

Teilprojekt B7 **Aggregation in der flüssigen Phase als Vorstufe zur Glasbildung**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Dieter Quitmann**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8386084 Fax: 0049 30 83875502
e-Mail: dieter.quitmann@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-quitmann/>

Teilprojektleiter: **Dr. Manfred Soltwisch**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8383593 Fax: 0049 30 83875502
e-Mail: manfred.soltwisch@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-quitmann/>

Fachgebiet und Experimentelle Physik, Raman-, Brillouin- und
Arbeitsrichtung: Korrelationsspektroskopie

Keywords: **liquid-glass transition, sound propagation, viscosity,
relaxation, light scattering, inelastic x-ray scattering**

Summary of results of the period 1995-1998

This period was devoted to study two main topics: Resonant Raman scattering within project UPII and the other project (UPI) which is described in detail below. Different circumstances, especially the early leave of S. Loheider (after having finished his thesis), guided us to concentrate and to extend project UPI (see below "Expansion of the (q, ω) -region").

Aggregation and energy transfer in the liquid-glass transition (UPI): Concerning the energy transfer the central question here was again, HOW the liquid-glass transition takes place as a transition from mainly relaxational to mainly vibrational motion. This transition is very clearly seen in the low frequency part (around 10cm^{-1}) of the light scattering spectrum, where the "Boson peak" (BP) becomes a relaxational wing of the central line. This could be confirmed for different glass formers ($\text{BiCl}_3\text{-KCl}$, mTCP, ZnCl_2 , oTP). Two vibrational excitations play a major role there: the acoustical shear modes and low energy optical modes (see work on mTCP or diploma work of Blücher). We succeeded – to our knowledge for the first time – to determine the widths of the transverse modes. In collaboration with project TP C2

(Gabriel/Bosse) we developed a consistent formulation to describe the spectra of mTCP. The precision of the measurements was higher than normal, but it was necessary for the detailed analysis, which became possible now. The experimental progress in the performance of the Brillouin spectrometer (Fabry-Perot) was achieved by a combination of different hard- and software improvements. The quantitative description of very precise spectra showed strong evidence for a second fast relaxation beside the normal structural relaxation, which is a central item of mode coupling theory. Independent of the Brillouin measurements we studied the fast relaxation in NO_3 -melts but here mainly with Raman scattering (Alkali- NO_3).

Comparing our light scattering data with neutron scattering data (Diploma work A. Haar) we could verify again, that the Boson peak is a real excess density of states over the Debye density. This supports the idea, that the BP is a real indicator of intermediate range order. But it is an only plausible supposition at the moment, that the modes in the Boson peak are the responsible modes, which drive the liquid-glass transition, and similar, that the derivation of a correlation length from the BP maximum with the simple formula used in /1/ is an allowed procedure. This has to be tested with new model calculations /2/.

Expansion of the (q,ω) -range (UPI): A central point in studies of glass formation (stated above and stressed in the proposals) is a large frequency span in the measurements. Therefore we studied the narrow quasielastic line of CKN (diploma work L. Brinker) and here especially its intensity (Landau-Placzek (LP) ratio). By a very careful sample preparation it became possible to achieve LP ratios, which do not differ much – as before /3/ – from the thermodynamic values.

The most important expansion of the (q,ω) -range took place at the ESRF in Grenoble. There the inelastic x-ray scattering beam line went into operation /MRS96/ allowing measurements in the q -range from 1nm^{-1} to 25nm^{-1} with an energy resolution of 1.5meV , i.e. the continuation of the dispersion curves measured with visible light to the border of the first Brillouin zone is now possible. Due to the unclear nature of vibrational excitations in glasses are measurements in this range of exceptional interest. One of us (M. Soltwisch) collaborated on studies of glycerol and was first proposer for an experiment on mTCP (paper in preparation).

In our optical lab we expanded the continuously available energy range by a serial coupling of a Fabry-Perot interferometer with a $2*1\text{m}$ grating monochromator (L. Wehr). We get now the first spectra. They will later cover an energy range from 1GHz to 10^5GHz .

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 – 1998 :

Für die Berichtsperiode waren zwei Hauptrichtungen für die Untersuchungen geplant: Resonanz-Raman-Streuung (UPII) und das unten ausführlich referierte UPI. Durch verschiedene Umstände, besonders durch die Rolle, welche wir nach der Antragsformulierung für neue Meßergebnisse und Meßtechniken zu erwarten begannen, und durch das relativ schnelle Ausscheiden von S. Loheider nach seiner Promotion, erschien es uns richtiger, die Untersuchungen auf das UPI zu konzentrieren und sie hier auch noch auszuweiten (s. unten "Erweiterung des (q, ω) -Bereichs").

Aggregatbildung und Energietransfer bei der Flüssig \leftrightarrow Glas – Umwandlung (UPI):

Beim Energietransfer stand weiter die Frage im Zentrum, WIE der Übergang Flüssig \rightarrow Glas als ein Übergang von überwiegend relaxatorischer zu überwiegend vibratorischer Bewegung stattfindet. Er äußert sich ja im sehr niederenergetischen Teil des Spektrums, ca. 10cm^{-1} , indem der "Bosonenpeak" (BP) zu einem Relaxationsausläufer der zentralen Linie wird. Dies konnte an mehreren Glasbildnern bestätigt werden ($\text{BiCl}_3\text{-KCl}$, mTCP, ZnCl_2 , oTP). Zwei vibratorische Anregungen spielen dabei eine wesentliche Rolle: die akustischen Schermoden und die niederenergetischen optischen Moden (mTCP-Arbeit bzw. Diplomarbeit Blücher). Es gelang – unseres Wissens erstmals – die Breite der transversalen Moden zu bestimmen. In Zusammenarbeit mit TP Bosse wurde eine konsistente Formulierung zur Analyse unserer mTCP-Daten benutzt. Generell haben wir uns um eine Genauigkeit der Messungen bemüht, die deutlich über das Bisherige hinausgeht, um dann auch entsprechend detaillierte Analysen sinnvoll anwenden zu können. Der experimentelle Fortschritt beim Brillouin-Spektrometer (Fabry-Perot) wurde durch Kombination von mehreren Hardware- und Software-Verbesserungen erreicht. Bei der quantitativen Auswertung sehr guter Spektren zeigte sich, daß die von der Modenkopplungstheorie geforderte sog. schnelle oder β -Relaxationszeit in der Tat zur quantitativen Deutung der Spektren erforderlich ist (mTCP). Unabhängig von den Brillouin-Messungen haben wir die schnelle Relaxationszeit in NO_3 -Schmelzen untersucht, i.W. mit Raman-Streuung (Alkali- NO_3).

Daß es sich beim "Bosonenpeak" um eine reelle Überhöhung der Zustandsdichte (über das Debye-Modell) handelt, konnte durch einen Vergleich von Licht- mit Neutronenstreudaten erneut belegt werden (Diplomarbeit Haar). Damit wird auch die Interpretation des BP als Anzeichen für Ordnung über mittlere Reichweite gestützt. Es scheint aber nach wie vor nur eine plausible Vermutung, daß die Moden im Bereich des BP die für den Flüssig \leftrightarrow Glas-Übergang maßgebenden Moden sind. Und ebenso, daß die Ableitung einer Korrelationslänge aus der

Lage des BP–Maximums mit der einfachen Formel nach /1/ erlaubt ist. In neuen Modellrechnungen wird dies zu testen sein /2/.

Erweiterung des (q, ω) –Bereiches (UPI): Wie aus dem eben Gesagten zu entnehmen, und auch in den Anträgen betont, ist es für die Untersuchung der Glasbildung von zentraler Bedeutung, einen möglichst großen Frequenzbereich in den Messungen zu überdecken. Daher wurde einerseits das Spektrum der zentralen quasielastischen Linie näher untersucht, und zwar speziell die enthaltene Intensität (Landau–Placzek (LP)–Verhältnis, CKN /Diplomarbeit Brinker/). Dabei konnte durch sehr sorgfältige Probenpräparation ein LP–Verhältnis erreicht werden, das nicht mehr – wie bisher /3/ – weit von der thermodynamischen Erwartung abweicht. Die wichtigste Erweiterung des (q, ω) –Bereiches wurde möglich durch die Installation der inelastischen X–ray–Beamline an der ESRF in Grenoble /MRS96/. Dort sind jetzt Messungen bei $q = 0.1 \dots 2 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer Energieauflösung von ca. 1.5meV, d.h. die Fortsetzung der im Optischen gemessenen Dispersionskurven an den Rand der Brillouin–Zone, endlich möglich. Wegen der unklaren Natur der vibratorischen Anregungen in Gläsern sind diese Messungen in unserem Zusammenhang von besonderem Interesse, und sie wurden unter Mitarbeit aus diesem TP (M. Soltwisch) an verschiedenen Glasbildnern durchgeführt (mTCP, Glycerin). Im hiesigen Labor wurde zur Erweiterung des dynamischen Bereiches der optischen Messungen eine neue experimentelle Anordnung installiert, nämlich die Serienanordnung eines Fabry–Perot–Interferometers mit einem 2*1m–Gitterspektrographen (Wehr). Dieses Gerät liefert gerade die ersten Spektren, die schließlich einen Energiebereich von 1GHz bis 10^5 GHz überstreichen sollen.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995–31.12.1998)**Aggregatbildung und Energietransfer bei der Flüssig↔Glas Umwandlung**

(Quitmann, Soltwisch, Kisliuk, Haar)

Das Ziel unserer Untersuchungen waren Messungen von möglichst vielen dynamischen Prozessen, Bewegungstypen, die in glasbildenden Flüssigkeiten und Gläsern auftreten, und Versuche, diese Daten mit den übrigen Daten und Informationen über Glasbildung und Gläser zu einem konsistenten Bild zu vereinigen. Experiment : Streuung

Der erste Schwerpunkt war das Problem der Umwandlung von relaxatorischen Bewegungen in vibratorische (flüssig→Glas). Das Frequenzgebiet des sog. Bosonenpeaks, (BP) ca. $10...100\text{cm}^{-1}$, erscheint als der wahrscheinlichste Kandidat für die zunächst noch unspezifizierten „schnellen“ Bewegungen der Modenkopplungstheorie /4/; er wird in unserer Gruppe seit 1985 untersucht /5/. Als „treibende Kraft“ für den Glasübergang kommt er i.W. aus folgenden Gründen in Betracht:

- Hier zeigen sich, im Vergleich zu anderen Spektralbereichen, die deutlichsten Änderungen bei der Flüssig–Glas–Umwandlung.
- Die Überhöhung der Zustandsdichte im Bereich des BP (relativ zum Debye–Spektrum) ist charakteristisch für ungeordnete Festkörper.
- In diesem Gebiet ist $k_B T / \hbar \omega \gg 1$ für $T \approx T_g$, so daß mit großen Bewegungsamplituden und entsprechend mit großen Nichtlinearitäten gerechnet werden kann

Daß es sich in der Tat beim BP um eine Überhöhung der Zustandsdichte $g(\omega)$ handelt, belegen am besten die Messungen der spezifischen Wärme $C_p(T)$ bei tiefen Temperaturen T /SCK97/. Als Ursache dieser Überhöhung wird betrachtet, daß die Phononen sich im „strong scattering limit“ befinden (Joffe–Regel Grenzfall $k \cdot \ell \approx 1$, k = Wellenzahl der Phononen, ℓ = mittlere freie Weglänge) /2,6/; mehr s. unten. – Der Anteil der BP-Zustände an $\int g(\omega) d\omega$ ist noch unbekannt, eine Vermutung ist, daß er $10^{-1}...10^{-2}$ ist.

Wir haben zunächst pragmatisch untersucht, ob mit den üblichen Ausdrücken für die Beschreibung von Phononen variabler Dämpfung zusammen mit $g(\omega)$ eine gute Beschreibung der veränderlichen Spektrumsform möglich ist.

An mTCP (meta–Tricresylphosphat) wurde das depolarisierte Lichtstreuenspektrum von 1 bis 10^4GHz gemessen und die BP–Region mit dem für Phononen von kleinem q bekannten und bewährten hydrodynamischen Ansatz angepaßt /SMR98/, mit einem komplexen Modul. Als Besonderheit wurden zwei Relaxationskanäle (langsam α , schnell β) mit relativen Gewichten

f und $1-f$ eingeführt. Mit dem hydrodynamischen Ansatz für Dichtefluktuationen ist aber keine völlige Überdämpfung zu erreichen.

Am Glasbildner $2\text{BiCl}_3\text{-KCl}$ wurden die gemessenen Spektren alternativ mit dem Ansatz behandelt, daß jede Frequenz im BP sich wie eine viskoelastische transversale Welle verhält. Wieder wurden zwei Relaxationszeiten angesetzt (τ_α und τ_β , und Gewichte f und $1-f$) und das Stretching der α -Relaxation (durch den Cole-Davidson Parameter β_{CD}) berücksichtigt /QSP97/. Damit ergibt sich eine qualitativ sehr befriedigende Anpassung; der Verlauf $f(T)$ zeigt aber ein fast völliges Umschalten von fast reiner langsamer zu reiner schneller Relaxation um T_g herum, so daß die Ursache für Flüssig-Glas-Umwandlung nur auf $f(T)$ „verschoben“ ist.

Die Schärfe dieser Umwandlung, nämlich in einem T -Bereich von typisch 10–30% oberhalb T_g , bei fast unveränderter räumlicher Struktur hat zur generellen Vorstellung einer Rückkopplung in den dynamischen Prozessen /4/ geführt. Wir versuchen, diese dynamischen Prozesse und den Rückkopplungsmechanismus zu spezifizieren, wie gesagt ausgehend vom BP. Danach stellt sich die Flüssig-Glas-Umwandlung so dar:

Bei tiefen Temperaturen liegt strukturell i.W. die Unordnung der Flüssigkeit, eingefroren bei einem T etwas oberhalb T_g / GBP98/ vor. Die zugehörige Dynamik sind die Zustände stark gestreuter Phononen, welche ein Kontinuum $g(\omega)$, den BP, bilden. (Daneben gibt es langwellige "normale" Phononen, die man in der Brillouin-Streuung sieht, sowie hochfrequente "optische" Moden, die beide jetzt nur noch als T -Bad interessieren.) Die durch die starke Streuung quasi-lokalisierten Zustände sind jedoch nicht (wie die Phononen im periodischen Gitter) orthogonale, unabhängige Zustände, sondern haben eine starke Wechselwirkung (eben die Streuung). Entsprechend verbindet die Wechselwirkung Zustände, die etwa im gleichen Raumgebiet lokalisiert sind. Hier wird die räumliche Ausdehnung R_C elastisch homogener Bereiche wichtig, die "Ordnung über mittlere Reichweite". In /QSR96/ ergab sich für mTCP $R_C \approx 20 \text{ \AA}$. (Nach dem einfachen Argument von /1/ ist $R_C \approx v/\omega_{\text{BP}}$, wo ω_{BP} z.B. die Lage des Maximums des BP ist.) Die starke Wechselwirkung innerhalb einer solchen im gleichen Gebiet lokalisierten Gruppe von Zuständen führt grob zu einer eher äquidistanten Verteilung der Zustände über den BP, mittlerer Abstand $\langle \Delta \epsilon \rangle$. (Unterdrückung kleiner Abstände, wie allgemein in /7/ gezeigt). Das entspricht in der NMR einer inhomogenen Verbreiterung, besser "Auffächerung" der Linie.

Bei endlichen, aber kleinen T entsteht eine dynamische Breite Γ_{rel} der BP-Zustände ($1/T_1$ der NMR) einmal durch die langsame aperiodische Modulation der Umgebung mit der Zeitkon-

stanten τ_α , und vor allem durch den relaxatorischen aperiodischen, d.h. für den Energieaustausch relevanten Anteil der Bewegungen im Bereich des BP selbst.

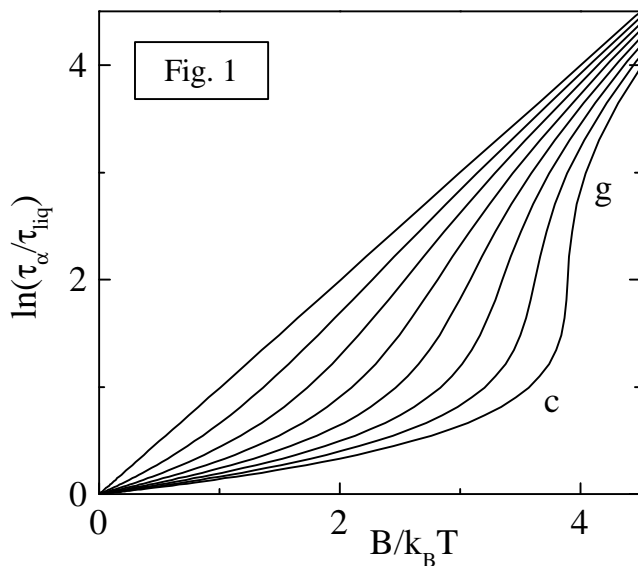
Wir haben daher die mittleren quadratischen Bewegungsamplituden, gemittelt über den BP, vereinfacht geschrieben

$$\langle x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_{\text{vib}} + \langle x^2 \rangle_{\text{rel}} \quad (1)$$

(Da die beobachteten Streuintensitäten i.A. proportional zu $\langle x^2 \rangle$ sind, entspricht dies der oft praktizierten Zerlegung des BP in die Summe aus vibratorischem und relaxatorischem Spektrum; s. z.B. /5/, /8/.)

Die Breite Γ_{rel} ist proportional zu $\langle x^2 \rangle_{\text{rel}}$. Nehmen wir ein Aufwärmen des Glases in Richtung T_g und darüber hinaus an. Der entscheidende Punkt ist in diesem Ansatz, bei welchem T die Breite der BP-Zustände $\Gamma_{\text{BP}} \approx \Gamma_{\text{rel}}$ vergleichbar mit dem mittleren Abstand $\langle \Delta \epsilon \rangle$ wird: Dann mischen die Zustände des BP nicht mehr zeitunabhängig, sondern verschmelzen zu einer sehr breiten ($\Gamma \approx \omega_{\text{BP}}$) quasielastischen Linie. Entsprechend wird $\langle x^2 \rangle_{\text{vib}}$ zu $\langle x^2 \rangle_{\text{rel}}$. Dieses Argument ist in /QuS98/, /QSP97/ ausgeführt.

Damit ist der entscheidende Prozeß des Energieaustausches als der zwischen vibratorischer und relaxatorischer Bewegung im Energiebereich des BP identifiziert. Das hier vorgestellte Modell muß natürlich weiter geprüft werden.



Die Verbindung mit der α -Relaxationszeit kann durch einen Ansatz von Buchenau und Zorn /9/ hergestellt werden:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp(B/\langle x^2 \rangle), \quad (2)$$

weil $\eta = G \cdot \tau$ und der Modul G relativ schwach von T abhängt. Damit können wir den S-förmigen Verlauf von $\ln \tau$ als Funktion von $1/T$, wie er aus dem sog. Angell-Plot als typisch für glasbildende Schmelzen bekannt ist, analytisch, wenn

auch noch nicht quantitativ, reproduzieren. Fig. 1 zeigt das Ergebnis. Der Parameter für die Kurvenschar ist proportional $1/\langle \Delta \epsilon \rangle$ (rechts kleine $\langle \Delta \epsilon \rangle$; c und g markieren die T -Werte, bei denen die Kurve $\ln \tau_\alpha(T)$ die Steigung ändert, d.h. sie entsprechen dem T_c der Modenkopplungstheorie /4/ bzw. dem experimentellen Glasübergang).

Zum Abschluß dieser Diskussion der BP-Zustände sei erwähnt, daß sich möglicherweise die ebenfalls für Gläser typischen Zwei-Niveau-Systeme auf die BP-Zustände zurückführen lassen /QuP98/.

Die direkte Untersuchung der transversalen Schallwellen mittels Brillouinstreuung wurde ebenfalls weitergeführt. Am mTCP konnten Lage und auch Breite der TA-Linien bis weit oberhalb T_g gemessen werden. Die Anpassung der viskoelastischen Theorie ist mit den gleichen Fitparametern $\tau_\alpha(T)$, $\tau_\beta(T)$, $f(T)$ möglich wie für die LA-Linien. Allerdings ist das aus diesen Messungen abgeleitete $\tau_\alpha(T)$ systematisch fast eine Größenordnung kleiner als das aus NMR gewonnene, s. /SRB98/.

Erweiterung des (q , ω)-Bereichs

(Soltwisch, Quitmann, Balschun, Wehr, Brinker)

Messungen an meta-Tricresylphosphat (mTCP) im hydrodynamischen Bereich

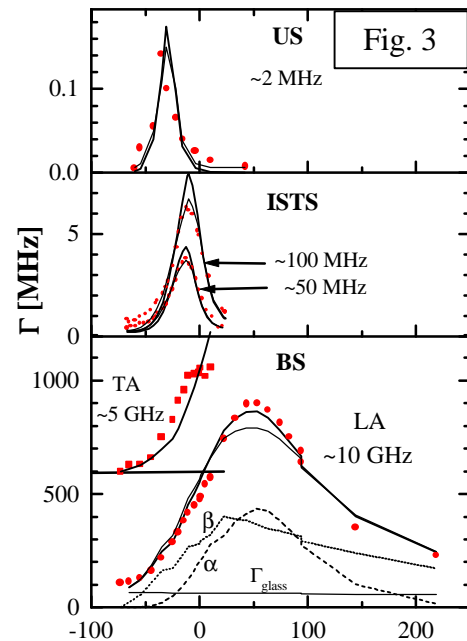
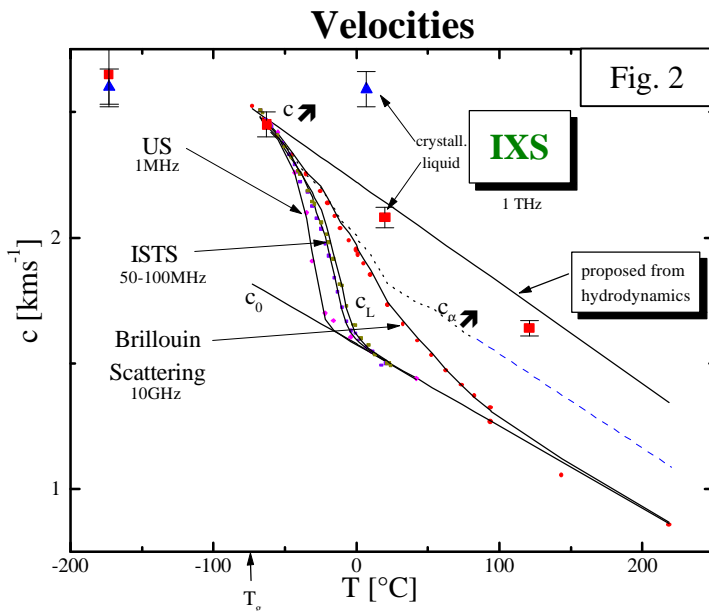
Die Beobachtung der Dynamik des Glasbildungsprozesses erfordert Spektroskopien, die insgesamt einen sehr großen Frequenzbereich umfassen müssen (am besten 1Hz–1THz). Dabei ist kritisch zu prüfen, ob die gewonnenen Spektren molekulare Dynamik wiedergeben (wie z.B. in der NMR, der dielektrischen Relaxation, der depolarisierten Lichtstreuung, der inkohärenten Neutronenstreuung und der hochfrequenten Ramanstreuung) oder ob kollektive Prozesse vorherrschen. Klassisches Beispiel für das letztere ist die Brillouinspektroskopie (BS) von propagierenden Phononen, die mit hoher Präzision durchgeführt werden kann (unser verwendetes Analysegerät ist dafür das Multi-Pass Fabry-Perot, in Zukunft noch verbessert durch eine Tandemanordnung, siehe unten).

LA (Dichtewellen) und TA (Scherwellen) Phononen sind durch ihren Wellenzahlvektor q charakterisiert und breiten sich mit ihrer jeweiligen Schallgeschwindigkeit $c=\omega/q$ aus, wobei ω die beobachtete Frequenz im Brillouinspektrum ist. Der Frequenzbereich, der der Streuung mit sichtbarem Licht zugänglich ist, erstreckt sich von 50MHz bis ca. 50GHz, wobei der niedrige Wert nur durch ISTS (Impulsive Stimulated Thermal Scattering) /10/ zu erreichen ist. Dabei bilden zwei kohärente ps-Laserpulse unter kleinem Keilwinkel ein Interferenzgitter in der Probe. Die absorbierte Energie führt zu einer räumlich periodischen Ausdehnung der Probe. Der dadurch entstehende Druckpuls erzeugt zwei laufende Wellen, die wiederum ein zeitlich oszillierendes Bragg-Gitter bilden, das man nun mit einem weiteren Laser zeitlich verfolgen kann. Die ISTS-Messungen an mTCP wurden von F. W. Deeg und K. Dierksen /10/ (Ludwig-Maximilians-Universität München) durchgeführt. Wir durften die Ergebnisse für unsere Analyse verwenden, wofür wir uns an dieser Stelle noch einmal herzlich bedanken.

In Berlin haben wir die kleinste in der Analyse benutzte Frequenz erreicht, $\approx 2\text{MHz}$ (US). Dazu erwärmen wir eine Region der Probe mit einem CO_2 -Laserpuls und beobachten interferometrisch den sich ablösenden LA-Schallpuls als Funktion von Ort und Zeit.

Diese drei Meßtechniken wurden im ersten Schritt auf mTCP angewendet /SRM98/, einen organischen molekularen Glasbildner, der seine Glasübergangstemperatur bei $T_g = -68^\circ\text{C}$ hat, und spektroskopisch sehr rein zu erhalten ist (Filtration). Der Temperaturbereich erstreckte sich von T_g bis 220°C . Mit US und ISTS wurden nur die LA Phononen vermessen und zwar ihre Schallgeschwindigkeit und ihre Dämpfung. Die TA-Moden sind diesen Techniken nur schwer zugänglich. In der Brillouinstreuung (BS) sieht man zusätzlich auch die TA-Moden und weiterhin noch eine zentrale Linie konstanter, d.h. T-unabhängiger, Intensität, die eindeutig durch die Reorientierungsrelaxation der Moleküle verbreitert wurde. Ihre Linienbreite stimmt sehr gut mit Messungen der NMR /11/ überein.

In Fig. 2 sind die experimentellen LA-Schallgeschwindigkeiten für alle drei Meßarten als Funktion der Temperatur aufgetragen (Symbole). Deutlich ist der Übergang von der adiabatischen zur hochfrequenten Schallgeschwindigkeit zu sehen. Dieser Übergang ist mit einem Maximum in der Dämpfung korreliert, was in Fig. 3 dargestellt ist. Für die TA-Moden ist das Verhalten grundsätzlich anders. Da die Gleichgewichtsschallgeschwindigkeit für Scheranre-



gungen in der flüssigen Phase gleich Null sein muß, beobachten wir nur ein Absinken der beobachteten Geschwindigkeit bei gleichzeitig unbegrenzt ansteigender Dämpfung. Ob sich die TA Mode bei totaler Überdämpfung in eine reine zentrale Lorentzlinie verwandelt, ist experimentell nicht zu verifizieren, da dort immer die stärkere Reorientierungslinie präsent ist.

Die durchgezogenen Kurven in Fig. 2 und 3 sind nun die Ergebnisse von Fits mit einem hydrodynamischen Modell, das uns zwingt, die frequenzabhängige Dämpfungsfunktion (standardmäßig beinhaltet sie nur die strukturelle α -Relaxation, deren Frequenzbreite bei T_g verschwindet) zu erweitern. Es war nicht möglich, gute Anpassungen zu erreichen, wenn man nur die α -Relaxation benutzte und als Module (i) eine stetig mit steigender Temperatur abnehmende hochfrequente Schallgeschwindigkeit c_∞ annahm, und (ii) der adiabatische Grenzwert c_0 durch das Hochtemperaturverhalten aus allen drei Experimente sehr sicher festgelegt war. Speziell die BS Messungen bei höheren Temperaturen machten Schwierigkeiten bei dieser einfachen Interpretation. Erst die Einführung einer zweiten schnellen Relaxation ($\Gamma_\beta \approx 2\pi \cdot 30\text{GHz}$ oder $\tau_\beta \approx 5\text{ps}$, schwach T -abhängig), deren Gewicht mit steigendem T ansteigt, brachte ein befriedigendes Ergebnis. Die theoretische Formulierung wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt C2 (Gabriel/Bosse) vorgenommen.

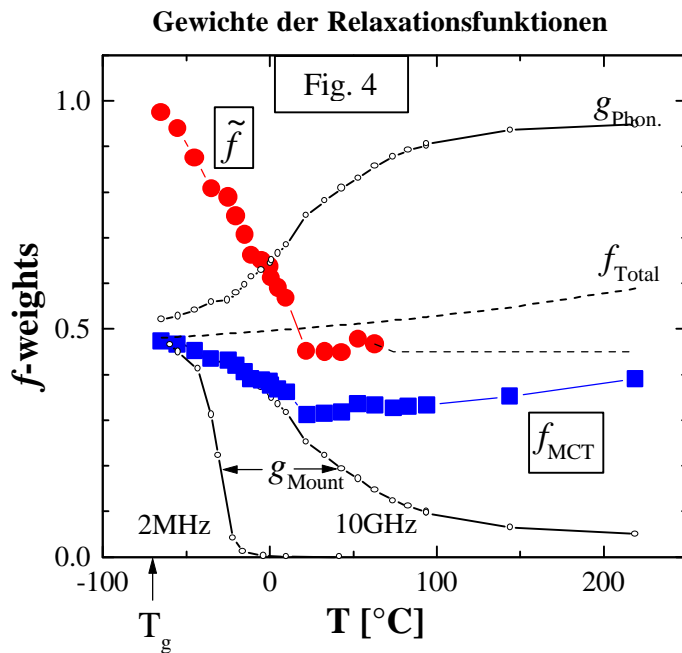


Fig. 4 zeigt das Absinken des Gewichts f (volle Kreise) der strukturellen Relaxation (τ_α) mit steigender Temperatur zugunsten des schnellen Anteils (τ_β). Dieses Szenario wird auch von der Modenkopplungstheorie /4/ vorausgesagt, die speziell für Dichtefluktuationen gemacht ist. Es ist aber unseres Wissens das erste Mal, daß es für wirkliche Dichtefluktuationen (LA-Phononen) in der BS experimentell nachgewiesen wurde.

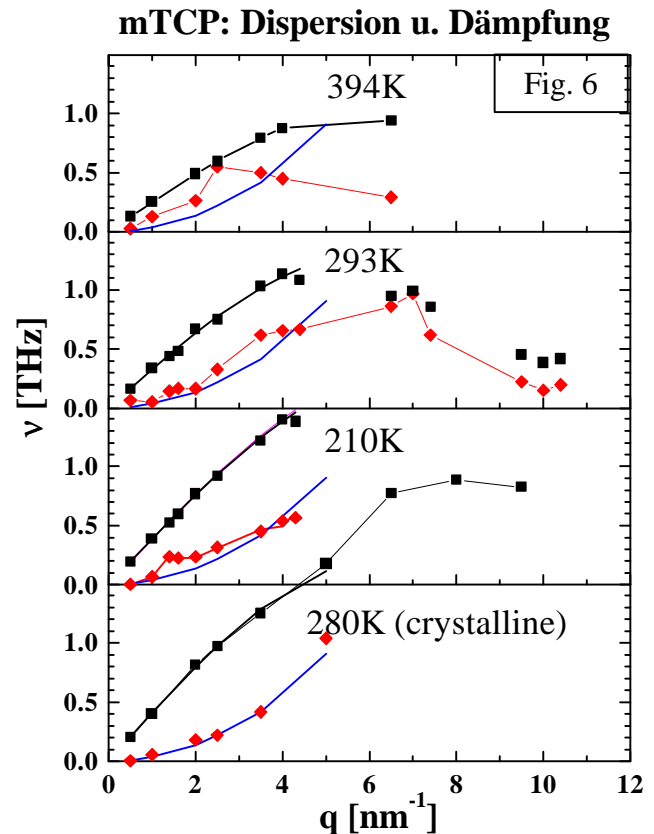
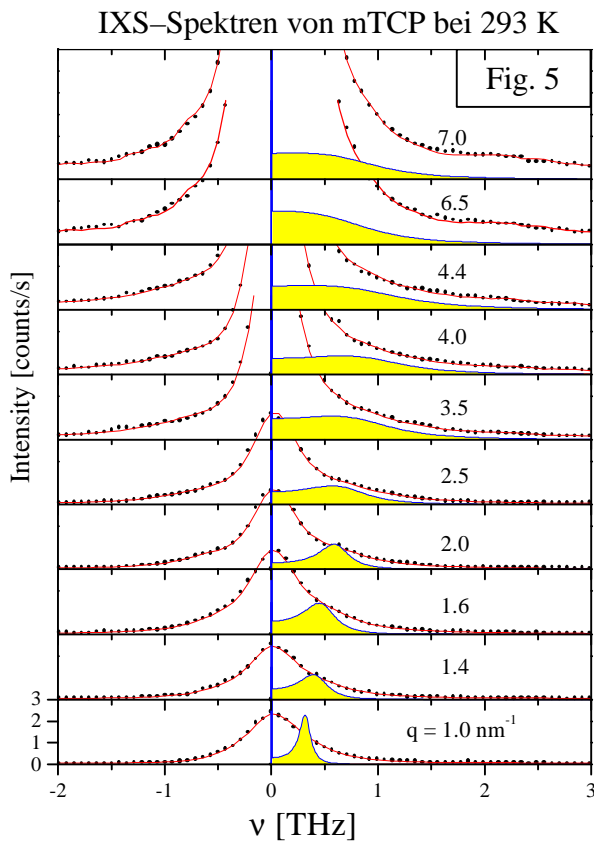
Eine bislang unerklärte Beobachtung ist der Unterschied der Zeitkonstanten der α -Relaxation der Dichte im Vergleich zur Reorientierung. Die Dichte relaxiert zehnmal schneller als die sich drehenden Moleküle. Diese Beobachtung wurde schon öfters gemacht, über ihre Ursache können momentan nur Hypothesen aufgestellt werden / SRM98/.

Ein unangenehmes Problem blieb übrig. Unsere postulierte Grenzggeschwindigkeit c_∞ war ein reines Fitresultat und konnte mit dem vorhandenen Meßapparaturen nicht direkt gemessen werden. Eine Meßfrequenz von $>100\text{GHz}$ ist mit sichtbarem Licht nicht realisierbar.

Energieaufgelöste Röntgenstreuung (IXS) an mTCP, der THz-Bereich :

Seit 1996 ist an der ESRF in Grenoble die Beamline ID16 in Betrieb. Dort wird harte Synchrotronstrahlung ($\sim 22\text{keV}$) mit Hilfe eines temperaturgesteuerten idealen Si-Einkristalls in (11,11,11)-Rückstreuungordnung monochromatisiert und steht als Primärstrahlung für Streuexperimente zur Verfügung. Die Energieanalyse der gestreuten Strahlung erfolgt ebenso mit Hilfe von idealen Si-Einkristallen, so daß momentan eine Gesamtenergieauflösung von $1.5\text{ meV} = 360\text{ GHz}$ realisiert ist. Hier kann man also Phononen im THz-Bereich messen.

Das ist deutlich größer als die benötigte Frequenz von $\geq 100\text{GHz}$ (eventuell zu groß). Der verfügbare q -Bereich mit dieser Art von Röntgenstrahlung und der momentanen Auslegung der Apparatur geht von 1nm^{-1} bis 25nm^{-1} . Damit kann man innerhalb der ersten Brillouinzone messen aber auch bis weit hinter die primären Strukturmaxima, die oft zwischen 10 und 20nm^{-1} zu finden sind.



An einer ersten Serie von Messungen (Glyzerin) war einer von uns (M. Soltwisch) als Mitarbeiter beteiligt /MRS96, MMR98a, MMR 98/. Dies ergab sich aus einer engen Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. G. Ruocco von der Universität L'Aquila in Italien, die maßgeblich an der Entwicklung dieses Systems beteiligt war.

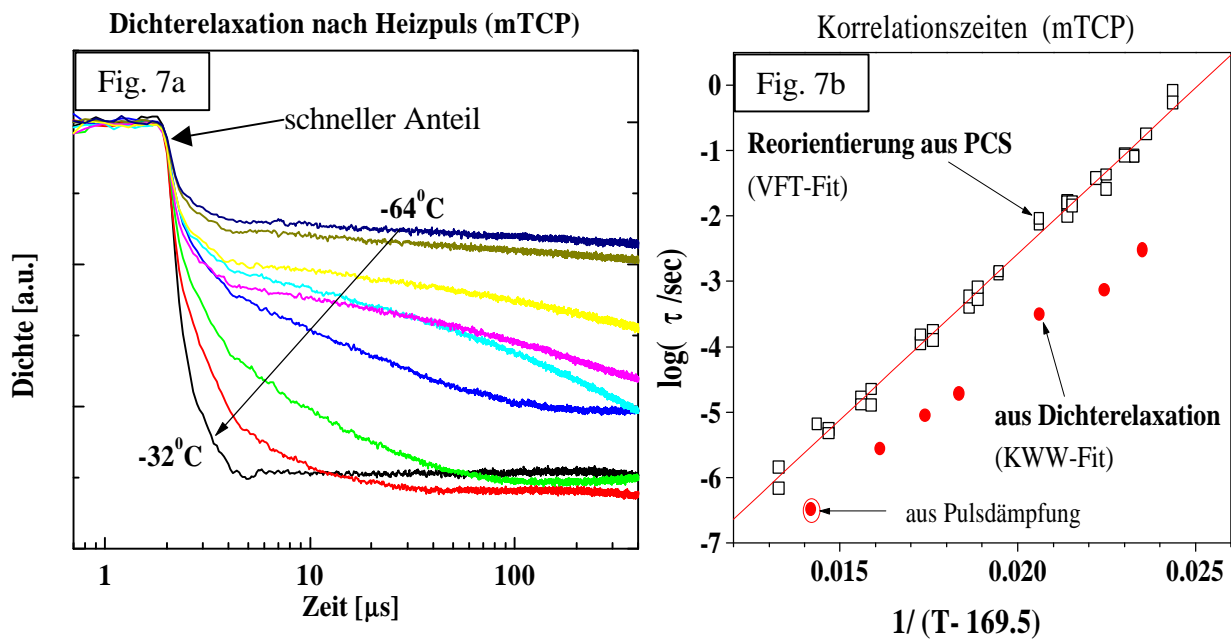
Für die Messungen an mTCP wurde ein eigener Antrag gestellt, der für April 1998 bewilligt wurde. In Fig. 2 sind die Geschwindigkeiten aufgetragen, die sich aus Fits an die

Meßspektren ergaben. Die Spektren und die Fitfunktionen sind in Fig. 5 für eine Temperatur dargestellt. Man sieht unmittelbar, daß wegen der „schlechten“ Auflösung präzise Aussagen noch stark modellabhängig sind. Das hier benutzte Modell war die Summe aus einer Deltafunktion für die zentrale Linie plus dem Spektrum eines gedämpften harmonischen Oszillators (DHO) für den Phononenzweig. In Fig. 6 sind die so gefundenen Dispersionsrelationen $\Omega(q)=2\pi v(q)$ (Quadrate) und die zugehörigen Linienbreiten (Rhomben) für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Als stabiles Resultat können die Grenzschallgeschwindigkeiten ($q=0$ Extrapolation) gelten (Fig. 2). Sie bestätigen unsere Vermutung aus der Lichtstreuung über die sehr hohe Grenzschallgeschwindigkeit. Erstaunlich ist die starke Dämpfung, die wir in einer kristallisierten Pulverprobe fanden (unterstes Bild in Fig. 6 und zum Vergleich auch in die oberen Bilder als Linie eingetragen).

Die gefundenen effektiven Dämpfungen sind nicht aus den hydrodynamischen Fits abzuleiten. Dort ergibt sich bei Extrapolation zu großen q eine sehr kleine Breite. Eine natürliche Erklärung wäre, daß bei diesen q -Werten die molekulare Unordnung schon eine Verteilung von Kraftkonstanten wirksam werden läßt, die wiederum zu einer immer stärkeren Streuung der propagierenden Phononen führt. Ob damit eine Lokalisierung verbunden ist, ist momentan eine heiß geführte Debatte. Wir haben deshalb eine Kooperation mit den Theoretikern W. Schirmacher (TU-München) und G. Diezemann (Uni-Mainz) aufgenommen /2/, um Modellfunktionen zu erhalten, die direkt Phononenspektren darstellen, wenn eine Unordnung der Kraftkonstanten vorliegt. Erste Resultate dieser Theorie sind : (i) Die Unordnung erzeugt einen Bosonenpeak weit unterhalb der Debyefrequenz; (ii) die Phononenzustände sind eher propagierend als lokalisiert. Hier ist also viel interessante Arbeit für die Zukunft zu erwarten.

Das Zeitverhalten der Ausdehnung nach Erwärmung (mTCP, Balschun) :

Bei den Ultraschallmessungen (US) nach gepulster Anregung ist nicht nur der laufende Puls von Interesse. Das erwärmte Gebiet selber verdient Beachtung. Fig. 7a zeigt das Zeitverhalten der absinkenden Dichte von mTCP bei verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen. Je tiefer die Temperatur wird, um so länger dauert es, bis die deponierte Energie sich auf alle Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt hat. Im Glas dann ist der ganze Bereich der strukturellen Freiheitsgrade (α -Relaxation) verschlossen. Daß dem so ist, läßt sich aus den Zeitkonstanten schließen. Diese sind in Fig. 7b aufgetragen (unterer Satz). Sie sind ziemlich genau eine Größenordnung kürzer als die Reorientierungszeiten (oberer Satz). Das ist genau das Verhalten, das sich aus allen hydrodynamischen Messungen (s. oben BS) auch ergab. Man kann also

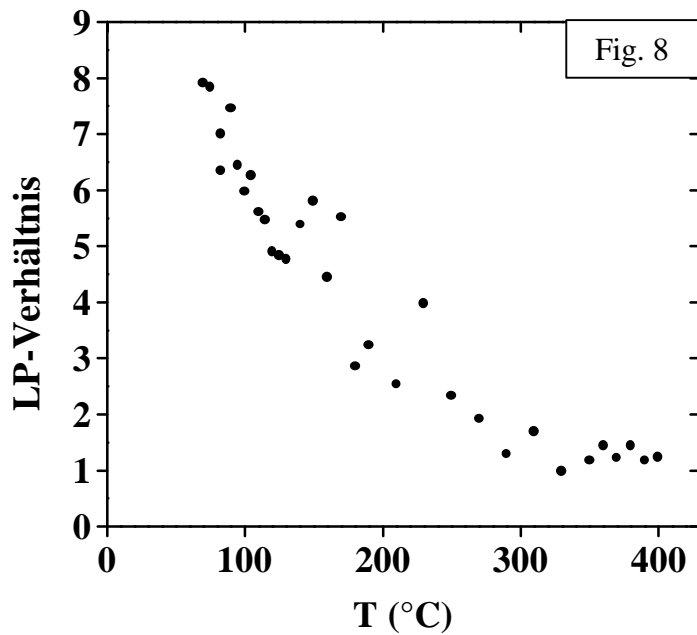


durch die Beobachtung der Ausdehnung sehr gut die Dichterelaxation bis zu sehr langen Zeiten (also sehr niedrigen Frequenzen) verfolgen. Das Zeitlimit wird einerseits durch die thermische Diffusion gesetzt, aber auch durch die Langzeitstabilität des Interferometers.

Sehr gut sichtbar in Fig. 7a ist der immer existierende schnelle Anteil der Ausdehnung. Ausdehnung nach Erwärmung ist ja ein Relaxationsprozeß und wir arbeiten daran, die relativen Anteile beider Prozesse mit den oben gefundenen Anteilen in der Dämpfungsfunktion zu korrelieren.

Thermodynamische Grenzwerte und Brillouinstreuung (CKN, Brinker)

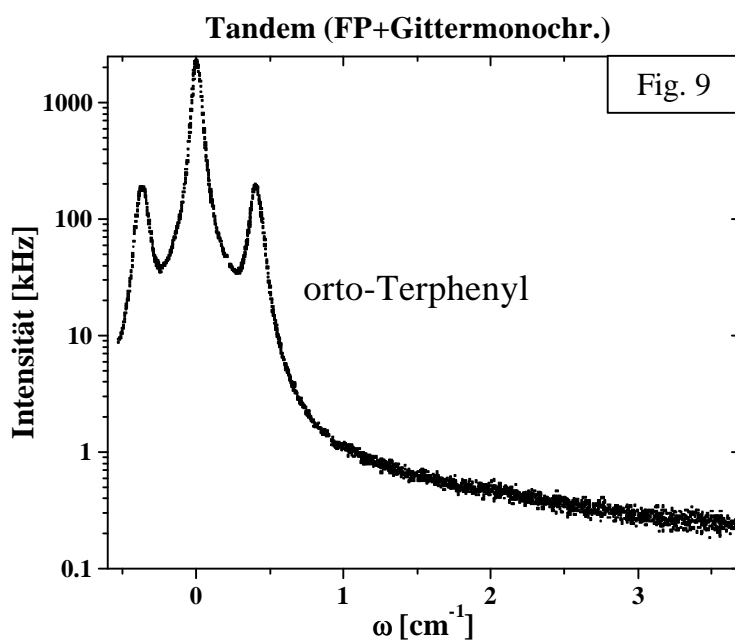
Das Dichtefluktuationsspektrum in der Brillouinstreuung wird durch thermodynamische Gleichgewichtswerte bestimmt. So ist z.B. das Landau–Placzek Verhältnis (Quotient aus zentraler Linienintensität und Intensität der Phononenlinien) durch die spezifischen Wärmen bestimmt ($C_p/C_V - 1$). Diese Zahl ist meist deutlich kleiner als eins. Experimentell aber findet man Zahlen, die ohne weiteres größer als 100 sind. Meistens rührt das von Verschmutzungen der Proben her, so daß die zentrale Linie als Informationsträger ausfällt. Deshalb haben wir uns bemüht herauszufinden, ob es eine untere Grenze für die zentrale Linienintensität gibt, die dann wirklich etwas über sich bildende Heterogenitäten beim Glasbildungsprozeß aussagt (Diplomarbeit Brinker). Das ist momentan eine der interessantesten Fragestellungen in der Glasforschung. Modellsystem war bei uns der bekannte fragile, ionische Glasbildner $\text{Ca}_2\text{K}_3(\text{NO}_3)_7$ (CKN, $T_g = 60^\circ\text{C}$). Aufwendige Reinigungsprozeduren führten dann zu einem LP–Verhältnis, wie es in Fig. 8 dargestellt ist. Es ist bei hohen Temperaturen annähernd eins und steigt zum Glaspunkt auf acht an. Man beobachtet also eine heterogene Struktur. Ver-



gleiche mit anderen, z.B. organischen Glasbildnern (keine Konzentrationsfluktuationen) werden folgen. Damit bekommt man ein weiteres spektroskopisches Werkzeug in die Hand, um z.B. Aussagen über sich bildende Clusterstrukturen machen zu können.

Das Tandem Fabry-Perot/Gittermonochromator (Wehr)

Um kontinuierliche Lichtstreuungsspektren von <1GHz bis mehrere THz zu erhalten, erweitern wir das Fabry-Perot (FP) zu einem Tandemsystem. Intensitätsverläufe in Glasbildnern müssen über viele Größenordnungen quantitativ verfolgt werden können, um einigermaßen sicher die verschiedenen spektralen Anteile (z.B. Reorientierungslinie, Bosonenpeak, Phononenlinien mit Mountainintensität, optische Moden usw.) auseinanderhalten zu können, aber wichtiger noch, ihre relativen Intensitäten zu erhalten. Der Gittermonochromator wirkt als breitbandiges Filter für das höchstauflösende FP (Filterbreite 0.5FSR) und wird in größeren Schritten (0.1cm^{-1}) bewegt. Das FP vermisst dann einen kleinen Teil des Filterbereichs. Ist keine schmalbandige Struktur mehr im Spektrum, wird das FP aus dem Strahlengang genommen und der Gittermonochromator mißt mit seiner Auflösung einen Überlappbereich mit dem FP und dann den gesamten Rest des Spektrums. Damit hat man den Vorteil, nicht an zwei Meßplätzen messen zu



diges Filter für das höchstauflösende FP (Filterbreite 0.5FSR) und wird in größeren Schritten (0.1cm^{-1}) bewegt. Das FP vermisst dann einen kleinen Teil des Filterbereichs. Ist keine schmalbandige Struktur mehr im Spektrum, wird das FP aus dem Strahlengang genommen und der Gittermonochromator mißt mit seiner Auflösung einen Überlappbereich mit dem FP und dann den gesamten Rest des Spektrums. Damit hat man den Vorteil, nicht an zwei Meßplätzen messen zu

Rest des Spektrums. Damit hat man den Vorteil, nicht an zwei Meßplätzen messen zu

müssen, wie es mit dem Sandercock–Tandem + Monochromator nötig ist. Man muß nur noch hochpräzise Untergrundkorrekturen vornehmen, um dann beide Spektren aufeinander zu skalieren. Ein erstes Beispiel zeigt Fig. 9 (ortho–Terphenyl, nur der FP–Teil).

Literatur

- 1 E. Duval, A. Boukenter und B. Champagnon, Phys. Rev. Lett. 56, 2052 (1986)
- 2 W. Schirmacher, G. Diezemann und C. Ganther, Phys. Rev. Lett. 81, 136 (1998)
- 3 J. Schroeder, J. Non-Cryst. Solids 40, 549 (1980)
- 4 U. Bengtzelius, W. Goetze and A. Sjoelander, J. Phys. C 17, 5915 (1984); W. Goetze and L. Sjoegren, Rep. Progr. Phys. 55, 241 (1992)
- 5 M. Krüger, A. Kisliuk, A. Sokolov, M. Soltwisch and D. Quitmann, J. Physics Cond. Matter 5, B127–B136 (1993)
- 6 W. Schirmacher und M. Wagner, Solid State Commun. 86, 597 (1993)
- 7 J. von Neumann und E. Wigner, Phys. Zeitschr. 30, 467 (1929)
- 8 A.P. Sokolov, A. Kudlik, A. Kisliuk, E. Rössler and D. Quitmann J. Non Cryst. Sol 172–174, 138–153 (1994)
- 9 U. Buchenau und R. Zorn, Europhys. Lett. 18, 523 (1992)
- 10 K. Dierksen, Dissertation, München, 1997
- 11 E. Roessler, A.P. Sokolov, P. Eiermann and U. Warschewske, Physica A 201, 237 (1993); E. Roessler and P. Eiermann, J. Chem. Phys. 100, 5237 (1994)

Material zum Teilprojekt

Publikationen

1995

- ABS95 G. Arachovitis, B. Balschun, M. Soltwisch, and D. Quitmann
Ultrasonic sound pulses in a glassforming salt melt near T_g. A time and space resolved study using interferometry
J. Chem. Phys. 103 (1995) 9574–9579
- KLS95 A. Kisliuk, S. Loheider, A.P. Sokolov, M. Soltwisch, D. Quitmann, E. Shasha and A. Voronel
Relaxation and shear viscosity in mixed ionic melts
Phys. Rev. B52 (1995) 13083
- MKL95 S. Mamedov, A. Kisliuk, S. Loheider and D. Quitmann
A New Scanning Beam Technique for Raman Scattering
Appl. Spectr. 49 (1995) 1199–1200
- NDK95 V.N. Novikov, E. Duval, A. Kisliuk, and A.P. Sokolov:
A model of low-frequency Raman scattering in glasses: Comparison of Brillouin and Raman data
J. Chem. Phys. 102, (1995) 4691–4698
- SHQ95 A.P. Sokolov, J. Hurst and D. Quitmann
Dynamics of supercooled water: Mode-coupling-theory approach
Phys. Rev., B51 (1995) 12865–12868 (rapid comm.)

- SSK95 M. Soltwisch, A. Spiroski, A. Kisliuk, A.P. Sokolov, E. Rössler and D. Quitmann
The liquid–glass–transformation as seen in mTCP by depolarized light scattering
Philosophical Magazine, B71 (1995) 683–691

1996

- DIB96 M. Dürrwächter, G. Indlekofer, H.G. Boyen, P. Oelhafen and D. Quitmann
Angular momentum of conduction electron states
J. Non Cryst. Sol. 205–207, (1996) 322
- JJC96 R. Jullien, P. Jund, D. Caprion, and D. Quitmann
Computer investigation of long–range correlations and local order in random packings of spheres
Phys. Rev. E 54 (1996) 6035
- MaK96 S. Mamedov and A. Kisliuk
Calculation of etching profile in the photolithographic process in As₂S₃ films
J. Vacuum Science and Technology, B14 (1996) 1864
- MRS96 C. Mascioveccio, G. Ruocco, F. Sette, M. Krisch, R. Verbeni, U. Bergmann and M. Soltwisch
Observation of large momentum phononlike modes in glasses
Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3356
- PLS96 I. Petscherizin, S. Loheider, M. Soltwisch and D. Quitmann
Structure and dynamics in the glass« liquid transformation Non–equilibrium phenomena in supercooled fluids
Eds. M. Giordano et al., World Scientific, Singapore, 1996, p. 315–316
- QSR96 D. Quitmann, M. Soltwisch and G. Ruocco
On the connection between low frequency vibrational and relaxational motion in glasses
J. Non Cryst. Sol. 203 (1996) 12–18
- TTL96 A. Tverjanovich, Yu. S. Tverjanovich and S. Loheider
Raman spectra of gallium sulfide based glasses
J. of Non–Crystalline Solids 208 (1996), pp. 49–55
- VVS96 A. Voronel, E. Veliyulin, E. Shasha, A. Kisliuk, and D. Quitmann
Crossover between the regular and glassforming dynamic behaviour of ionic melts
Europhys. Conf. Abs. 20B (1996) p. 10–25

1997

- QSP97 D. Quitmann, M. Soltwisch, and I. Petscherizin
Low energy motions and the liquid – glass transformation
Progr. Theor. Phys. suppl. 126 (1997) 61
- SCK97 A.P. Sokolov, R. Calemczuk, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval
Low temperature anomalies in strong and fragile glass formers
Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 2405

1998

- GBP98 V.V. Golubkov, V.N. Bogdanov, A.Ya. Pakhnin, V.A. Solovyev, E.V. Zhivaeva, V.O. Kabanov, O.V. Yanush, S.V. Nemilov, A. Kisliuk, M. Soltwisch und D. Quitmann,
Microinhomogeneities of glasses of the system PbO – SiO₂
J. Chem. Phys. (accepted)

- MBB98 S. Mamedov, A. Bolotov, L. Brinker, A. Kisliuk and M. Soltwisch
Medium-range order in As₂S₃-CuI glasses
J. Non-Cryst. Solids 224 (1) (1998), pp. 89–91.
- MBB98a S. Mamedov, A. Bolotov, L. Brinker, A. Kisliuk, M. Soltwisch, M. Vlcek and A. Sklenar
X-ray small angle and Raman scattering from glasses in the As₂S₃-System
Phys. Rev. B 58, 8155 (1998)
- MKQ98 S.Mamedov, A.Kisliuk and D.Quitmann
Effect of preparation conditions on the low frequency Raman spectrum of glassy As₂S₃
J. of Material Science 33 (1998), 1, p.41–44.
- MMR98 C. Masciovecchio, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette and M. Soltwisch
Study of longitudinal dynamics of glass-forming systems in the mesoscopic energy-momentum region
Phil. Mag. B 77(2) (1998) pp. 533–545
- MMR98a C. Masciovecchio, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, A. Consulo, M. Kirsch, A. Mernet, M. Soltwisch and R. Verbeni
High frequency dynamics of glassforming liquids at the glass transition
Phys. Rev. Lett. 80 (3) (1998), pp. 544–547
- QuP98 D. Quitmann and J. Pelous
Low energy motions in amorphous solids
to be submitted
- QuS98 D. Quitmann and M. Soltwisch
Disorder and picosecond dynamics: the glass-liquid transformation
J. Non-Cryst. Solids 235–237 (1998), pp. 237–243
- QuS98 D. Quitmann and M. Soltwisch
Intermediate range order and the liquid-glass transformation
Phil. Mag. B 77(2) (1998) pp. 287–296
- SMR98 M. Soltwisch, G. Monaco, G. Ruocco and D. Quitmann
*The fast **b**-process in mTCP and its possible connection with the Boson peak – a light scattering analysis*