabhängigen Darstellung des Imaginärteil der dielektrischen Funktion wurde der Betrag  $\varepsilon_D''(\omega, T)$  von der Messkurve subtrahiert, der auf dem Debye-Prozess zurückzuführen ist. Da der Debye-Prozess für  $x > 0,8$  monoexponentiell ist, erhält man die temperaturabhängige Debye-Kurve  $\varepsilon_D''(\omega, T)$  aus Kombination der Debye-Gleichung (Gleichung 2.33) und der Vogel-Fulcher-Tammann-Beziehung (Gleichung 3.3):

$$\varepsilon_D''(\omega, T) = \frac{\Delta\varepsilon_D \omega \tau_{0,D} \exp(B_D/T - T_{0,D})}{1 + \omega^2 (\tau_{0,D} \exp(B_D/T - T_{0,D}))^2} \quad (6.2)$$

Die hier verwendeten Größen  $B_D$ ,  $T_{0,D}$  sind Tabelle 6.1 zu entnehmen. Die Größe  $\Delta\varepsilon_D$  wurde als konstant angenommen und durch Anpassung an Debye-Peak mittels Gleichung 6.2 bestimmt. Die so erhaltene Funktion wurde von der Messkurve subtrahiert. Die Peaktemperatur der Differenzkurve wurde bestimmt und mit Hilfe der Beziehung  $\tau_\alpha = \omega^{-1}$  in Korrelationszeiten der strukturellen Relaxation umgerechnet. In Abb.6.19 ist dieses Vorgehen exemplarisch für eine Probe mit  $x = 0,973$  gezeigt.

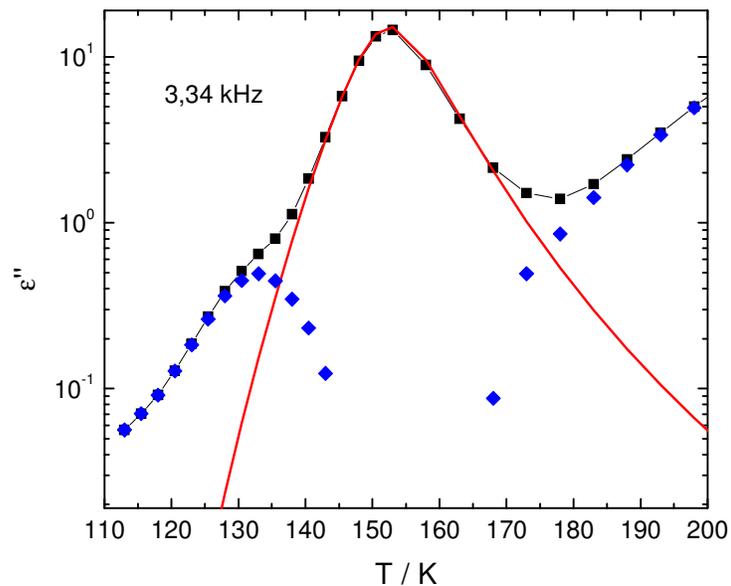


Abb.6.18 Durch Subtraktion der mittels Gleichung 6.2 berechneten Debye-Kurve  $\varepsilon_D''$  (rote Linie) von den Messpunkten (schwarze Symbole) wird der Peak der strukturellen Relaxation (blau) sichtbar. Die Konzentration der hier gezeigten Probe betrug  $x = 0,973$ .

Die so gewonnenen Relaxationszeiten stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers gut mit den Korrelationszeiten aus den Anpassungen mittels Gleichung 6.1 überein.

Auch diese lassen sich durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Beziehung aus Gleichung 3.3 beschreiben. Als gemeinsame Anregungsfrequenz  $\tau_0$  wurde ein Wert von  $10^{-14}$  s ermittelt. Die

Relaxationszeiten aus beiden Auswertemethoden und ihre Anpassungsfunktionen sind in Abb.6.19 und 6.20 zu sehen.

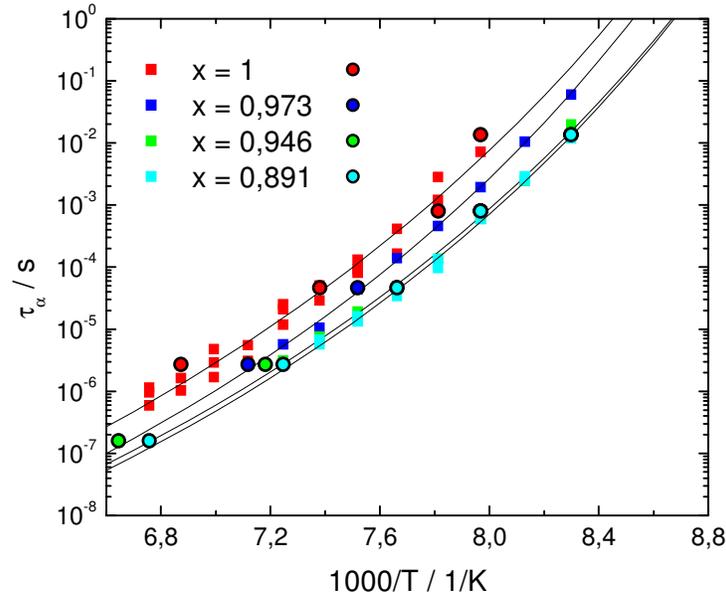


Abb.6.19 Die Relaxationszeiten der strukturellen Relaxation für  $x > 0,8$ . Die Daten aus den Anpassungen (Quadrate) stimmen gut mit den grafisch ermittelten Zeiten (Kreise) überein. Die Linien sind Vogel-Fulcher-Tammann-Funktionen.

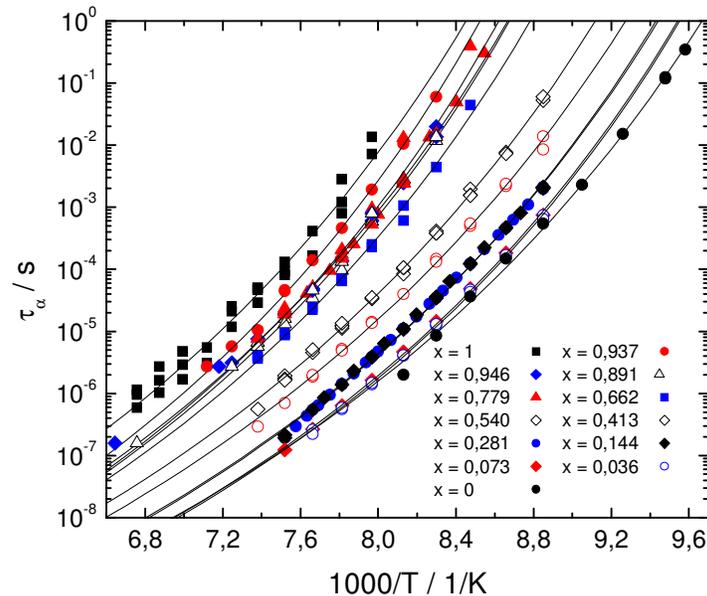


Abb.6.20 Die Relaxationskarte der strukturellen Relaxation für den gesamten Konzentrationsbereich.

Die dazugehörigen Fitparameter, die dielektrischen Glasübergangspunkte und die Fragilität der  $\alpha$ -Relaxation sind für die verschiedenen Konzentrationen in Tabelle 6.2 dargestellt. Die Glastemperaturen  $T_{g,\alpha}$  der reinen Substanzen passen hierbei gut mit denen aus DSC-Messungen

überein, welche 113,3 K für reines Butanol [Mur 93] und 103,3 K für Brombutan [Mur 94] liefern.. Die Fragilitäten des strukturellen Prozesses schwanken unsystematisch in Bereich ca.55 bis 62.

<b>x</b>	<b>1</b>	<b>0,973</b>	<b>0,946</b>	<b>0,891</b>	<b>0,779</b>	<b>0,662</b>
$B_\alpha / K$	1210	1103	1108	1081	1070	1085
$T_{0,\alpha} / K$	80,8	83,1	81,0	81,7	82,8	80,2
$T_{g,\alpha} / K$	113,6	113,0	111,1	111,1	111,8	109,6
$m_\alpha$	55,3	60,4	59,1	60,6	61,6	59,6
<b>x</b>	<b>0,540</b>	<b>0,413</b>	<b>0,281</b>	<b>0,073</b>	<b>0,036</b>	<b>0</b>
$B / K$	1082	1059	981	945	939	982
$T_0 / K$	76,1	75,0	75,6	75,5	75,5	72,9
$T_{g,\alpha} / K$	105,5	103,7	102,2	101,1	101,0	99,6
$m_\alpha$	57,5	57,7	61,4	60,5	63,5	59,8

Tabelle 6.2 Fitparameter der strukturellen Relaxation mit den Fehlergrenzen von  $\Delta B_\alpha = \pm 20 K$ ,  $\Delta T_{0,\alpha} = \pm 1 K$ ,  $\Delta T_{g,\alpha} = \pm 2 K$  und  $m_\alpha = \pm 1$ .

Um einen Überblick über Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom Molenbruch der Mischung zu bekommen, sind in Abb.6.21 die Korrelationszeiten bei konstanter Temperatur aufgetragen. Diese zeigen bei logarithmischer Auftragung eine näherungsweise lineare Abhängigkeit vom Molenbruch.

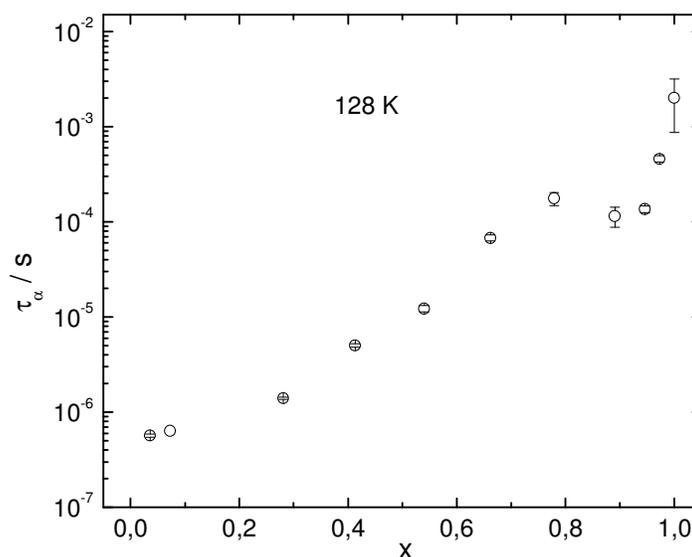


Abb.6.21 Die Korrelationszeit  $\tau_\alpha$  der strukturellen Relaxation.

Der Breitenparameter  $\alpha$  ist für eine Cole-Cole-Funktion über Gleichung 5.4 mit der Halbwertsbreite  $W$  des symmetrischen verbreiterten Prozesses verknüpft. In Abb.6.22 sind die Breitenparameter für  $T = 128 K$  zu sehen.

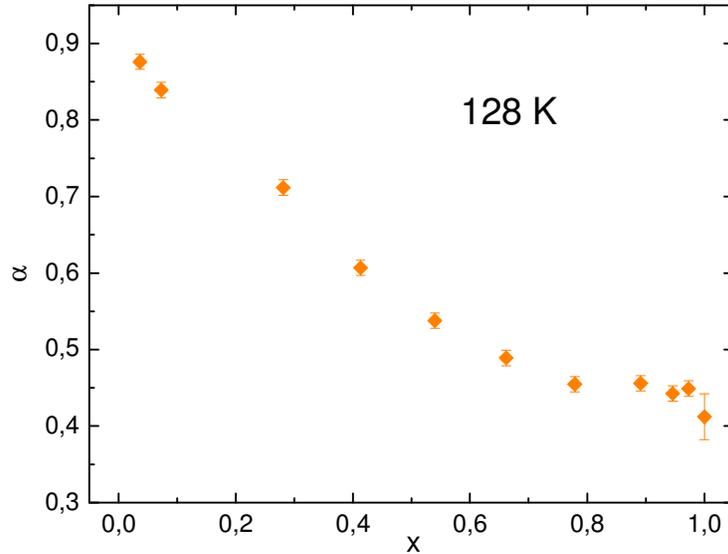


Abb.6.22 Der Breitenparameter der strukturellen Relaxation. Mit zunehmenden  $x$  wird der Peak der  $\alpha$ -Relaxation schmaler.

Die Halbwertsbreite des  $\alpha$ -Peaks nimmt von ca. 3,6 Dekaden bei reinem Butanol auf 1,4 Dekaden für eine Mischung mit dem Molenbruch von  $x = 0,036$  ab. Für reines Brombutan liegt zum 128 K wegen der vollständigen Kristallisation der Probe kein Wert vor. Eine graphische Auswertung der Daten bei tieferen Temperaturen ergab jedoch, eine fast konstante Halbwertsbreite von 1,4 Dekaden. Damit bestätigt auch das Brombutan den in Abb.6.22 ersichtlichen Trend.

In Abb.6.23 ist die Temperaturabhängigkeit der Breitenparameter der strukturellen Relaxation zu sehen. Man erkennt, dass die Breitenparameter mit sinkender Temperatur kleiner werden. Das bedeutet, dass die Breite der Verteilung der Relaxationszeiten des strukturellen Prozesses immer kleiner wird.

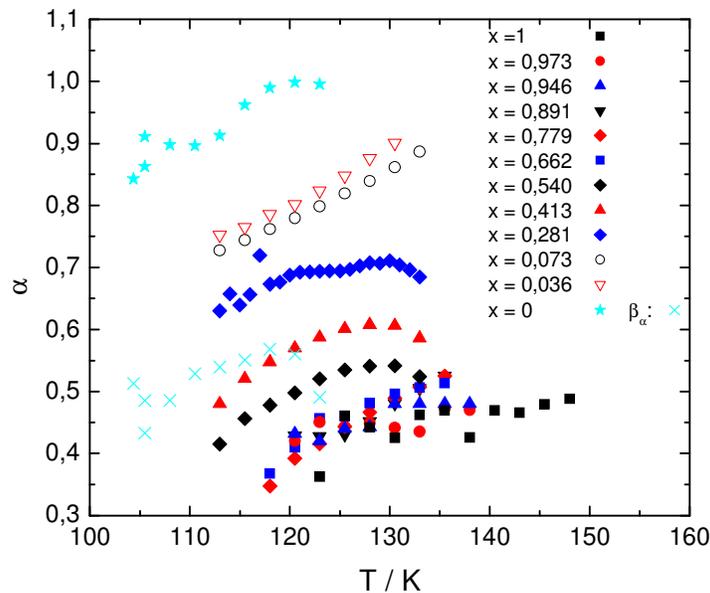


Abb.6.23 Der Breitenparameter  $\alpha$  der strukturellen Relaxation in Abhängigkeit der Temperatur. Für  $x = 0$  ist zusätzlich noch  $\beta_{\alpha}$  dargestellt. Mit zunehmender Temperatur wird der  $\alpha$ -Prozess schmaler.

Abschließend betrachten wir nun die Stärke des strukturellen Prozesses. In Abb.6.24 sind die Peakhöhen des Verlustwinkels gegen die Konzentration aufgetragen. Man erkennt klar, dass der strukturelle Prozess für geringer werdende Alkoholgehalte eine größere Amplitude annimmt.

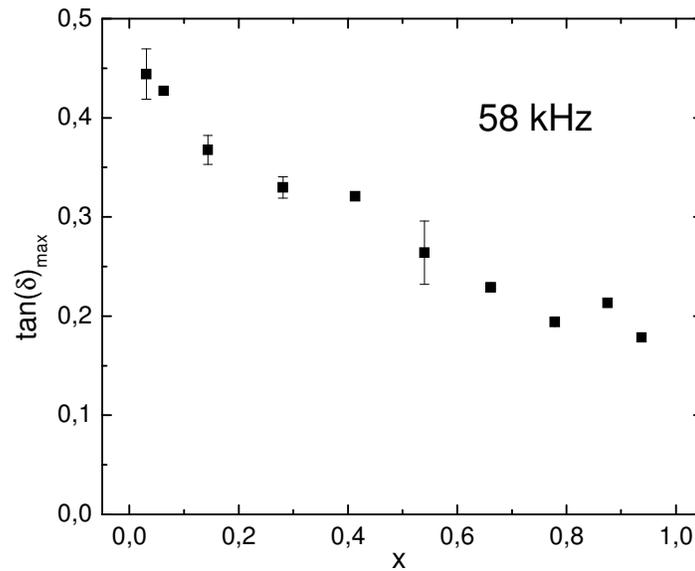


Abb.6.24 Die Peakhöhen des Verlustwinkels der  $\alpha$ -Relaxation bei einer Messfrequenz von 58 kHz.

## 6.5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Als erstes betrachten wir die Korrelation der Relaxationszeiten von Debye- und  $\alpha$ -Relaxation in Abhängigkeit der Konzentration. Wie bereits erwähnt, ist die strukturelle Relaxation bei reinem Butanol nur als Schulter des größeren Debye-Peaks sichtbar. Bis zu einem Molenbruch von  $x = 0,891$  nimmt mit wachsenden Brombutananteil die Korrelationszeit des strukturellen Prozesses ab, während sich die Relaxationszeit der Debye-Relaxation nicht signifikant ändert. Folglich wächst mit abnehmenden  $x$  aus der Tieftemperaturschulter des Debye-Prozesses ein eigenständiger Peak der  $\alpha$ -Relaxation heraus. Dies ist in Abb.6.25 dargestellt.

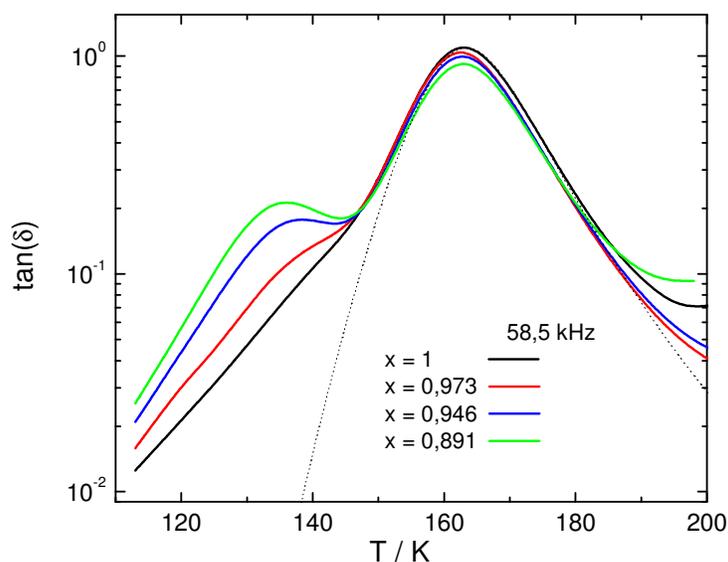


Abb.6.25 Der Verlustwinkel  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur für Konzentrationen  $x > 0,8$ . Die gestrichelte Linie symbolisiert den mit Gleichung 6.2 berechneten Debye-Prozess des Butanols. Die Abweichung der gemessenen Kurve für  $T < 160$  K ist dem strukturellen Prozess zu zuschreiben.

In Abb.6.26 ist der Verlustwinkel als Funktion der Temperatur im Konzentrationsbereich über den gesamten Konzentrationsbereich mit Ausnahme von  $x = 0$  zu sehen. Die beiden Relaxationen zeigen mit Abnahme der Butanolkonzentration ein gegensätzliches Verhalten. Während der Debye-Peak mit sinkendem  $x$  immer kleiner und breiter wird, zeigt der strukturelle Prozess eine Zunahme ihrer maximalen Relaxationsstärken. Außerdem wird die Breite des  $\alpha$ -Prozesses mit kleiner werdendem  $x$  geringer. Eine Abnahme von  $\Delta\varepsilon_D$  und die Verbreiterung des Debye-Prozesses mit kleiner werdendem Alkoholgehalt wurden auch bei Experimenten festgestellt, bei denen Mischungen von linearen Alkanen mit geradkettigen einfachen Alkoholen im Frequenzgebiet von 1 MHz bis 18 GHz bei Raumtemperatur untersucht wurden [Sch 01]. Dieses Verhalten zeigten weiterhin Mischungen von 2-Ethyl-1-Hexanol mit den Alkanen 3-Methyl-Pentan bzw. Squalan (2,6,10,15,23-Hexamethyltetracosan,  $C_{30}H_{62}$ ) im unterkühlten Zustand [Wa 05a]. Im Gegensatz dazu wurde bei Mischungen der beiden einfachen Alkohole 2-Ethyl-1-Hexanol und 2-Methyl-1-Butanol nur für Konzentrationen  $x \approx 0,5$  geringe Abweichungen vom monoexponentiellen Verhalten des Debye-Prozesses [Wa 05b] beobachtet.

Die beiden Relaxationen im System Butanol-Brombutan unterscheiden sich auch im Verhalten der Peaktemperaturen und damit auch in ihrer Entwicklung der Korrelationszeiten in Abhängigkeit der Konzentration. Wie in Abb. 6.2 zu sehen, ändert sich im Konzentrationsbereich von  $x = 1$  bis  $x = 0,662$  die Peaktemperatur des Debye-Prozesses nur sehr

langsam und für  $x \leq 0,662$  sinkt diese deutlich stärker. Die primäre Relaxation verhält sich gerade umgekehrt. Dort sind die größeren Abnahmen der Peaktemperatur im Bereich von  $x = 1$  bis  $x = 0,662$  mit sinkendem  $x$  zu beobachten.

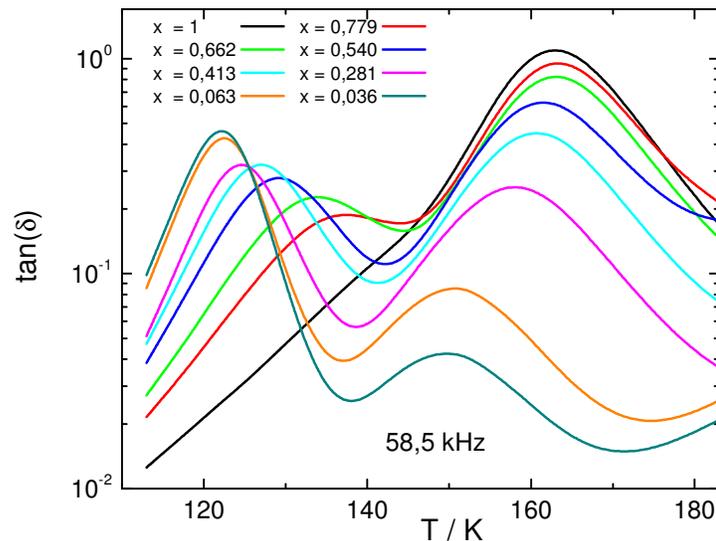


Abb.6.26 Temperaturabhängigkeit von  $\tan(\delta)$  für den gesamten Konzentrationsbereich. Mit wachsendem  $x$  vergrößert sich der Abstand der beiden Peaks

Insgesamt wächst zwar die Trennung der beiden Prozesse mit kleiner werdendem  $x$ . Aufgrund der eben dargestellten Zusammenhänge ist die Änderung der Separation für Mischungen mit großem Alkoholanteil stärker ausgeprägt.

Um die konzentrationsabhängige Entwicklung der Trennung von Debye- und  $\alpha$ -Relaxation zu quantifizieren, sind in Abb.6.27 deren Korrelationszeiten gegeneinander aufgetragen. Neben der oben diskutierten Entwicklung der Separation mit wachsender Konzentration von Brombutan, sieht man dort, dass die Trennung der Korrelationszeiten im Bereich  $x < 0,440$  für längere Relaxationszeiten und damit auch für tiefere Temperaturen kleiner wird.

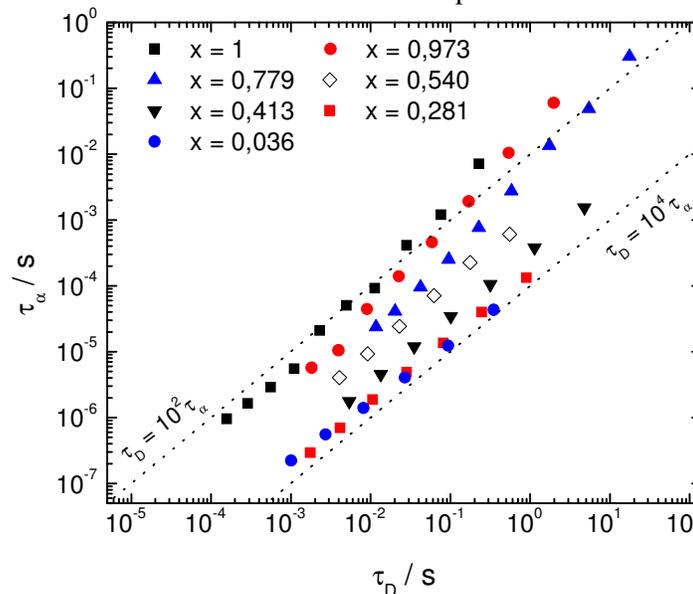


Abb.6.27 Korrelationszeit des Debye-Prozesses aufgetragen gegen die Relaxationszeit des strukturellen Prozesses. Die gepunkteten Linien symbolisieren die Trennung von zwei bzw. vier Dekaden.

Die Tatsache, dass mit sinkendem Alkoholgehalt die Separation der Prozesse zunimmt, sorgt dafür, dass beide Relaxationen in einem aufgelösten Peak sichtbar sind. Dies gestattet es in Zukunft mittels zusätzlicher Experimente an diesem System weitere Erkenntnisse über die beiden Relaxationen zu gewinnen.

Die Separation der beiden Relaxationen zeigte bei der Alkohol-Alkohol-Mischung 2-Ethyl-1-Hexanol und 2-Methyl-1-Butanol [Wa 05b] ein anderes Verhalten. Hier ist die Trennung an den reinen Enden, für  $x = 1$  und  $x = 0$ , am größten und für  $x \approx 0,5$  am kleinsten. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bei Alkohol-Alkan-Mischungen [Wa 05a]. Bei diesen Experimenten nahm die Separation der beiden Prozesse mit fallendem Alkoholanteil ab. Außerdem wurden neben einem Debye-Prozess zwei weitere Relaxationen beobachtet, welche den  $\alpha$ -Prozessen der einzelnen Komponenten zugeordnet wurden. Die Autoren werteten dies als Hinweis auf eine Phasenseparation auf molekularer Ebene. Im Unterschied dazu trat bei den hier dargestellten Experimenten nur ein einziger struktureller Prozess auf, was für eine komplette Mischbarkeit von Butanol und Brombutan spricht.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Trennung von Debye-Prozess und struktureller Relaxation zeigt sich auch in ihren dielektrischen Glaspunkten  $T_g$ . Diese sind in Abb.6.28 gemeinsam mit den Glasübergangspunkten der reinen Substanzen aus DSC-Messungen zu erkennen. Ebenso sieht man hier, dass der kalometrische Glasübergangspunkt eher mit den dielektrischen Daten der strukturellen Relaxation übereinstimmt.

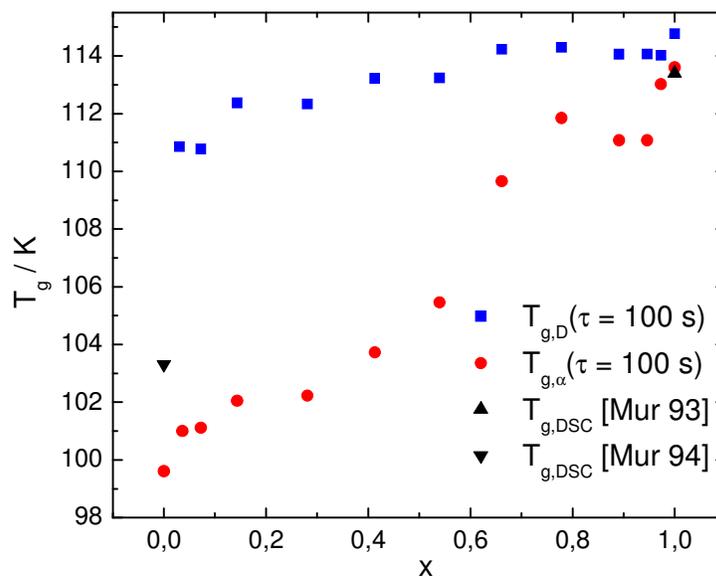


Abb.6.28 Glasübergangstemperaturen der beiden Prozesse verglichen mit Daten, die mit DSC-Messungen bestimmt wurden. Die kalometrischen Experimente wurden mit einer Rate von 10 K/min durchgeführt.

Butanol weist einen höheren Glasübergangspunkt und damit bei gegebener Temperatur eine langsamere dielektrische Dynamik als Brombutan auf. Durch erhöhte Zugabe von Brombutan, der schnelleren Komponente, verringerten sich bei gegebener Temperatur die Korrelationszeiten von beiden Prozessen. Dass der Debye-Prozess durch Beimischung einer Substanz mit schnellerer Dynamik ebenfalls schneller werden kann, zeigte sich auch bei anderen Experimenten. Beispielsweise war dies bei Mischungen von 2-Ethyl-1-Hexanol ( $T_g = 145 \text{ K}$ ) und 3-Methyl-Pentan ( $T_g = 78 \text{ K}$ ) [Wa 05a] zu beobachten. Analog wies der Debye-Prozess von Alkoholen durch Zugabe von Glasbildnern mit einen langsameren strukturellen Prozess längere Korrelationszeiten auf. Beispiele hierfür sind Untersuchungen von Squalan ( $T_{g,\alpha}$ (dielektrisch) = 167 K [Ric 03]) und von 2-Ethyl-1-Hexanol ( $T_g = 145 \text{ K}$ ) [Wa 05a]. Ein anderes Beispiel [Dau 71] sind Zusammensetzungen von Ethanol ( $T_g = 96 \text{ K}$  [Ric 98]) und Isoamylbromid ( $T_g = 105 \text{ K}$

[Car 67]). Die Relaxationszeiten der eben besprochen und der hier dargestellten Mischungen verhielten sich nicht gemäß dem idealen Mischungsgesetz (Gl.5.3), demzufolge sich die Relaxationszeiten exponentiell mit der Konzentration verändern. Anders verhielten sich Mischungen der beiden Alkohole 2-Methyl-1-Butanol und 2-Ethyl-1-Hexanol, die über den gesamten Konzentrationsbereich einen Debye-Peak zeigten, der dem idealen Mischungsgesetz folgte [Wa 05b].

Abb.6.29 stellt die Relaxationskarte für einige der untersuchten Butanol-Brombutan-Mischungen dar. Ebenso sind dort die Korrelationszeiten der reinen Substanzen aus den Arbeiten von Murthy und Koautoren zu sehen. Für reines 1-Butanol stimmen ihre Relaxationszeiten gut mit unseren Ergebnissen überein, für Brombutan allerdings nicht. Ein möglicher Grund könnte in der unterschiedlichen Temperaturgeschichte der beiden Messungen von 1-Brombutan liegen. Murthy und Koautoren schreckten ihre Probe stärker ab, allerdings wurde die Temperatur vor jedem Frequenzscan deutlich länger stabilisiert (30 min) als bei den hier dargestellten Experimenten (5 min). Man könnte also argumentieren, dass Bestimmung der Relaxationszeiten des Brombutans aus dieser Arbeit im thermischen Ungleichgewicht erfolgte. Dagegen spricht allerdings, dass diese Korrelationszeiten den Trend der Relaxationszeiten für  $x > 0$  entsprechen, wobei für  $x > 0$  die Proben nicht abgeschreckt, sondern mit ca. 1 K/min unterkühlt wurden.

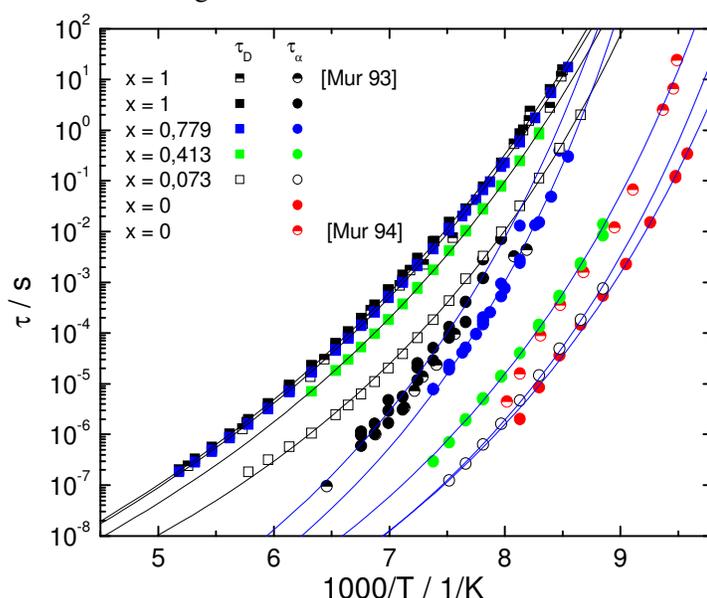


Abb.6.29 Relaxationszeiten einiger Zusammensetzungen. Die durchgezogenen Linien sind Vogel-Fulcher-Tammann-Fits.

Die inverse Anklapffrequenz  $\tau_0$  der Vogel-Fulcher-Tammann-Anpassung hat den Wert  $10^{-12}$  s für die Debye-Prozesse und  $10^{-14}$  s für die strukturelle Relaxationen der Mischungen ergeben. Die Trennung der beiden Prozesse liegt demnach bei zwei Dekaden für hohe Temperaturen wie für einige Alkohole bereits dargestellt [Wan 04]. Die Separation der beiden Prozesse für reines Butanol beträgt jedoch auf Grundlage der im Kapitel 6.4.1 beschriebenen Fits 0,4 Dekaden am dielektrischen Glasübergang  $T_{g,\alpha}$  und liegt damit außerhalb des postulierten Intervalls von 1,1-3,3 Dekaden in der Nähe von  $T_g$  [Wan 04].

Im Folgenden wenden wir uns dem Debye-Prozess zu. Wie in Abb.6.30 dargestellt, verkleinern sich von  $x = 1$  ausgehend erst ab  $x < 0,54$  der Breitenparameter  $\beta_D$  und die Relaxationszeit  $\tau_D$  signifikant. Sobald ein gewisser Alkoholgehalt unterschritten ist, wird bei gegebener Temperatur die Relaxationszeit  $\tau_D$  kürzer und die Verteilung von Relaxationszeiten nimmt zu.

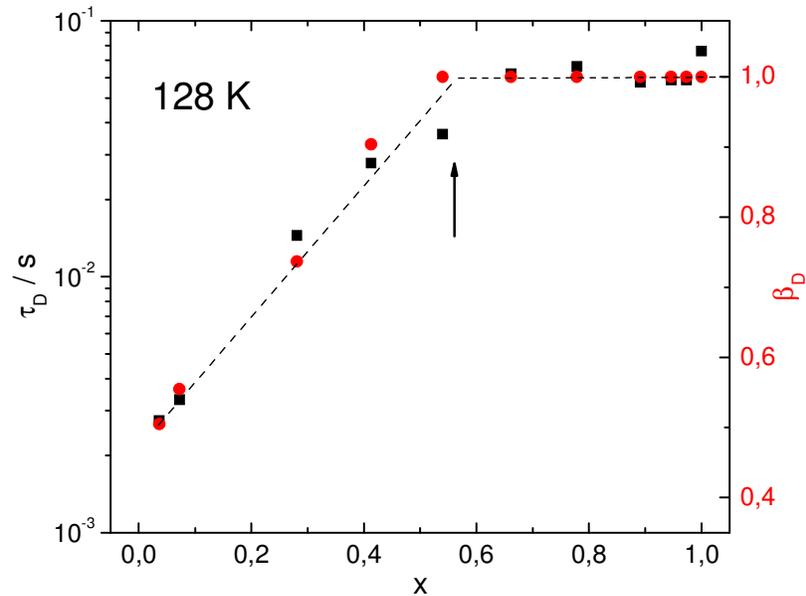


Abb.6.30 Bei entsprechender Skalierung weisen  $\tau_D$  (schwarze Symbole) und  $\beta_D$  (rote Symbole) auf die gleiche durch den Pfeil markierte kritische Konzentration hin. Die linke Achse gibt die Werte der Relaxationszeit  $\tau_D$  und die rechte die Skalierung des Breitenparameters  $\beta_D$  wieder.

Was ist eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten? Nehmen wir an, die Debye-Relaxation wird bei einem externen elektrischen Feld durch eine gemeinsame Orientierung eines Konglomerats von Molekülen verursacht, welches durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird. Wenn durch Zugabe von Brombutan die Konzentration an Wasserstoffdonatoren erniedrigt wird, verringert sich auch die Anzahl an Wasserstoffbindungen und ab einer kritischen Konzentration wird die Anzahl der Moleküle eines Konglomerats signifikant kleiner. Wenn weniger Moleküle einem Konglomerat angehören, und somit der Zusammenschluss von Molekülen weniger groß ist, ist es nachvollziehbar, dass dieser eine schnellere Relaxationszeit aufweist. Ebenso ist es vorstellbar, dass die Verarmung von Wasserstoffbrücken mit wachsendem Zusatz von Brombutan zu einer immer größeren Verteilung von Konglomeratsgrößen und damit auch einer wachsenden Verteilung von Relaxationszeiten führt. Dieses Bild erklärt außerdem warum der Debye-Prozess langsamer ist, als die strukturelle Relaxation.

Die Gültigkeit dieses Szenarios vorausgesetzt, würde man bei der Mischung eines Alkohols mit einer Komponente, die einen langsameren primären Prozess zeigt, zwei gegensätzliche Effekte für die Relaxationszeiten des Debye-Prozesses prognostizieren. Durch den Einfluss der zugesetzten Substanz würde man einen Anstieg der Relaxationszeiten des Debye-Prozesses und durch die Abnahme der Konglomeratsgröße einen Abfall erwarten. Eine mögliche Folge wäre, dass für alkoholreiche Mischungen zunächst der Effekt der dynamisch langsameren Komponente überwiegt und der Debye-Prozess mit sinkendem Alkoholanteil langsamer wird. Unterhalb einer kritischen Konzentration nehmen die Konglomeratsgrößen derart ab, dass der dadurch verursachte Abfall der Relaxationszeit den vom Nicht-Alkohol verursachten Anstieg der Korrelationszeit überwiegt. Folglich wird unterhalb einer kritischen Konzentration der Debye-Prozess durch zusätzliche Verdünnung des Alkohols wieder schneller.

Eine aus 2-Ethyl-1-Hexanol und Squalan [Wa 05a] bestehende Mischung zeigt genau dieses Verhalten. Wie in Abb.6.31 zu sehen, nimmt im Bereich  $1 > x > 0,77$  die Relaxationszeit des Debye-Prozesses mit sinkendem Alkoholgehalt zu. Im Bereich  $0,67 > x > 0,37$  wird die Debye-Relaxation mit wachsender Verdünnung wieder schneller. Die kritische Konzentration scheint

für dieses System also zwischen  $x = 0,77$  und  $x = 0,67$  zu liegen. Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass bei diesem Beispiel für  $x < 0,3$  kein Debye-Prozess beobachtet wurde.

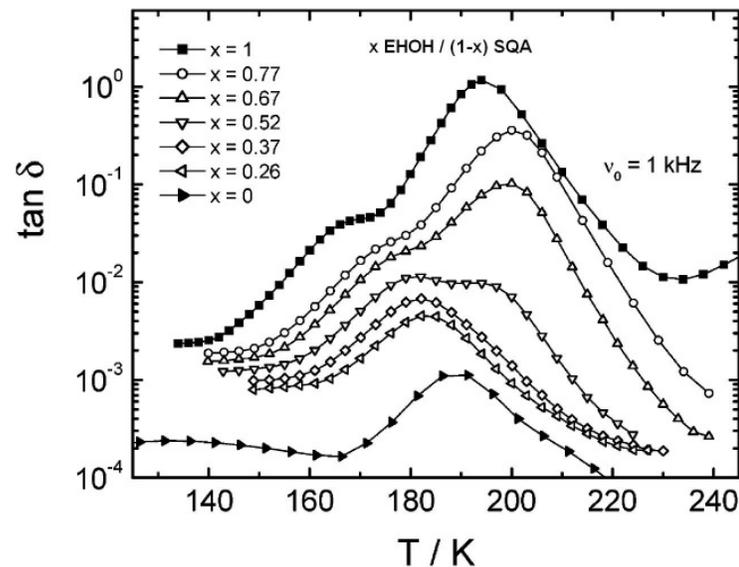


Abb.6.31 Verlustwinkel einer Mischung aus 2-Ethyl-1-Hexanol (EHOH) und Squalan (SQA) [Wa 05a]. Der Debye-Prozess wird mit abnehmenden  $x$  zunächst schneller, d.h. der Debye-Peak wandert zu höheren Temperaturen, ehe er ab  $x = 0,67$  wieder langsamer wird und für  $x < 0,32$  verschwindet.

Im Folgenden wenden wir uns nun der Amplitude des Debye-Prozesses zu. Wie bereits diskutiert, zeigt seine Amplitude in unseren Untersuchungen näherungsweise einen linearen Abfall mit wachsendem Brombutananteil. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon in Mischungen von einfachen Alkoholen mit Nicht-Alkoholen beobachtet, siehe Abb, 6.32, die auf einer Arbeit von Wang und Koautoren basiert [Wa 05a].

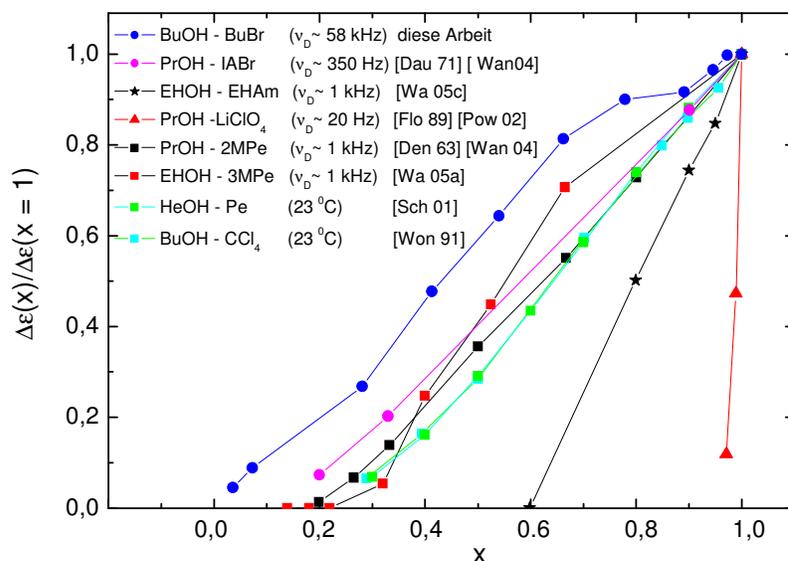


Abb.6.32 Normierte Relaxationsstärke des Debye-Prozesses als Funktion des Alkoholgehaltes  $x$  für eine Reihe unterschiedlicher Mischungen. Messungen mit unpolaren Stoffen sind durch Quadrate symbolisiert. Die Abkürzungen der Substanzen sind im Text erklärt.

Hier sind die normierten Relaxationsstärken der Debye-Prozesse einiger Mischungen von Alkoholen mit anderen Substanzen eingetragen. Zusätzlich sind dort die Ergebnisse dieser Arbeit aus der Peakhöhenbestimmung des Verlustwinkels zu sehen (vgl. Abb.6.15). Man erkennt für alle Mischungen einen ungefähr linearen Verlauf der Relaxationsstärke.

Die bei diesen Studien verwendeten Alkohole sind 2-Ethyl-1-Hexanol (EHOH), 1-Propanol (PrOH), 1-Butanol (BuOH) und 1-Heptanol (HeOH). Der erstgenannte ist ein verzweigter Alkohol, die übrigen sind linear. Unpolare Komponenten dieser Untersuchungen waren zum einen die Alkane 3-Methylpentan (3MPe), 2-Methylpentan und Pentan (Pe), zum anderen das Halogenalkan Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ). Folgende polare Nicht-Alkohole wurden bei diesen Experimenten verwendet: Das Salz Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ), 2-Ethylhexylamin (EHAm) und die Halogenalkane Isoamylbromid (3-Methyl-1-Brombutan, IABr) und 1-Brombutan (BuBr).

Bei Mischungen mit unpolaren Stoffen verschwindet der Debye-Peak bei einem Alkoholgehalt  $x \geq 0,2$ . Das gilt auch für das Halogenalkan Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ , obwohl es freie Elektronenpaare an den Chloratomen trägt und demnach als Wasserstoffakzeptor fungieren kann. Folglich reicht die Anwesenheit von Akzeptorpositionen im Molekül nicht aus, um, wie in unserem Beispiel, den Debye-Prozess zu unterstützen. Vielmehr muss die Komponente zusätzlich noch ausreichend polar sein.

Die polaren Komponenten zeigen beim Mischen mit Alkoholen im Gegensatz zu unpolaren Stoffen kein einheitliches Verhalten. Deshalb ist sinnvoll diese Gruppe in Salze, Stoffe, die nur Wasserstoffakzeptoren sein können und Substanzen, die sowohl als Akzeptor als auch als Donator fungieren können, einzuteilen.

Der rapide Abfall des Debye-Prozesses bei Zugabe von Lithiumperchlorat zu Propanol ist auf die Zerstörung der Wasserstoffbrücken durch die Ionen des Salzes zurückzuführen. Die geladenen Ionen treten mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffes bzw. dem Wasserstoff der Hydroxyl-Gruppe in Wechselwirkung und zerschneiden so die Wasserstoffbrücken.

Betrachten wir nun die zweite Gruppe, zu denen auch die Substanzen der hier dargestellten Experimente gehören. Wie schon angesprochen, ist dort der Debye-Prozess über den gesamten Konzentrationsbereich beobachtbar. Das andere Mischsystem in Abb.6.32, für welches eine Komponente nur Akzeptoreigenschaften besitzt, ist die Zusammensetzung aus 1-Propanol und Isoamylbromid [Dau 71]. Auch bei diesen System ist der Debye-Prozess bei einem Alkoholgehalt von  $x = 0,2$  noch vorhanden. Der Grund für die im Vergleich dem zu Butanol-Brombutan-Mischungen geringere normierte Relaxationsstärke bei kleinen Alkoholgehalten könnte in der unterschiedlichen Platzbedarf der Moleküle liegen. Während bei den in dieser Arbeit untersuchten Mischungen die Moleküle denselben Alkylrest besitzen, also mit Ausnahme der Hydroxyl-Gruppe bzw. dem Bromatom identisch sind, mischten Daumezon und Heitz einen linearen Alkohol mit einem etwas größeren und verzweigten Halogenalkan. Es ist also vorstellbar, dass aufgrund des erhöhten Platzbedarfes des Isoamylbromidmoleküls der Ersatz eines Propanolmoleküls durch dieses Halogenalkan in einer Wasserstoffbrücke ungünstiger ist als in unserem System und dies zu dem rascheren Abfall der normierten Relaxationsstärke führt.

Wenden wir uns nun der Mischung aus 2-Ethyl-1-Hexanol und dem primären Amin 2-Ethylhexylamin [Wa 05c] zu, welches zwei Donatorpositionen (die zwei am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome) und eine Akzeptorposition (das freie Elektronenpaar des Stickstoffes) aufweist. In Abb.6.32 sieht man, dass der Debye-Prozess für  $x < 0,6$  verschwindet. Die chemische Formeln der beiden Moleküle sind bis auf die Hydroxyl-Gruppe (-OH) bzw. die Aminogruppe (- $\text{NH}_2$ ) identisch. Sterische Hinderung (Hinderung durch erhöhten Platzbedarf) liefert also keine Erklärung. Ein möglicher Grund für den raschen Abfall der Relaxationsstärke könnte hier die Tatsache sein, dass die beiden Donatorwasserstoffe am selben Atom gebunden sind. Dielektrische Untersuchungen von Diolen (Kohlenwasserstoffe mit zwei Hydroxyl-Gruppen) [Dav 61] zeigen, dass ein Prozess umso stärker monoexponentiell ist, je weiter die räumliche Trennung der Hydroxyl-Gruppen im Molekül ist. Derartige Verzweigungen scheinen also den Debye-Prozess zu zerstören. Interessant wäre es zu wissen, wie sich Mischungen eines

Alkohols mit einem sekundären Amin (-C-NH-C-) verhalten. Die Frage besteht, ob und wie weit ein Amin mit je einer Akzeptor- und einer Donatorposition den Debye-Prozess unterstützen kann.

Fassen wir an dieser Stelle noch einmal die wichtigsten Ergebnisse zusammen: Aufgrund der Tatsache, dass Brombutan als Wasserstoffakzeptor agieren kann, ist der Debye-Prozess für alle Konzentrationen im System Butanol-Brombutan zu beobachten. Die Separation von Debye- und  $\alpha$ -Relaxation nimmt mit sinkendem Alkoholgehalt zu. Dies hat eine bessere Auflösung der beiden Prozesse zur Folge, was weitergehende zukünftige Untersuchungen erleichtert. Ein weiterer, wichtiger Punkt ist die komplette Mischbarkeit über den gesamten Konzentrationsbereich. Gründe hierfür sind die ähnlichen Dipolmomente und Glasübergangstemperaturen der reinen Stoffe. Systeme, die aus einem Alkohol und einer unpolaren Komponente bestanden, zeigten im Gegensatz dazu Phasenseparation auf molekularer Ebene [Wa 05a]. Für Konzentrationen  $x > 0,5$  ändern sich die Relaxationszeiten des Debye-Prozesses der hier besprochenen Mischung nicht signifikant und er besitzt monoexponentiellen Charakter. Unterhalb von  $x \approx 0,5$  nimmt der Debye-Prozess mit sinkendem Alkoholgehalt näherungsweise exponentiell ab und man beobachtet eine breiter werdende Verteilung von Relaxationszeiten. Die hier vorgeschlagene Interpretation dieser Beobachtung ist, dass die Debye-Relaxation von Konglomeraten von Molekülen herrührt, welche durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Unterhalb der Konzentration  $x \approx 0,5$  sind die Brombutanmoleküle nicht mehr in der Lage, den Alkohol in den Konglomeraten zu ersetzen. Dies könnte zu einer Verkleinerung der Konglomerate und zu einer Verteilung der Konglomeratsgrößen führen. Diese Effekte könnten sich dann bei sinkendem Alkoholgehalt in der abnehmenden Relaxationszeit und der zunehmenden Verteilung von Korrelationszeiten niederschlagen. Allerdings können durch diese Experimente keine Aussagen über die Form dieser Zusammenschlüsse getroffen werden. Es bleibt also unklar, ob es sich beispielsweise um Cluster oder Mizellen handelt.

Mischungen von Brombutan und Butanol eignen sich demnach durch die komplette Mischbarkeit und die Separation von Debye-Relaxation und  $\alpha$ -Prozess gut für weitere Untersuchungen, um so weitere Erkenntnisse über die Natur des Debye-Prozesses zu erlangen. Denkbare Experimente wären das Arbeiten mit hohen elektrischen Feldern bei Konzentrationen  $x \approx 0,5$ . Der Zweck dieser Untersuchung wäre zu überprüfen, ob es möglich ist, die Konglomerate mittels hoher Felder zu zerstören und so eventuell eine Abschätzung der Bindungsstärke zu gewinnen. Den Einfluss der Sterik der Moleküle auf den Debye-Prozess könnte man mit Hilfe weiterer Experimente untersuchen, indem man den linearen Alkohol oder das lineare Halogenalkan durch ein entsprechendes verzweigtes Molekül ersetzt.

## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden verschiedene unterkühlte Flüssigkeiten sowohl in reiner Form als auch in binären Mischungen dielektrisch untersucht. Ein Ziel war es die Substanzen im amorphen Zustand zu charakterisieren und die verschiedenen Relaxationen zu analysieren. Dabei standen neben dem  $\alpha$ -Prozess, der mit der Viskosität der unterkühlten Flüssigkeit verknüpft ist, so genannte Zusatzrelaxationen im Fokus der vorliegenden Arbeit. Ursprung dieser Prozesse können zum einem kleinwinklige Bewegungen von Molekülen oder Molekülsegmenten sein, zum anderen kann die gemeinsame Reorientierung von mehreren Molekülen zu einer Relaxation führen.

Mischungen der Arzneimittel Nifedipin und Acetaminophen wurden dielektrisch im Temperaturintervall von 113 K bis 350 K und im Frequenzgebiet von 0,1 Hz bis 1 MHz untersucht. Für alle Zusammensetzungen wurden drei Prozesse gefunden, von denen nur zwei im dielektrischen Verlustspektrum als aufgelöste Peaks zu erkennen sind. Die dritte Relaxation ist in der temperaturabhängigen Darstellung des dielektrischen Verlustes bei kleinen Frequenzen als Schulter des Hochtemperaturprozesses zu erkennen. Der beobachtete Hochtemperaturpeak im Temperaturbereich von 300 K bis 340 K ist der strukturellen Relaxation zuzuordnen. Die Korrelationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses nehmen mit zunehmendem Acetaminophenanteil annähernd exponentiell und die dielektrischen Glasübergangstemperaturen linear ab. Dies ist ein Zeichen für eine komplette Mischbarkeit der Komponenten. Die Position der Schulter in der Tieftemperaturflanke des strukturellen Prozesses befindet sich dort, wo man sie mittels des Verhältnisses von Energiebarriere  $E_\beta$  und Glasübergangspunkt  $T_g$  für einen Johari-Goldstein-Prozess erwarten würde. Es handelt sich demnach um einen nicht aufgelösten  $\beta$ -Prozess. Der Tieftemperaturprozess ist etwa um zwei Dekaden schwächer als die  $\alpha$ -Relaxation und liegt im experimentell zugänglichen Frequenzbereich im Temperaturintervall von 113 K bis 193 K. Die Peaks sind 6-13 Dekaden breit, was auf eine breite Verteilung von Relaxationszeiten schließen lässt. Aufgrund der großen Separation dieses Prozesses von der strukturellen Relaxation und der Breite der Peaks kann ausgeschlossen werden, dass diese Relaxation als Johari-Goldstein-Prozess zu deuten ist. Die Relaxationszeiten dieses Prozesses gehorchen für alle nifedipinhaltigen Proben einem Arrhenius-Gesetz. Die Energiebarriere, welche die thermisch aktivierte dipolare Reorientierung behindert, ändert sich mit zunehmendem Acetaminophenanteil bis zu einer Konzentration von 75 Molprozent Acetaminophen nicht signifikant, nimmt dann aber ab. Aus dieser Beobachtung und der Tatsache, dass die Höhe des dielektrischen Verlustpeaks von reinem Nifedipin zu Acetaminophen um fast ein Drittel abfällt, lässt sich schließen, dass eine Seitengruppe des Nifedipins bei diesem Prozess eine dominante Rolle spielt.

Bei der Untersuchung der Arzneimittel Aspirin und Koffein wurde der Frage nachgegangen, ob eine komplette Deuterierung der Methylgruppen zu einer signifikanten Änderung der Dynamik im unterkühlten Zustand führt. Protoniertes und methyldeutertes Aspirin wurde aus der Schmelze in den amorphen Zustand überführt. Beide Stoffe zeigen einen  $\alpha$ - und einen Johari-Goldstein-Prozess. Die Breite der Peaks und die dazugehörigen Relaxationszeiten waren für beide Prozesse annähernd gleich. Die Überführung in den unterkühlten Zustand der Isotopomere des Koffeins dagegen gelang durch das Abschrecken einer ungeordneten kristallinen Phase. Im orientierungsungeordneten Zustand wiesen die beiden Substanzen nur einen primären Prozess auf. Auch hier traten keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten und der Breite der Relaxationspeaks auf. Demnach liegt für die hier untersuchten Isotopomere von Koffein und Aspirin kein dynamischer Isotopeneffekt vor. Diese Erkenntnis ist für Deuteronen-NMR Experimente von Bedeutung, da man nun durch Untersuchungen von methyldeutertem Aspirin oder Koffein auf die Dynamik der protonierten Substanz schließen kann.

Einfache Alkohole, d.h. Alkohole mit nur einer Hydroxy-Gruppe (-OH), weisen häufig neben der strukturellen und der  $\beta$ -Relaxation einen zusätzlichen, dominanten monoexponentiellen Prozess auf, der langsamer ist als die  $\alpha$ -Relaxation. Dieser wird in dieser Arbeit als Debye-Prozess bezeichnet. Im Allgemeinen wird dieser der Bildung von Wasserstoffbrücken zugeschrieben. Bei reinen einfachen Alkoholen beträgt die Separation von Debye-Relaxation und strukturellem Prozess im dielektrischen Spektrum typischerweise ungefähr 2 Dekaden. Als Folge davon sind die beiden Prozesse nicht aufgelöst. Um eine bessere Auflösung der beiden Relaxationen zu erzielen, wurde dem einfachen Alkohol eine weitere Komponente hinzugefügt und beide Prozesse konzentrationsabhängig untersucht.

Als Komponenten wurden der einfache Alkohol 1-Butanol und das Halogenalkan 1-Brombutan verwendet. Butanol kann als Protonenakzeptor und -donator in einer Wasserstoffbrücke agieren. Brombutan kann mittels der freien Elektronenpaare am Bromatom lediglich als Akzeptor fungieren. Im hier untersuchten Temperaturintervall von 113 K bis 275 K sind zwei Prozesse sichtbar, die der Debye- und  $\alpha$ -Relaxation zugeordnet werden können. Der Debye-Prozess ist für alle alkoholhaltigen Mischungen vorhanden und die Separation der beiden Relaxationen nimmt mit kleiner werdendem Alkoholgehalt auf bis zu vier Dekaden zu, was eine bessere Auflösung des strukturellen Prozesses zur Folge hat. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass sich die Korrelationszeiten der Debye-Relaxation für Alkoholgehalte über 50 Molprozent nicht signifikant ändern und dieser Prozess seinen monoexponentiellen Charakter beibehält. Unterhalb dieser kritischen Konzentration nimmt die Relaxationszeit für fallenden Alkoholgehalt annähernd exponentiell ab und die Verteilung der Relaxationszeiten des Debye-Prozesses wird größer. Diese Beobachtungen können folgendermaßen interpretiert werden: Der Debye-Prozess wird durch einen Zusammenschluss von Molekülen erzeugt, welcher durch die Wasserstoffbrücken verursacht wird. Da diese Konglomerate naturgemäß größer sind als ein einzelnes Molekül, ist die Debye-Relaxation langsamer als die strukturelle Relaxation. In den hier dargestellten Experimenten wurden mit sinkendem Alkoholgehalt immer mehr Moleküle mit Donator- und Akzeptoreigenschaften (Butanol) durch solche ersetzt, die nur Akzeptoreigenschaften (Brombutan) aufweisen. Bis zu einem Alkoholgehalt von 50% ist das Brombutan in der Lage das Butanol in diesen Konglomeraten zu ersetzen. Unterhalb dieser kritischen Konzentration werden die Konglomerate mit sinkendem Alkoholgehalt ungleichmäßig kleiner. Dies schlägt sich in dem annähernd exponentiellen Abfall der Korrelationszeiten und in der größeren Verteilung von Relaxationszeiten nieder.

Butanol-Brombutan-Mischungen wurden somit als Modellsystem identifiziert, um in weiterführenden Experimenten, zusätzliche Erkenntnisse über den Debye-Prozess zu erlangen. So könnte man beispielsweise zu einer Abschätzung der Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken gelangen, indem man Untersuchungen mit hohen elektrischen Feldern bei Alkoholgehalten von 50% Molanteil durchführt, mit der Idee durch die hohen Felder die Konglomerate zu zerstören.

## Literaturverzeichnis

- [Ada 65] G. Adam, J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43 (1965) 139
- [Ang 76] C.A. Angell, W. Sichina, Ann. N.Y. Acad. Sci. 279 (1976) 53
- [Aso 00] Y. Aso, S. Yoshioka, S. Kojima, J. Pharm. Sci. 89 (2000) 27
- [Ben 84] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander, J. Phys. Chem. 17 (1984) 5915
- [Ben 96] S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 10645
- [Bla 94] F.R. Blackburn, M.T. Cicerone, G. Hieptas, P.A. Wagner, M.D. Ediger, J. Non-Cryst. Solids 172-174 (1994) 256
- [Böh 01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, E. Rössler, Prog. NMR Spectrosc. 39 (2001) 191
- [Böh 93] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, J. Chem. Phys. 99 (1993) 4201
- [Böt 78] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of electric polarisation, Vol. II Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978)
- [Buc 75] J.A. Bucaro, H.D. Dardy, R.D. Corsaro, J. Appl. Phys. 46 (1975) 741
- [Buc 77] J.A. Bucaro, H.D. Dardy, J. Non-Cryst. Solids 424 (1977) 121
- [Byr 82] S.R. Byrn, Solid-State Chemistry of Drugs Academic Press, London (1982)
- [Cab 91] M. Cable, J. Zarzycki (Herausg.), Materials science and technology Vol 9: Glasses and amorphous materials VCH, Weinheim, (1991)
- [Can 05] H. Cang, J. Li, H.C. Andersen, M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 123 (2005) 064508
- [Car 67] M.R. Carpenter, D.B. Davies, A.J. Matheson, J. Chem. Phys. 46 (1967) 2451
- [Ces 80] A. Cesàro, G. Starec, J. Phys. Chem. 84 (1980) 1345
- [Cha 94] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, H. Sillescu, J. Non-Cryst. Solids, 172-174 (1994) 248
- [Coh 59] M.H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164
- [Coh 79] M.H. Cohen, G.S. Grest, Phys. Rev. B 20 (1979) 1077
- [Coh 81] M.H. Cohen, G.S. Grest, Phys. Rev. B 24 (1981) 409
- [Col 41] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341
- [Cra 99] D.Q.M. Craig, Int. J. Pharm. 179 (1999) 179
- [Cru 67] N.G. Crum, B.E. Read, G. Williams Anelastic and dielectric effects in polymeric solids Wiley Press (1967)
- [Cum 97] H.Z. Cummins, G. Li, Y.H. Hwang, G.Q. Shen, W.M. Du,

- J. Hernandez, N.J. Tao, *Z. Phys. B* 103 (1997) 501
- [Cum 99] H.Z. Cummins, *J. Phys.:Condens Matter* 11 (1999) A95
- [Dav 51] D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1484
- [Den 63] D.J. Denney, J.W. Ring, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1268
- [Det 98] A. Detken, H. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5845
- [Edi 96] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, *J. Chem. Phys.* 100 (1996) 13200
- [EIG 02] T. El Goresy, O. Kircher, R. Böhmer, *Solid State Commun.* 121 (2002) 485
- [Epp 95] M. Epple, H.K. Cammenga, S.M. Sarge, R. Dietrich, V. Balek, *Themochim. Acta* 250 (1995) 29
- [Flo 89] M.A. Floriano, C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 2537
- [Fra 97] T. Franosch, M. Fuchs, W. Götze, R. Mayr, A.P. Singh, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 7153
- [Frö 49] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics*, Oxford University Press (1949)
- [Fuj 92] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, G. Fleischer, *Z. Phys. B. Condensed Matter* 88 (1992) 195
- [Fuk 91] E. Fukuoka, M. Makita, Y. Nakamura, *Chem. Pharm. Bull.* 39 (1991) 2087
- [Fuk 98] E. Fukuoka, M. Makita, S. Yamamura, *Chem. Pharm. Bull.* 37 (1989) 1047
- [Ful 25] G.S. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.* 8 (1925) 339
- [Gib 58] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 241
- [Göt 92] W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992) 241
- [Gre 81] G.S. Grest, T. Voigtmann, *Adv. Chem. Phys.* 48 (1981) 455
- [Haa 95] D. Haarer, H.W. Spiëß, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1995)
- [Hal 75] J.K. Halebian, *J. Pharm. Sci.* 64 (1975) 1269
- [Han 97] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E.W. Fischer, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 1086
- [Hav 66] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polymer. Sci. C* 14 (1966) 99
- [Jäc 81] J. Jäckle, W.A. Phillips (Herausg.), *Topics in Current Physics, Amorphous Solids* 24 (1981) 135
- [Joh 00] G.P. Johari, D. Dyke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5479
- [Joh 05] G.P. Johari, S. Kim, R.M. Shanker, *J. Pharm. Sci.* 94 (2005) 2207
- [Joh 70] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* 53 (1953) 2372
- [Joh 70] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* 74 (1970) 2034

- [Joh 70] G.P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2372
- [Joh np] G.P. Johari, nicht veröffentlicht
- [Kar 95] A.K. Karmaker, S. Sarkar, R.N. Joarder, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16501
- [Kau 48] W. Kauzmann, Chem. Rev. 43 (1948) 219
- [Kir 98] O. Kircher, B. Schiener, R. Böhmer, Phys. Rev. Lett. 81(1998) 4520
- [Koh 54] R. Kohlrausch, Ann. Phys. 91 (1854) 56
- [Kre 03] F. Kremer, A. Schönhalz (Herausg.) Broadband dielectric spectroscopy, Springer Verlag, Berlin (2003)
- [Kud 97] A. Kudlik, C. Tschirwitz, S. Benkhof, T. Blochowicz, E. Rössler, Europhys. Lett. 40 (1997) 649
- [Kud 98] A. Kudlik, C. Tschirwitz, T. Blochowicz, S. Benkhof, E. Rössler, J. Non.-Cryst. Solids 235-237 (1998) 406
- [Kud 99] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, E. Rössler, J. Mol. Struct. 479 (1999) 201
- [Lau 72] W.T. Laughlin, D.R. Uhlmann, J. Phys. Chem. 76 (1972) 2317
- [Leh 98] V.P. Lehto, E. Laine, Thermochem. Acta 317 (1998) 47
- [Leu 84] E. Leutheusser, Phys. Rev. A 29 (1984) 2765
- [Lew 94] L.J. Lewis, G. Wahnström, Phys. Rev. E 50 (1994) 3865
- [Lid 98] D.R. Lide (Herausg.), Handbook of chemistry and physics, 79<sup>th</sup> edition (1998-1999) CRC Press, Boca Raton S. 9 – 43
- [Lun 02] P. Lunkenheimer, A. Loidl, Chem. Phys. 284 (2002) 205
- [Mur 93] S.S.N. Murthy, S.K. Nayak, J. Chem. Phys. 99 (1993) 5362
- [Mur 94] S.S.N. Murthy, J. Sobhanadri, Gangasharan, J. Chem. Phys. 100 (1994) 4601
- [Nat 06] R. Nath, T. El Goresy, B. Geil, H. Zimmermann, R. Böhmer, Phys. Rev. E 74 (2006) 021506
- [Nat 07] R. Nath, A. Nowaczyk, B. Geil, H. Zimmermann, R. Böhmer, J. Non-Cryst. Solids (im Druck)
- [Ng 04] K.L. Ngai, S. Cappaccioli, Phys. Rev. E 69 (2004) 031501
- [Ng 04a] K.L. Ngai, M. Paluch, J. Chem. Phys. 120 (2004) 857
- [No 04a] Novocontrol Technologies, Alpha-A high resolution dielectric, conductivity, impedance and gain phase modular measurement system, User's manual (2004)
- [No 04b] Novocontrol Technologies, WinDeta 5.0, Owner's Manual (2004)
- [Pla 91] D.J. Plazek, K.L. Ngai, Macromolecules 24 (1991) 1222

- [Pow 02] G. Power, G.P. Johari, J.K. Vij, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 4192
- [Qi 02] F. Qi, R. Böhmer, H. Sillescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 031501
- [Rei 05] D.R. Reichman, P. Charbonneau, *J. Stat. Mech.* Art. No. P05013 (2005)
- [Ric 03] R. Richert, K. Duvvuri, L.-T. Duong, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 1828
- [Ric 94] R. Richert, *J. Non-Cryst. Solids* 209 (1994) 172
- [Ric 98] R. Richert, C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9016
- [Rös 94] E. Rössler, U. Warschewske, P. Eiermann, A.P. Sokolov, D. Quitmann, *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994) 113
- [Sch 00] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5560
- [Sch 01] S. Schwerdtfeger, F. Köhler, R. Pottel, U. Kaatze, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4186
- [Sch 96] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, R.V. Chamberlin, *Science* 274 (1996) 752
- [Sch 96] B. Schiener, A. Loidl, R.V. Chamberlin, R. Böhmer, *J. Mol. Liq.* 69 (1996) 243
- [Sch 97] B. Schiener, R.V. Chamberlin, G. Diezemann, R. Böhmer, *J. Phys. Chem.* 107 (1991) 7746
- [Shr 92] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Anorganische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1992) S. 320
- [Sum 00] A.K. Sum, S.I. Sandler, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1121
- [Tam 26] G. Tammann, G. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245
- [Vil 93] T.A. Vilgis, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2882
- [Vog 00] M. Vogel, E. Rössler, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4285
- [Vog 01] M. Vogel, E. Rössler, *J. Phys. Chem. B* 114 (2000) 5802
- [Vog 21] H. Vogel, *Phys. Z.* 22 (1921) 645
- [Wa 05a] L.-M. Wang, S. Shahriari, R. Richert, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23255
- [Wa 05b] L.-M. Wang, R. Richert, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8767
- [Wa 05c] L.-M. Wang, R. Richert, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11091
- [Wan 04] L.-M. Wang, R. Richert, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 1170
- [Was 78] R. Wassnik, P. Bordewijk, *Adv. Mol. Interact. Processes* 13 (1978) 299
- [Wil 55] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701
- [Wil 70] G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1970) 1674
- [Wil 71] G. Williams, D.C. Watts, *Trans Faraday Soc.* 67 (1971) 1971

- [Wu 91] L. Wu, Phys. Rev. B 43 (1997) 9906
- [Zal 83] R. Zallen, The physics of amorphous solids, Wiley, New York(1983)
- [Zan 98] R. Zanutto, Am. J. Phys. 66 (1998) 392
- [Zan 99] R. Zanutto, P.G. Gupta, Am. J. Phys. 67 (1999) 260
- [Zar 91] J. Zarzycki, Glasses and the vitreous state, Cambridge University Press, Cambridge (1991)
- [Zho 96] D. Zhou, G.G.Z. Zhang, D. Law, D.J.W. Grant, E.A. Schmitt, J. Pharm. Sci. 91 (2002) 1863
- [Zim pM] H. Zimmermann, private Mitteilung

# Danksagung

Zum Abschluss möchte ich allen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Roland Böhmer bedanken, der mir diese Arbeit ermöglichte und mir auch in schwierigen Phasen stets mit Ermutigung und rat zur Seite stand.

Dr. Burkhard Geil danke ich für seine Hilfsbereitschaft, die zahlreichen Ideen und Vorschläge, die mir sehr geholfen haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herbert Zimmermann für die Präparation der methyldeterierten Proben.

Bei Dr. Manfred Winterlich, Andre Nowaczyk und Hans-Georg Krojanski möchte ich mich für ihre stetige Hilfsbereitschaft, insbesondere bei computertechnischen Fragen, bedanken.

Den Mitarbeitern von E III danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für ihre Liebe und Unterstützung danken.

