

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG



Jens Schindele

---

Dielektrische Polarisationsfluktuationen von  
organischen Glasbildnern

Diplomarbeit

Mai 2009

KIRCHHOFF-INSTITUT FÜR PHYSIK

---



Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

DIPLOMARBEIT  
im Studiengang Physik

vorgelegt von  
**Jens Schindele**  
aus Leimen

2009



Dielektrische Polarisationsfluktuationen von  
organischen Glasbildnern

—

Messungen an Glycerin und  
Tripropylenglycol

Die Diplomarbeit wurde ausgeführt von Jens Schindele am  
Kirchhoff-Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
**Herrn Prof. Dr. C. Enss**



In dieser Arbeit werden dielektrische Polarisationsfluktuationen der organischen Glasbildner Glycerin und Tripropylenglycol untersucht. Die Polarisationsfluktuationen werden als Spannungsrauschen zwischen den Platten eines Probenkondensators gemessen. Die spektralen Leistungsdichten und Autokorrelationsfunktionen der gemessenen Rauschsignale werden analysiert. Darüber hinaus werden auch 4-Punkt-Korrelationsfunktionen und zweite Spektren berechnet. Diese könnten höhere Korrelationen in dem Polarisationsrauschen aufdecken. In der flüssigen Phase wurde allerdings keine Abweichung von einem gaußschen Verhalten beobachtet. Die spektralen Leistungsdichten werden mit Vorhersagen verglichen, die auf dem Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) und Messungen der dielektrischen Funktion beruhen. In der flüssigen Phase gilt das FDT, was in dem Frequenzbereich zwischen 0,3 Hz und einigen kHz mit großer experimenteller Genauigkeit gezeigt wird. Polarisationsfluktuationen und dielektrische Funktion wurden auch in dem Regime des physikalischen Alterns bestimmt. Die Messungen wurden an Glycerin bei 179 K für Wartezeiten zwischen 10 Minuten und 8 Stunden durchgeführt und decken einen dynamischen Bereich bis 200 Hz ab. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit werden keine Hinweise auf eine Verletzung des FDT in dieser Nichtgleichgewichtssituation gefunden.

## Dielectric polarization fluctuations of organic glass formers

In this thesis, dielectric polarization fluctuations of the organic glass formers glycerol and tripropyleneglycol are investigated. Those fluctuations are measured via voltage fluctuations in a capacitance cell filled with sample material. Power spectral densities and autocorrelation functions, as well as 4-point correlation functions and second spectra are calculated from the measured voltage noise signal. The two latter quantities could reveal higher correlations in the fluctuations. However, in the liquid phase no deviation from a Gaussian behavior is observed. The power spectral densities are compared with predictions based on the fluctuation-dissipation theorem (FDT) and measurements of the dielectric response. In the liquid phase the FDT holds, which is shown experimentally with high accuracy for frequencies ranging from 0.3 Hz to a few kHz. Fluctuations and response were also measured in the aging regime of glycerol at 179 K for frequencies up to 200 Hz and waiting times between 10 minutes and 8 hours. The comparison of both quantities does not indicate a violation of the FDT in this non-equilibrium situation within the experimental accuracy.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Der Glasübergang . . . . .	3
2.2	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	4
2.2.1	Experimentelle Realisierung . . . . .	5
2.2.2	Dielektrische Spektren am Glasübergang . . . . .	6
2.3	Mathematische Beschreibung von Rauschen . . . . .	9
2.4	Die Physik des Rauschens . . . . .	11
2.4.1	Brownsche Bewegung und Langevin-Gleichung . . . . .	12
2.4.2	Spannungsfuktuationen einer $RC$ -Parallelschaltung . . . . .	15
2.4.3	Die Nyquist-Formel . . . . .	17
2.4.4	Verallgemeinerung des Fluktuations-Dissipations-Theorems . . . . .	20
2.4.5	Alterungsdynamik in strukturellen Gläsern . . . . .	21
2.4.6	Rauschmessungen an strukturellen Gläsern . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>27</b>
3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	27
3.2	Probenkondensator und Kabel . . . . .	28
3.3	Ausleseelektronik . . . . .	29
3.3.1	Elektrometerverstärker als Impedanzwandler . . . . .	29
3.3.2	Aufladen der Eingänge bei hochohmiger Belastung . . . . .	30

3.3.3	Auswahl eines Operationsverstärkers . . . . .	31
3.3.4	Eigenrauschen von Operationsverstärkern . . . . .	33
3.3.5	Experimentelle Artefakte durch <i>Popcorn Noise</i> . . . . .	34
3.3.6	Nachverstärker und A/D-Karte . . . . .	37
3.4	Signalanalyse . . . . .	37
3.4.1	Einfache Spektrumsanalyse . . . . .	37
3.4.2	Korrelationsspektren . . . . .	39
3.4.3	Korrelationsfunktionen . . . . .	41
3.4.4	Zweite Spektren . . . . .	42
3.5	Drei-Elektroden-Kondensator . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1	Dielektrischer Verlust vs. Spannungsrauschen . . . . .	45
4.2	Frequenzdomäne vs. Zeitdomäne . . . . .	49
4.3	Höhere Korrelationen . . . . .	52
4.4	Räumliche Korrelationen . . . . .	54
4.5	Alterungsdynamik . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>63</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>67</b>

# 1. Einleitung

Die uns umgebende Materie besteht aus Atomen oder Molekülen. Deren Dynamik wird durch Differentialgleichungen beschrieben, die es uns prinzipiell erlauben, ihr zukünftiges Verhalten vorherzusagen. Die Materie ist jedoch aus einer solchen Vielzahl von Atomen und Molekülen aufgebaut, dass an eine Lösung dieser Differentialgleichungen nicht zu denken ist. Stattdessen geht man zu einer statistischen Beschreibung über. Die zentrale Annahme, durch die eine statistische Beschreibung ermöglicht wird, ist das thermodynamische Gleichgewicht. Ist diese Annahme erfüllt, müssen wir uns nicht um die zeitliche Entwicklung der einzelnen Moleküle kümmern. Wir gehen davon aus, dass alle Zustände des Gesamtsystems gleich wahrscheinlich sind, und mitteln über jeden dieser Zustände. Dieses Vorgehen erlaubt die Definition thermodynamischer Größen – wie etwa Temperatur, Druck oder Viskosität – durch die zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse. Diese Größen, die im direkten Zusammenhang mit unserer Erfahrungswelt stehen, sind keine Eigenschaften einzelner Moleküle; sie kommen erst durch das Zusammenspiel sehr vieler Moleküle zustande.

Vom makroskopischen Standpunkt aus ist ein System im Gleichgewicht, wenn seine physikalischen Eigenschaften zeitlich konstant sind. Auf mikroskopischer Ebene kann von einem Gleichgewicht oder einer zeitlichen Konstanz jedoch keine Rede sein – dort herrscht eine permanente Unruhe. Das Rauschen, das wir hören, wenn wir eine Stereoanlage laut aufdrehen, ist ein unmittelbarer Zeuge dieser Unruhe. Es wird von den thermischen Bewegungen der Ladungsträger verursacht, die das Tonsignal übertragen. Die theoretische Auseinandersetzung mit diesem Phänomen [1, 2] hat zu einer überraschenden Erkenntnis geführt: Die statistischen Eigenschaften von Gleichgewichtsfuktuationen erlauben es, die Antwort eines Systems auf eine äußere Störung vorauszusagen. Sowohl die Fluktuationen als auch die Systemantwort hängen von den Details der Moleküldynamik ab. Ihre Beschreibung geht somit über den Rahmen der Thermodynamik hinaus. Umgekehrt können durch eine experimentelle Bestimmung solcher Größen Rückschlüsse auf die zugrundeliegende Moleküldynamik gezogen werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Messung von Polarisationsfluktuationen an den organischen Glasbildnern Glycerin und Tripropylenglycol. Die Proben befinden sich dabei in einem Kondensator. Die Polarisationsfluktuationen werden als Spannungsrauschen zwischen den Kondensatorplatten abgegriffen. Die physikalischen Vorgänge beim Übergang von einer unterkühlten Flüssigkeit in ein Glas führen dabei zu besonderen experimentellen Herausforderungen. Gleichzeitig stellen sie aber auch eine besonders reizvolle Anwendung dar.

In der flüssigen Phase befindet sich die Probe im Gleichgewicht. In diesem Fall ist das Spannungsrauschen über das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) mit der dielektrischen Funktion<sup>1</sup> und der Temperatur der Probe verknüpft. Kühlen wir die Flüssigkeit ab, nähern wir uns ihrem Glasübergang. Der damit verbundene starke Anstieg des Probenwiderstandes führt zu experimentellen Schwierigkeiten. Diese haben bislang eine Messung der Polarisationsfluktuationen unterhalb des Glasübergangs verhindert. Doch gerade der experimentell schwer zugängliche Übergangsbereich, in dem eine Flüssigkeit zu einem Glas erstarrt, ist von besonderem Interesse. In diesem Bereich fällt die Probe aus dem thermodynamischen Gleichgewicht – die Grundannahme, die eine Anwendung der statistischen Mechanik rechtfertigt, bricht damit weg. Bis zum heutigen Tag ist nicht klar, wie die physikalischen Eigenschaften solcher Systeme um ihre Mittelwerte fluktuieren. Cugliandolo *et al.* schlagen in ihrer vielbeachteten Arbeit [3] vor, solche Fluktuationen über eine effektive Temperatur mit der entsprechenden Antwortfunktion in Beziehung zu setzen. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die effektive Temperatur und ihre zeitliche Entwicklung in glasigem Glycerin zu bestimmen.

Bereits oberhalb des Glasübergangs bietet die Moleküldynamik in unterkühlten Flüssigkeiten eine Reihe interessanter Fragestellungen. Ihnen wird in dieser Arbeit ebenfalls nachgegangen. Mit einer speziellen NMR-Technik gelang es Böhmer *et al.* [4, 5], eine Kopplung zwischen der strukturellen Relaxation und den sehr viel schnelleren sekundären Relaxationsprozessen nachzuweisen. Solch eine Kopplung verschiedener dynamischer Vorgänge könnte sich durch höhere Korrelationen in dem Polarisationsrauschen der Probe zeigen. Bei der statistischen Auswertung der Fluktuationen werden deshalb auch 4-Punkt-Korrelationsfunktionen und zweite Spektren berechnet. In einem speziellen Kondensator mit drei Elektroden werden darüber hinaus auch räumliche Korrelationen untersucht.

Das zweite Kapitel gibt eine sehr kurze Einführung in die Themengebiete Glasübergang und dielektrische Spektroskopie. Etwas ausführlicher werden mathematische und physikalische Grundlagen des Rauschens besprochen. Dabei wird auch auf einige experimentelle Veröffentlichungen eingegangen. Kapitel drei befasst sich mit den experimentellen Methoden und Schwierigkeiten. In Kapitel vier werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Kapitel fünf fasst die Ergebnisse noch einmal kurz zusammen und gibt einen Ausblick.

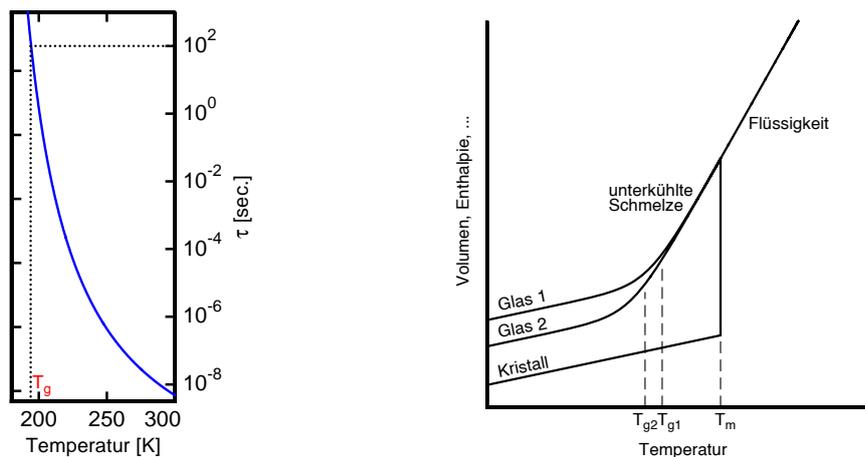
---

<sup>1</sup>Die dielektrische Funktion beschreibt die Polarisationsantwort der Probe auf eine Störung durch ein äußeres elektrisches Feld.

## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.1 Der Glasübergang

Erhitzt man einen kristallinen Festkörper bis er schmilzt und in den flüssigen Aggregatzustand übergeht, so kann man sich die Vorgänge auf mikroskopischer Ebene etwas vereinfacht folgendermaßen vorstellen: Die zugeführte Energie verteilt sich auf die einzelnen Moleküle. Diese schwingen im Mittel schneller um ihre Gleichgewichtslage, die Temperatur des Kristalls steigt. Beim Erreichen der Schmelztemperatur  $T_m$  steht einigen Molekülen genügend Energie zur Verfügung, um die Bindung mit ihren Nachbarn aufzubrechen. Führt man dem Kristall nun weiterhin Wärmeenergie zu, bleibt seine Temperatur dennoch konstant. Die zusätzliche Energie wird verwandt, um das Kristallgitter aufzubrechen. Der gleiche Vorgang wird in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen, wenn eine Flüssigkeit zu einem Kristall erstarrt.



**Abb. 2.1:** (links) Anstieg der Relaxationszeit am Beispiel von Tripropylenglycol. Gezeigt ist die Vogel-Fulcher-Gleichung (2.1) mit parametern aus [6]. (rechts) Typisches Verhalten von Volumen und Enthalpie beim Erstarren einer Flüssigkeit. Je nach Kühlrate tritt bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_{g1}$  bzw.  $T_{g2}$  eine Änderung der Steigung auf.

Dieser physikalisch gut verstandene Phasenübergang erster Ordnung kann allerdings vermieden werden. Kühlt man eine Flüssigkeit hinreichend rasch ab, haben die Moleküle keine Zeit, um ein Kristallgitter zu bilden. Es entsteht eine unterkühlte Schmelze. Obwohl man sich bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur befindet, sind Struktur und thermodynamische Eigenschaften, wie beispielsweise der Ausdehnungskoeffizient (die Steigung der in Abb. 2.1 rechts gezeigten Kurve), wei-

terhin die einer Flüssigkeit.

Mit sinkender Temperatur steigt die Viskosität  $\eta$  der unterkühlten Schmelze dramatisch an. Damit einhergehend steigt auch die Relaxationszeit  $\tau$ , die eine charakteristische Zeitskala für die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle darstellt. Für viele Glasbildner wird die Temperaturabhängigkeit beider Größen gut durch das phänomenologische Vogel-Fulcher-Tamann-Gesetz beschrieben:

$$\eta(T) \propto \tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_{VF}}\right) \quad (2.1)$$

Diese Gleichung ist in Abbildung 2.1 links aufgetragen. Als Parameter wurden die Literaturwerte von Tripropylenglycol verwendet [6]. Während die Temperatur nur um 1/3 verringert wird, steigt die Relaxationszeit um 10 Größenordnungen!

Eine Möglichkeit den Glasübergang zu definieren ist es, sich auf einen bestimmten Wert für  $\eta$  oder  $\tau$  zu einigen, ab dem man nicht mehr von einer unterkühlten Flüssigkeit, sondern von einem amorphen Festkörper spricht. Für diese Arbeit wird die Glasübergangstemperatur  $T_g$  als diejenige Temperatur definiert, bei welcher die dielektrisch gemessene Relaxationszeit (siehe Abschnitt 2.2.2) 100 Sekunden beträgt. Diese Definition ist überaus praktisch, aber auch willkürlich.

Eine physikalisch begründete Definition ist in Abbildung 2.1 rechts veranschaulicht. Dort ist der Glasübergang als derjenige Punkt eingezeichnet, bei dem das Volumen beginnt, von seinem Gleichgewichtswert im flüssigen Zustand abzuweichen. Dieser Gleichgewichtswert ergibt sich durch eine Extrapolation des linearen Bereichs bei höheren Temperaturen. Da sich die Abweichung vom Gleichgewichtsverhalten sehr schön durch eine Messung der spezifischen Wärme beobachtet lässt, spricht man vom kalorischen Glasübergang. Der kalorische Glasübergang findet statt, wenn die Relaxationszeiten so groß werden, dass den Molekülen keine Zeit mehr bleibt, um in ihre Gleichgewichtslage zu finden. Die Zeit, welche den Molekülen zur Reorientierung bleibt, hängt allerdings von der Kühlrate ab, mit der die Kurve in Abbildung 2.1 rechts durchlaufen wird. Eine schnellere Kühlrate führt dazu, dass die Flüssigkeit bei höheren Temperaturen aus dem Gleichgewicht fällt. Im Gegensatz zur dynamischen Glasübergangstemperatur, die wir durch die Beziehung  $\tau(T_g) = 100\text{s}$  definierten, ist die kalorische Glasübergangstemperatur keine Materialkonstante. Bei typischen Laborkühlraten der Größenordnung K/min stimmen die beiden Definitionen jedoch bis auf wenige Kelvin überein.

## 2.2 Dielektrische Spektroskopie

Neben NMR-Spektroskopie und dynamischer Licht- und Neutronenstreuung ist die dielektrische Spektroskopie eine der Standardmethoden, um die Moleküldynamik

von Glasbildnern zu untersuchen [7]. Voraussetzung ist, dass die Probenmoleküle ein permanentes elektrisches Dipolmoment tragen. Stört man die Probe, indem man ein elektrisches Feld anlegt, richten sich die Moleküle darin aus. Die Probe reagiert durch eine makroskopische Polarisierung  $\mathbf{P}$  auf das  $\mathbf{E}$ -Feld. Für hinreichend kleine Felder ist diese Antwort linear.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\chi$  heißt Suszeptibilität.  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  ist die Permittivität des Vakuums. Nach dieser Gleichung kann die Polarisierung dem äußeren Feld instantan folgen. Um eine Verzögerung zwischen Störung und Antwort zu ermöglichen, müssen wir die Gleichung verallgemeinern.

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi(t-t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (2.3)$$

Die Polarisierung zur Zeit  $t$  hängt nun vom Wert des elektrischen Feldes zu allen früheren Zeiten  $t' < t$  ab. Erfreulicherweise nimmt Gleichung (2.3) nach einer Fouriertransformation erneut eine einfache Gestalt an:

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad . \quad (2.4)$$

Üblicherweise wird in der dielektrischen Spektroskopie nicht die Suszeptibilität  $\chi$  studiert, sondern die Permittivität  $\epsilon = 1 + \chi$ . Diese verknüpft die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  mit dem elektrischen Feld:

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) \quad . \quad (2.5)$$

Die Permittivität wird auch als dielektrische Funktion bezeichnet. Ihren Real- und Imaginärteil definieren wir als

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

### 2.2.1 Experimentelle Realisierung

Für ein Dielektrikum in einem Kondensator ist die Permittivität definiert als

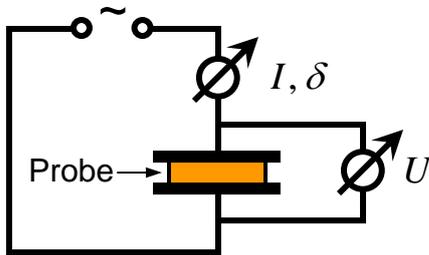
$$\epsilon(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad . \quad (2.7)$$

Die Kapazität muss hier als komplexe Funktion aufgefasst werden. Um Verwechslungen zu vermeiden, wurde sie deshalb mit einem Stern gekennzeichnet.  $C_0$  ist die Leerkapazität des Kondensators. Durch Anlegen einer Wechselspannung

$U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$  wird das Dielektrikum einem elektrischen Feld ausgesetzt. Indem wir die Formel  $Q = CU$  nach der Zeit ableiten erhalten wir

$$\epsilon(\omega) = \frac{I(\omega)}{i\omega U(\omega)C_0} = \frac{1}{i\omega Z(\omega)C_0} \quad (2.8)$$

Bei Kenntnis der Leerkapazität lässt sich die dielektrische Funktion also aus der Probenimpedanz  $Z(\omega)$  berechnen. Die Impedanz erhält man durch eine komplexe Strom-Spannungsmessung, deren Prinzip in Abbildung 2.2 skizziert ist. Man misst den Abfall der angelegten Wechselspannung über der Probe sowie den hierdurch verursachten Stromfluss durch die Probe. Der Strom weist relativ zur Spannung eine Phasenverschiebung  $\delta$  auf, die ebenfalls gemessen wird.



**Abb. 2.2:** Prinzip einer komplexen Strom-Spannungsmessung zur Bestimmung der Probenimpedanz. Man legt eine Wechselspannung an und misst den Spannungsabfall über der Probe sowie den Stromfluss durch die Probe, welcher relativ zur Spannung eine Phasenverzögerung  $\delta$  aufweist.

Es ist bequem, sich die Probenimpedanz als Parallelschaltung einer Kapazität und eines Widerstandes vorzustellen. Die dielektrische Funktion lässt sich dann durch die beiden Gleichungen

$$\epsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (2.9)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega R(\omega)C_0} \quad (2.10)$$

ausdrücken. Wie diese beiden Gleichungen zeigen, beschreibt der Realteil der dielektrischen Funktion die energiespeichernden Polarisationsprozesse. Der Imaginärteil beschreibt die Verluste im Dielektrikum. Ein Vergleich mit der wohlbekanntem Formel  $P = \frac{U^2}{R}$  zeigt, dass  $\epsilon''$  die Energiedissipation, welche durch ein äußeres Feld hervorgerufen wird, misst.

Wie wir in Abschnitt 2.4 sehen werden, ist die Probenimpedanz  $Z(\omega)$  über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit den statistischen Eigenschaften des Spannungsrauschens der Probe verknüpft.

### 2.2.2 Dielektrische Spektren am Glasübergang

Um von der dielektrischen Funktion Rückschlüsse auf die Moleküldynamik zu ziehen, bedarf es eines physikalischen Modells. Ein besonders einfaches Modell stammt von

Peter Debye. Er ging davon aus, dass die Dipolmoleküle untereinander nicht wechselwirken, und dass die Polarisationsänderung proportional zur Polarisation selbst ist:

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} \propto \mathbf{P}(t) \quad . \quad (2.11)$$

Wir stellen uns vor, die Probe sei durch ein vor unendlich langer Zeit eingeschaltetes Feld polarisiert. Nach Abschalten des Feldes zerfällt die Polarisation nach (2.11) exponentiell. Die Zeitkonstante dieses Vorgangs nennen wir  $\tau_D$ . Zusätzlich lassen wir eine von Null verschiedene statische Gleichgewichtspolarisation  $\mathbf{P}_s$  zu. Berücksichtigen wir auch noch einen Polarisationsanteil  $\mathbf{P}_\infty$ , der dem äußeren Feld instantan folgen kann, so erhalten wir

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_s + \mathbf{P}_\infty}{\tau_D} \quad . \quad (2.12)$$

Nach einigen Umformungen lässt sich hieraus die dielektrische Funktion berechnen. Sie lautet [7]

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon \frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (2.13)$$

$$\epsilon''(\omega) = \Delta\epsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}$$

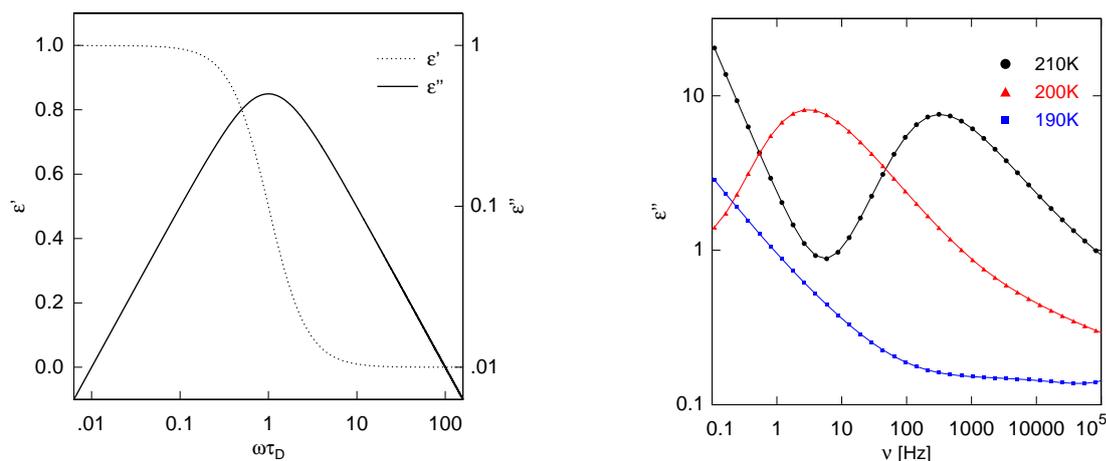
mit  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ .  $\epsilon_s$  ist die statische Dielektrizitätskonstanten, die sich nach unendlich langer Wartezeit einstellt.  $\epsilon_\infty$  ist jener Anteil der dielektrischen Funktion, der die Polarisation unendlich schnell auf eine Feldänderung reagieren lässt. Die dielektrische Funktion des Debye-Modells ist in Abbildung 2.3 links aufgetragen. Die Relaxationszeit  $\tau_D$  lässt sich bequem an dem Maximum des dielektrischen Verlusts  $\epsilon''$  ablesen.

Die Vorhersagen des Debye-Modells sind in der Realität allerdings nur selten erfüllt. Abbildung 2.3 rechts zeigt den dielektrischen Verlust von Tripropylenglycol. Die im Folgenden diskutierten Abweichungen von einem reinen Debye-Verhalten finden sich bei fast allen molekularen Glasbildnern in ähnlicher Form wieder.

Im Gegensatz zum Debye-Modell ist der Kurvenverlauf um das Maximum in der Regel nicht symmetrisch. Die hochfrequente Flanke ist deutlich breiter als die niederfrequente Flanke. Formal erhält man einen solchen Kurvenverlauf, indem man viele Debye-Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten überlagert. Häufig wird die verbreiterte Hochfrequenzflanke berücksichtigt, indem man statt eines exponentiellen Zerfalls eine sogenannte Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion

$$\mathbf{P}(t) \propto \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2.14)$$

mit  $\beta < 1$  annimmt. Durch die Wahl einer geeigneten Verteilung exponentieller Relaxationszeiten  $\tau_D$  lassen sich aber auch andere Funktionen erzeugen, mit denen sich die experimentellen Daten beschreiben lassen. Es ist verlockend, dieses nicht-exponentielle Verhalten einer Verteilung von Relaxationszeiten zuzuschreiben. Schließlich sieht in einer unterkühlten Flüssigkeit jedes Molekül eine etwas andere Umgebung. Allerdings wäre es genauso möglich, dass die Relaxationszeiten sich in der gesamten Probe nur sehr wenig unterscheiden, aber bereits einzelne Moleküle Abweichungen von einem exponentiellen Verhalten aufweisen.



**Abb. 2.3:** (links) Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Debye-Modells. Es wurde  $\epsilon_s = 1$  und  $\epsilon_\infty = 0$  gewählt. (rechts) Gemessene dielektrische Verlustspektren von Tripropylglycol.

Unabhängig von einem bestimmten Modell lässt sich anhand des Kurvenmaximums eine Relaxationszeit  $\tau = 1/\omega_{\max}$  festlegen. Mit sinkender Temperatur wandert dieses Maximum im Spektrum nach links. Bei 190 K ist die strukturelle Relaxation von Tripropylglycol bereits so langsam, dass nur noch die hochfrequente Flanke dieses Prozesses zu sehen ist. Diese Verlangsamung der Dynamik wird gut von der Vogel-Fulcher-Gleichung (2.1) beschrieben. Gemäß einer Extrapolation dieser Gleichung läge das Maximum bei 190 K etwa bei  $1/10$  mHz, also etwa drei Dekaden außerhalb des gezeigten Bereichs.

Anhand des Kurvenverlaufs bei 190 K ist eine weitere Abweichung vom Debye-Modell deutlich zu erkennen. Bei 100 Hz knickt die Kurve ab. Bei höheren Frequenzen kann die Probe viel mehr Energie absorbieren, als sich mit irgendeinem Modell zur strukturellen Relaxation erklären ließe. Misst man die dielektrische Funktion mit hoher Auflösung, lässt sich bei Tripropylglycol sogar ein weiteres Maximum erkennen. Für 190 K liegt es bei etwa 8000 Hz [8]. Man nennt diese Relaxation auch eine sekundäre Relaxation oder den (langsamen)  $\beta$ -Prozess. Die bereits diskutierte primäre

Relaxation, das Hauptmaximum, wird im Gegensatz hierzu auch  $\alpha$ -Prozess genannt. Während mit dem  $\alpha$ -Prozess die strukturelle Reorientierung, also im einfachsten Fall eine Rotationsbewegung der Moleküle, assoziiert wird, ist der  $\beta$ -Prozess auch noch vorhanden, wenn die strukturelle Umlagerung der Moleküle bereits ausgefroren ist. Es muss sich bei dem  $\beta$ -Prozess also um eine lokale Anregung handeln. Obwohl der  $\beta$ -Prozess bereits seit seiner Entdeckung im Jahr 1970 durch Johari und Goldstein [9] systematisch untersucht wird, konnte sich noch keine mikroskopische Interpretation vollständig durchsetzen. Einige der Streitfragen werden von Johari in [10] erörtert.

Eine Auffälligkeit auf der niederfrequenten Seite des  $\alpha$ -Prozesses ist das erneute Ansteigen des dielektrischen Verlusts, wie es in Abbildung 2.3 rechts bei 210 K zu sehen ist. Dieser Anstieg wird durch die ionische Leitfähigkeit der Probe verursacht. Verunreinigungen oder disoziierte Moleküle werden von dem externen elektrischen Feld durch die Probe getrieben. Nimmt man einen konstanten elektrischen Gleichstromwiderstand an, kann mit Gleichung (2.10) der beobachtete  $1/\nu$ -Abfall erklärt werden.

## 2.3 Mathematische Beschreibung von Rauschen

In diesem Abschnitt soll das mathematische Rüstzeug zur Beschreibung von Rauschen bereitgestellt werden. Rauschen ist ein stochastischer Prozess, also eine Reihe von Zufallsvariablen  $A(t)$  mit der Zeit als Parameter. Die einfachste statistische Kenngröße, durch die sich ein stochastischer Prozess beschreiben lässt, ist der Erwartungswert (im Folgenden auch Mittelwert genannt). Bei einer kontinuierlichen Beobachtung ist der Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t') dt' \quad . \quad (2.15)$$

Wenn die Zeit als diskreter Parameter aufgefasst wird, ergibt sich

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N A_k \quad . \quad (2.16)$$

Eine weitere Möglichkeit, den Erwartungswert zu bestimmen, ist das Mitteln über ein Ensemble von Realisierungen zu einem einzigen Zeitpunkt. Wenn Ensemblemittel und Zeitmittel zu den gleichen Ergebnissen führen, nennen wir das Rauschen ergodisch. Um zu messen, wie „stark“ ein Rauschen ist, verwendet man das Schwankungsquadrat

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A^2(t') dt' - \langle A \rangle^2 \quad , \quad (2.17)$$

also die quadrierte Abweichung vom Erwartungswert. Schwankungsquadrat und Erwartungswert enthalten keine dynamische Information. Um zu messen, wie schnell sich ein Rauschsignal ändert, kann die Autokorrelationsfunktion

$$C(t) = \langle A(t')A(t'+t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t')A(t'+t) dt' \quad (2.18)$$

verwendet werden. Für zufällige Prozesse enthält die Autokorrelationsfunktion den Erwartungswert und das Schwankungsquadrat als Grenzwert.

$$C(t=0) = \langle A^2 \rangle \quad (2.19)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = \langle A \rangle^2 \quad (2.20)$$

Die Autokorrelationsfunktion misst die Ähnlichkeit eines Signals mit sich selbst zu einem späteren Zeitpunkt. Natürlich kann man auch von zwei unterschiedlichen Signalen die Korrelationsfunktion berechnen:

$$\langle A(t')B(t'+t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t')B(t'+t) dt' \quad (2.21)$$

Außerdem kann man ein Signal nicht nur zu zwei Zeitpunkten, sondern zu  $n$  Zeitpunkten miteinander korrelieren. Falls das Signal gaußverteilt ist, enthalten solche höheren Korrelationsfunktionen jedoch keine zusätzliche Information [11]. Für gerade  $n$  lassen sich höhere Korrelationsfunktionen durch gewöhnliche 2-Punkt-Korrelatoren ausdrücken. Für  $n = 4$  gilt beispielsweise

$$\begin{aligned} \langle A(t_1)A(t_2)A(t_3)A(t_4) \rangle &= \langle A(t_1)A(t_2) \rangle \langle A(t_3)A(t_4) \rangle \\ &+ \langle A(t_1)A(t_3) \rangle \langle A(t_2)A(t_4) \rangle \\ &+ \langle A(t_1)A(t_4) \rangle \langle A(t_2)A(t_3) \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

Für ungerade  $n$  sind höhere Korrelationsfunktionen Null. Im Falle einer gaußverteilten Zufallsvariablen enthält die Autokorrelationsfunktion daher alle Informationen, die wir über einen stochastischen Prozess wissen können. Allerdings können wir diese Information anders darstellen, z.B. indem wir die Autokorrelationsfunktion fouriertransformieren.

$$S_A(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\omega > 0) \quad (2.23)$$

Die Größe  $S_A$  heißt spektrale Leistungsdichte (im Folgenden auch Rauschspektrum genannt). Da die Autokorrelationsfunktion  $C(t)$  symmetrisch um den Nullpunkt ist,

ist  $S_A$  eine reelle gerade Funktion. Wir definieren  $S_A$  deshalb nur für Frequenzen  $\omega > 0$ , wodurch sich der zusätzliche Faktor 2 in (2.23) erklärt. Um die spektrale Leistungsdichte zu berechnen, muss man nicht erst den Umweg über die Autokorrelationsfunktion machen. Ein Signal  $A(t)$  der Länge  $T$  lässt sich durch Superposition seiner Fourierkoeffizienten

$$\tilde{A}_k = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) \exp(-i\omega_k t) dt \quad (2.24)$$

ausdrücken, wobei  $\omega_k = 2\pi k/T$  ist. Die spektrale Leistungsdichte ist dann

$$S_A(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} 2T \left\langle \left| \tilde{A}_k \right|^2 \right\rangle \quad (\omega > 0) \quad . \quad (2.25)$$

Die Tatsache, dass die spektrale Leistungsdichte (2.25) die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion ist, nennt man das Wiener-Kinchin-Theorem [11].

## 2.4 Die Physik des Rauschens

Im Jahre 1827 entdeckte der Botaniker Robert Brown unter seinem Mikroskop kleine, in einer Flüssigkeit suspendierte Teilchen, die eine Zitterbewegung vollführten [12]. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde es zu einer weitverbreiteten – aber auch stark umstrittenen – Ansicht, dass die Brownsche Bewegung durch die ungeordnete Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen wird [13]. 1905 gelang es Einstein diese molekularkinetische Interpretation durch eine quantitativ überprüf-bare Theorie zu untermauern [14]. Abschnitt 2.4.1 befasst sich mit der theoretischen Beschreibung der Geschwindigkeitsfluktuationen eines Brownschen Teilchens. Der Abschnitt folgt dabei nicht Einsteins Herleitung, sondern jener, die 1908 von Paul Langevin veröffentlicht wurde. Langevin selbst bezeichnete seine Herleitung als „um ein Unendliches einfacher“ [15] als die Einsteinsche.

Die Geschwindigkeitsfluktuationen eines Brownschen Teilchens scheinen zunächst nicht viel mit den Polarisationsfluktuationen von unterkühlten Schmelzen und Gläsern gemeinsam zu haben. Die Spannungsfuktuationen einer  $RC$ -Parallelschaltung lassen sich aber, wie in Abschnitt 2.4.2 gezeigt wird, in völliger Analogie zur Brownschen Bewegung durch eine Langevin-Gleichung beschreiben. Wenn wir das Verhalten von Dielektrika durch eine  $RC$ -Parallelschaltung modellieren, sind  $R$  und  $C$  allerdings keine Konstanten, sondern frequenzabhängige Funktionen. In diesem Fall ist die Beschreibung durch eine stochastische Differentialgleichung sehr kompliziert. Einen viel einfacheren Zugang zu den Spannungsfuktuationen solcher Systeme bietet die Formel, die Nyquist 1928 herleitete [1]. In Abschnitt 2.4.3 wird Nyquists geniales

Gedankenexperiment vorgestellt. Die darauf folgenden Abschnitte befassen sich mit neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Physik des Rauschens – nämlich dem Versuch, das Fluktuations-Dissipations-Theorem auf Nichtgleichgewichtssysteme zu erweitern.

### 2.4.1 Brownsche Bewegung und Langevin-Gleichung

Betrachten wir ein Brownsches Teilchen der Masse  $m$  in einer Flüssigkeit. Obwohl deterministische Vorhersagen über das System unmöglich sind, gehorcht die Bewegung des Teilchens natürlich Newtons Gleichung

$$m\dot{v} = F(t) \quad , \quad (2.26)$$

die der Einfachheit halber in nur einer Dimension angeschrieben ist. Es sei also  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens in  $x$ -Richtung und  $F(t)$  die  $x$ -Komponente der Gesamtkraft, die auf das Teilchen wirkt. Langevins berühmtem Ansatz [15] folgend, spalten wir die Gesamtkraft in zwei Teile auf:

$$m\dot{v} = -\frac{v}{\mu} + R(t) \quad . \quad (2.27)$$

Die Konstante  $\mu$  heißt Beweglichkeit und beschreibt die Stärke der Reibungsverluste.  $R(t)$  sei eine zufällige Kraft, die von den unabhängigen Einschlägen *einzelner* Moleküle herrührt und sich deshalb extrem schnell verändert. Da es für das Bombardement durch die Flüssigkeitsmoleküle keine Vorzugsrichtung gibt, gilt für die Zufallskraft  $\langle R(t) \rangle = 0$ . Fehlt  $R(t)$  in Gleichung (2.27), sorgt der Reibungsterm  $-\frac{v}{\mu}$  dafür, dass jegliche Geschwindigkeit exponentiell abklingt. Die Bewegung des Brownschen Teilchens käme also vollständig zum Erliegen. Zu einem etwas überraschenderen Ergebnis kommt man, wenn man die Reibungsverluste in Gleichung (2.27) weglässt. Die Gleichung  $m\dot{v} = R(t)$  sagt zwar eine Zitterbewegung voraus, jedoch eine, die kaum beobachtbar wäre. Die Geschwindigkeitsänderungen durch die Einschläge einzelner Moleküle sind viel zu klein, um die tatsächlich beobachtete Brownsche Bewegung zu erklären. Der schweizer Botaniker Carl Wilhelm von Nägeli hat dies bereits 1879 festgestellt [13, 16] und als Argument gegen einen molekularen Ursprung der Brownschen Bewegung vorgebracht. Eine Geschwindigkeitsänderung infolge eines Moleküleinschlags beträgt etwa

$$\Delta v \approx \frac{m_{\text{Fl}}}{m} v_{\text{Fl}} \quad , \quad (2.28)$$

wobei  $m_{\text{Fl}}$  die Masse der Flüssigkeitsmoleküle ist, welche das viel schwerere Brownsche Teilchen herumstoßen. Aus der statistischen Mechanik wissen wir, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle im Mittel

$$v_{\text{Fl}} \approx \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{m_{\text{Fl}}}} \quad (2.29)$$

ist. Setzt man nun typische Zahlenwerte ein ( $T \approx 300$  K,  $m_{\text{Fl}} \approx 10^{-25}$  kg,  $m \approx 10^{-7}$  kg  $\approx 10^{18} \cdot m_{\text{Fl}}$ ), ergeben sich Geschwindigkeitsänderungen von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  cm/s. Dieser Wert liegt etwa zwei Größenordnungen unter den experimentell beobachteten Werten. Mit anderen Worten: Um die unter dem Mikroskop sichtbaren Zickzackpfade durch ein molekulares Bombardement zu erklären, müsste das Brownsche Teilchen an jedem Zacken seines Pfades von 100 Molekülen aus gleicher Richtung getroffen werden. Ein solches kollektives Verhalten der Flüssigkeitsmoleküle scheint extrem unwahrscheinlich, weshalb von Nägeli der Meinung war, die Brownsche Bewegung könne unmöglich molekularen Ursprungs sein. Wo also lag von Nägelis Irrtum? Er hatte nicht bedacht, dass das Brownsche Teilchen aufgrund seiner Masse sehr träge ist. Es wird von tausenden Molekülen bombardiert, bevor sich seine Geschwindigkeit merklich ändert. Wird das Teilchen in einer Zeitspanne  $\tau$  von  $n$  Molekülen aus einer zufälligen Richtung getroffen, so sind darunter  $\sqrt{n}$  mehr Einschläge aus der einen Richtung als aus der anderen. Legt man obiges Zahlenbeispiel zugrunde, sind an einer typischen Geschwindigkeitsänderung etwa 10 000 Moleküle beteiligt. In Langevins Ansatz sorgt der Reibungsterm dafür, dass sich das Brownsche Teilchen nur für eine Zeitspanne  $\tau$  an seinen Geschwindigkeitszustand „erinnert“.

Die formale Lösung der Differentialgleichung (2.27) lautet [16]

$$v(t) = v_0 e^{-t/\tau} + \frac{1}{m} e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} R(t') dt' \quad (2.30)$$

mit  $v_0 = v(t = 0)$  und  $\tau = m\mu$ . In dieser Form ist die Lösung der Langevin-Gleichung allerdings nutzlos, da wir den zeitlichen Verlauf von  $R(t)$  natürlich nicht kennen. Unser Ziel ist es, von den statistischen Eigenschaften der Zufallskraft auf die statistischen Eigenschaften der Geschwindigkeit zu schließen. Wir verwenden also die formale Lösung (2.30), um die Autokorrelationsfunktion zu berechnen:

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \langle v_0^2 \rangle e^{-(t+t')/\tau} + \frac{1}{m^2} e^{-(t+t')/\tau} \int_0^{t'} \int_0^t e^{(u+w)/\tau} \langle R(u)R(w) \rangle du dw \quad (2.31)$$

Es wurde bereits berücksichtigt, dass die Kreuzterme verschwinden, da diese proportional zu  $\langle R(t) \rangle$  sind. Das Vorhandensein des Reibungsterms sorgt dafür, dass auch der Integralterm, der die Zufallskraft enthält, exponentiell gedämpft wird. Es wird sich gleich zeigen, dass dieser Term für große Zeiten  $t$  und  $t'$  dennoch nicht verschwindet. Zunächst müssen wir allerdings weitere Annahmen über die statistischen Eigenschaften der Zufallskraft treffen:

1.  $R(t)$  sei gaußverteilt.
2.  $\langle R(t)R(t') \rangle = G \cdot \delta(t - t')$

Durch die erste Annahme wird sichergestellt, dass  $v(t)$  keine höheren statistischen Momente enthält. Gerechtfertigt wird die Annahme durch den zentralen Grenzwertsatz. Die vielen unabhängigen Moleküleinschläge addieren sich zu einer gaußverteilten Kraft. Die zweite Annahme drückt aus, dass  $R(t)$  für das Brownsche Teilchen zu jedem Zeitpunkt völlig zufällig ist, also unabhängig von dem Wert der Zufallskraft zu einem früheren Zeitpunkt  $t' < t$ . Die Idee hinter dieser Annahme ist, dass sich die Zufallskraft sehr viel schneller ändert als die Geschwindigkeit des Brownschen Teilchens.  $G$  ist eine Konstante und beschreibt die mittlere Stärke der Zufallskraft. Geht man nun mit dieser Annahme in Gleichung (2.31), lässt sich das Doppelintegral problemlos ausrechnen und man erhält

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \langle v_0^2 \rangle e^{-(t+t')/\tau} + \frac{G\tau}{2m^2} \left( e^{-|t-t'|/\tau} - e^{-(t+t')/\tau} \right) . \quad (2.32)$$

Für lange Wartezeiten überlebt nur der mittlere Term, da er lediglich von der Differenz  $|t - t'|$  abhängt. Somit verschwindet auch der Einfluss der Anfangsbedingung  $v_0$  und wir erhalten das Endergebnis

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \langle v^2 \rangle e^{-|t-t'|/\tau} . \quad (2.33)$$

Die Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeitsfluktuationen fällt exponentiell ab. Dies ist die mathematische Formulierung der Idee, dass sich das Brownsche Teilchen nur für eine Zeitspanne der Größenordnung  $\tau$  an seinen Geschwindigkeitszustand „erinnert“. Das Schwankungsquadrat der Geschwindigkeitsfluktuationen ist nach Gleichung (2.32)

$$\langle v^2 \rangle = \frac{G\tau}{2m^2} = \frac{G\mu}{2m} , \quad (2.34)$$

wobei  $\tau = m\mu$  verwendet wurde. Alternativ erhält man  $\langle v^2 \rangle$  aus dem Äquipartitionstheorem:

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T . \quad (2.35)$$

Setzt man nun (2.34) in (2.35) ein, so ergibt sich

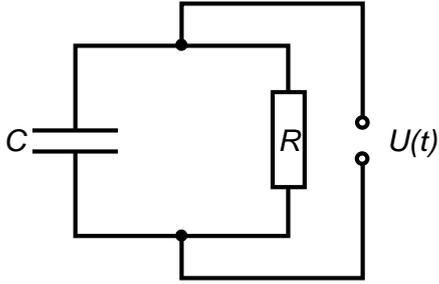
$$G = 2k_B T \frac{1}{\mu} . \quad (2.36)$$

Dies ist eine Version des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT). Stärke der Moleküleinschläge, Reibungsverluste und Temperatur können in unserem Modell der Brownschen Bewegung nicht unabhängig voneinander variiert werden. Sie sind durch Gleichung (2.36) miteinander verknüpft. Dieser bemerkenswerte Zusammenhang ist möglich, da sowohl die Reibungsverluste als auch die Zitterbewegung den gleichen physikalischen Ursprung haben, nämlich die Zusammenstöße mit den Flüssigkeitsmolekülen. Deren Geschwindigkeit ist wiederum abhängig von der Temperatur. Unter Anwendung des Wiener-Kinchin-Theorems lässt sich die Autokorrelationsfunktion

(2.33) in die spektrale Leistungsdichte der Geschwindigkeitsfluktuationen umrechnen. Mit Hilfe von (2.34) und (2.35) ergibt sich

$$S_v(\omega) d\omega = 4k_B T \frac{\mu}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{d\omega}{2\pi} . \quad (2.37)$$

### 2.4.2 Spannungsfuktuationen einer $RC$ -Parallelschaltung



**Abb. 2.4:** Das Spannungsrauschen der gezeigten Schaltung lässt sich mit einer Langevin-Gleichung analog zur Brownschen Bewegung beschreiben.

Die Ergebnisse für die Geschwindigkeit eines Brownschen Teilchens können auf die Spannungsfuktuationen einer  $RC$ -Parallelschaltung übertragen werden. Nach der Kirchhoffschen Knotenregel gilt für die in Abbildung 2.4 gezeigte Schaltung

$$C\dot{U} = -\frac{U}{R} . \quad (2.38)$$

Eine vorhandene Anfangsspannung  $U_0$  klingt mit der Zeitkonstanten  $\tau = RC$  exponentiell ab. Berücksichtigt man, dass der Widerstand eine Quelle von Stromfluktuationen ist, ergibt sich:

$$C\dot{U} = -\frac{U}{R} + I(t) . \quad (2.39)$$

$I(t)$  ist ein Zufallsstrom analog zur Zufallskraft bei der Brownschen Bewegung. Die Kapazität übernimmt die Rolle der Masse. Der Widerstand ist hier ein Analogon zur Beweglichkeit. Indem wir diese Ersetzungen vornehmen, können wir alle Formeln aus dem vorherigen Abschnitt übertragen. Das FDT (2.36) lässt sich somit schreiben als

$$\langle I(t)I(t') \rangle = 2k_B T \frac{1}{R} \cdot \delta(t - t') , \quad (2.40)$$

oder in der Frequenzdomäne

$$S_I(\omega) d\omega = 4k_B T \frac{1}{R} \frac{d\omega}{2\pi} . \quad (2.41)$$

Dies rechtfertigt auch nachträglich, dass wir den Widerstand als Quelle von Stromfluktuationen aufgefasst haben. Für kurze Zeiten mittelt sich der Zufallsstrom nicht vollständig weg. Ein kleiner Ladungsüberschuss sammelt sich auf einer Kondensatorplatte an. Gleichzeitig entlädt sich der Kondensator über den Widerstand. Auf- und

Entladevorgang finden mit der Zeitkonstanten  $\tau = RC$  statt. Dies führt dazu, dass die Spannungsfluktuationen sehr viel länger korreliert sind als die Stromfluktuationen:

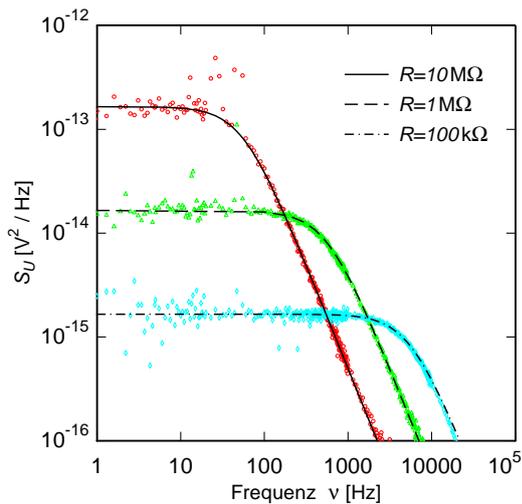
$$\langle U(t)U(t') \rangle = \frac{kT}{C} e^{-|t-t'|/\tau} . \quad (2.42)$$

Ähnlich wie die Trägheit des Brownschen Teilchens sorgt die Kapazität dafür, dass sich das System für eine Zeitspanne  $\tau$  an seine Vorgeschichte „erinnert“.

Es ist interessant, über die gleichen physikalischen Vorgänge in der Frequenzdomäne nachzudenken. Die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens lautet

$$S_U(\omega) d\omega = 4k_B T \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{d\omega}{2\pi} . \quad (2.43)$$

Abbildung 2.5 zeigt diese Gleichung in doppellogarithmischer Darstellung bei Raumtemperatur für verschiedene Werte von  $R$  und eine Kapazität von 290 pF. Ebenfalls gezeigt sind Messdaten, die mit dem in Kapitel 3 vorgestellten Aufbau gemessen wurden, um diesen zu testen.



**Abb. 2.5:** Die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens einer  $RC$ -Parallelschaltung. Die Linien sind Theoriekurven nach Gleichung (2.43) für  $C = 290$  pF und  $T = 300$  K. Die darunterliegenden Symbole sind Messdaten, die mit dem in Kapitel 3 vorgestellten Aufbau gemessen wurden, um diesen zu testen.

Für Frequenzen  $\nu < \frac{1}{2\pi RC}$  ergibt sich ein flaches Plateau. Dieser Frequenzbereich beschreibt Zeiten, die länger sind als die „Gedächtniszeit“ des Kondensators. Die Höhe des Plateaus erhalten wir, indem wir die von dem Widerstand verursachten Stromfluktuationen in Spannungsfluktuationen umrechnen. Hierzu multiplizieren wir Gleichung (2.41) mit  $R^2$  und erhalten

$$S_U(\omega) d\omega = 4k_B T R \frac{d\omega}{2\pi} . \quad (2.44)$$

Für Frequenzen  $\nu > \frac{1}{2\pi\tau}$  fällt  $S_U$  mit  $1/\nu^2$  ab. In diesem Bereich wird der Widerstand von dem Kondensator kurzgeschlossen. Der Wirkwiderstand der Parallelschaltung ist

gegeben durch

$$\operatorname{Re}\{Z(\omega)\} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.45)$$

Offenbar erhalten wir das richtige Ergebnis (2.43), wenn wir in Gleichung (2.44) den Widerstand  $R$  durch  $\operatorname{Re}\{Z(\omega)\}$  ersetzen.

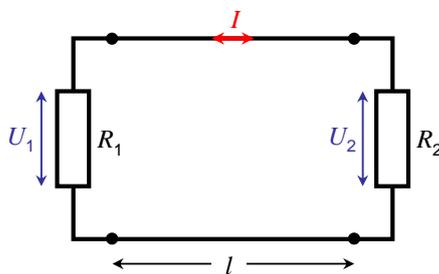
Um das Spannungsrauschen eines Dielektrikums zu beschreiben, müssen wir die Konstanten  $R$  und  $C$  durch frequenzabhängige Funktionen ersetzen. Wenn wir dies in Gleichung (2.43) tun, erhalten wir sogar das richtige Ergebnis. Gerechtfertigt wäre dieses Vorgehen allerdings nicht. Ein frequenzabhängiger Widerstand bedeutet, dass der Zufallsstrom  $I(t)$  nun für endliche Zeiten mit sich selbst korreliert ist, d.h.  $\langle I(t)I(t') \rangle \neq \text{const} \cdot \delta(t - t')$ . Außerdem müsste der Dämpfungsterm nun im Rahmen der Linear-Response-Theorie als Faltung mit einer Antwortfunktion beschrieben werden:

$$-\frac{U}{RC} \longrightarrow \int_{-\infty}^t \gamma(t - t')U(t') dt' \quad (2.46)$$

Es ist zwar möglich eine solche verallgemeinerte Langevin-Gleichung zu behandeln (siehe z.B. [11]), im folgenden Abschnitt wird jedoch eine einfachere und zugleich allgemeinere Herleitung beschrieben.

### 2.4.3 Die Nyquist-Formel

In einem genialen Gedankenexperiment gelang Nyquist [1] die Herleitung einer Formel, die es erlaubt das Spannungsrauschen einer elektrischen Impedanz zu berechnen. 1951 zeigten Callen und Wellton [2], dass sich Nyquists Argumentation nicht nur auf elektrische Impedanzen und Spannungsfuktuationen anwenden lässt. Sie verallgemeinerten die Nyquist-Formel für beliebige linear-dissipative Systeme. Diese verallgemeinerte Nyquist-Formel wird heute im allgemeinen Sprachgebrauch als FDT bezeichnet.



**Abb. 2.6:** Schaltbild zu Nyquists Gedankenexperiment.

Nyquists Gedankenexperiment besteht aus zwei Widerständen  $R_1$  und  $R_2$ , die wie in Abbildung 2.6 miteinander verbunden sind. Die beiden Widerstände haben dieselbe Größe  $R$  und befinden sich im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur  $T$ .

Die thermischen Bewegungen der Ladungsträger in den Widerständen verursachen ein Spannungsrauschen. Es sei  $U_1$  die Spannung, die von der thermischen Bewegung der Ladungsträger in  $R_1$  hervorgerufen wird. Diese Spannung verursacht einen Stromfluss der Stärke  $I = U_1/(R_1 + R_2) = U_1/2R$  im *gesamten* Schaltkreis. Dieses Stromrauschen heizt den Widerstand  $R_2$ , der die Leistung  $P = \langle I^2 \rangle R_2$  absorbiert. Natürlich überträgt  $R_2$  in gleicher Weise Leistung auf  $R_1$ . Schliesslich ist auch  $R_2$  Quelle von Spannungs- bzw. Stromfluktuationen. Entscheidend ist, dass sich die beiden Widerstände im thermischen Gleichgewicht befinden. Somit folgt direkt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, dass jeder der beiden Widerstände gleich viel Leistung auf den anderen Widerstand überträgt, nämlich

$$P = R \langle I^2 \rangle = \left\langle \frac{U^2}{4R} \right\rangle . \quad (2.47)$$

Diese Aussage lässt sich sogar noch verschärfen. Nicht nur die gesamte Leistung, sondern diejenige Leistung, die in einem beliebigen Frequenzband zwischen beiden Widerständen ausgetauscht wird, muss gleich sein. Angenommen, es gäbe ein Frequenzband  $B$ , in dem der Widerstand  $R_1$  mehr Leistung absorbiert als er emittiert. Da insgesamt ein Gleichgewicht zwischen beiden Widerständen herrscht, müsste  $R_1$  diesen Leistungsüberschuss in einem anderen Frequenzbereich als  $B$  emittieren. Dann ließe sich mit Hilfe eines Bandpassfilters, der im Frequenzintervall  $B$  mehr Energie passieren lässt als in den übrigen Frequenzbereichen, ein Perpetuum Mobile konstruieren. Durch den Bandpassfilter würde der Widerstand  $R_1$  nun auch insgesamt mehr Leistung absorbieren als emittieren, und sich somit immer weiter aufheizen.

Um diese verschärfte Gleichgewichtsbedingung quantitativ nutzen zu können, verwendet man statt der Leistung (2.47) die spektrale Leistungsdichte

$$P(\omega) d\omega = \frac{1}{4R} S_U(\omega) d\omega . \quad (2.48)$$

Nyquist hat gezeigt, dass sich die übertragene Leistung auch ohne Bezugnahme auf den ohmschen Widerstand ableiten lässt – nämlich durch geschicktes Ausnutzen der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung. Mithilfe einiger Zusatzannahmen über das Verbindungskabel, lässt sich das System als ein eindimensionaler schwarzer Strahler behandeln: Das Kabel sei verlustfrei und habe die Länge  $l$ . An den Enden des Kabels soll keinerlei Reflexion auftreten. Dies lässt sich erreichen, indem man Induktivität und Kapazität so abstimmt, dass für die charakteristische Impedanz  $\sqrt{L/C} = R$  gilt. Da wir das Ergebnis in Abhängigkeit der Frequenz angeben möchten, stellen wir uns vor, die Energie würde in Form von Spannungswellen  $U(x, t) = U_0 \exp[i(kx - \omega t)]$  übertragen, die mit der Geschwindigkeit  $c' = \omega/k$  durch das Kabel wandern. Durch Superposition verschiedener Wellen ließe sich jeder beliebige Spannungspuls darstellen. Trennt man das Verbindungskabel gleichzeitig von beiden Widerständen, tritt an den Enden vollständige Reflexion auf. Die Energie ist

im Kabel gefangen. Als nächstes verbinden wir die Kabelenden gedanklich zu einem Kreis, d.h. es gilt die periodische Randbedingung  $U(x, t) = U(x + l, t)$ . Für eine natürliche Zahl  $n$  wird diese durch die Forderung

$$kl = 2\pi n \quad (2.49)$$

erfüllt. Da wir nur von einem Widerstand die emittierte Leistung berechnen wollen, berücksichtigen wir nur eine Laufrichtung, also nur ein Vorzeichen von  $k$ . Somit gibt es genau

$$\Delta n = l \frac{dk}{2\pi} = \frac{l}{c'} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (2.50)$$

Moden mit einer Frequenz zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$ , vorausgesetzt das Kabel ist lang genug, dass wir die Eigenfrequenzen als Kontinuum betrachten können. Die Energie pro Mode ist bekanntermaßen

$$E(\omega) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_{\text{B}}T) - 1} \quad (2.51)$$

und kann für  $\hbar\omega \ll k_{\text{B}}T$  als

$$E(\omega) = k_{\text{B}}T \quad (2.52)$$

genähert werden. Für die Leistung, die ein Widerstand auf den anderen überträgt, erhalten wir somit

$$P(\omega) d\omega = \frac{\Delta n E(\omega)}{\Delta t} = k_{\text{B}}T \frac{d\omega}{2\pi} \quad , \quad (2.53)$$

wobei  $\Delta t = \frac{c'}{l}$  die Zeit ist, die zur Übertragung der Energie  $\Delta n E(\omega)$  benötigt wird. Setzen wir nun (2.53) mit unserem vorherigen Ergebnis (2.48) gleich, so erhalten wir die spektrale Leistungsdichte der Spannungsfluktuationen eines Widerstandes

$$S_U(\omega) d\omega = 4k_{\text{B}}TR \frac{d\omega}{2\pi} \quad . \quad (2.54)$$

Diese Gleichung haben wir bereits im letzten Abschnitt hergeleitet, allerdings nur für ein einziges physikalisches System, eine Parallelschaltung von  $R$  und  $C$ . Die Herleitung nach Nyquist kommt mit weit weniger Annahmen aus. So ist es nicht verwunderlich, dass sich der Beweis problemlos von einem Widerstand auf eine beliebige Impedanz erweitern lässt.

Wir ersetzen in Abbildung 2.6 den Widerstand  $R_2$  durch eine beliebige Impedanz  $Z_2(\omega)$ . Die Leistung, die zwischen  $R_1$  und  $Z_2$  übertragen wird, ist

$$P_{R \rightarrow Z} = \frac{S_{U1}}{|Z_{\text{ges}}|^2} \text{Re}\{Z_2(\omega)\} \quad (2.55)$$

$$P_{Z \rightarrow R} = \frac{S_{U2}}{|Z_{\text{ges}}|^2} R_2(\omega) \quad (2.56)$$

mit  $Z_{\text{ges}} = R_1 + Z_2$ . Durch Gleichsetzen der beiden Leistungen sieht man, dass bei einer beliebigen Impedanz nur der Realteil zum Spannungsrauschen beiträgt. Es folgt unser Endergebnis – die nach Nyquist benannte Formel

$$S_U(\omega) d\omega = 4k_B T \operatorname{Re}\{Z(\omega)\} \frac{d\omega}{2\pi} \quad . \quad (2.57)$$

Für den Spezialfall einer Parallelschaltung aus  $R(\omega)$  und  $C(\omega)$  erhalten wir

$$S_U(\omega) d\omega = 4k_B T \frac{R(\omega)}{1 + (\omega\tau(\omega))^2} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (2.58)$$

mit  $\tau(\omega) = R(\omega)C(\omega)$ .

#### 2.4.4 Verallgemeinerung des Fluktuations-Dissipations-Theorems

Das FDT scheint kein geeignetes Werkzeug, um das Rauschen von Systemen im Nichtgleichgewicht mit dem entsprechenden Verlust zu verknüpfen. Schließlich ist das Vorhandensein des thermischen Gleichgewichts die Grundannahme bei der Herleitung des Theorems. Dennoch machen Cugliandolo *et al.* in ihrer vielbeachteten Arbeit [3] genau diesen Vorschlag. Sie erweitern das FDT für Systeme die sich außerhalb ihres Gleichgewichts befinden, sich diesem aber sehr langsam annähern, d.h. die auftretenden Wärmeflüsse sind klein. Ein Beispiel für solche Systeme sind Spingläser oder strukturelle Gläser, die durch rasches Abkühlen aus dem Gleichgewicht fielen. Im Folgenden soll kurz die Grundidee dieser Erweiterung umrissen werden.

Es sei  $O$  eine Observable, deren Fluktuationen durch die spektrale Leistungsdichte  $S_O$  beschrieben werden. Wenn  $O$  periodisch moduliert wird, soll die Impedanz  $Z_O$  die Antwort auf diese Störung beschreiben. Während sich das System dem Gleichgewicht annähert ist es nicht mehr invariant gegenüber einer Verschiebung der Zeitachse. Alle physikalischen Größen können zusätzlich von einer Wartezeit  $t_w$  abhängen. In dieser Situation haben wir keinen Grund anzunehmen, dass das FDT erfüllt ist, d.h.

$$S_O(\omega, t_w) \neq \frac{2}{\pi} k_B T \operatorname{Re}\{Z_O(\omega, t_w)\} \quad . \quad (2.59)$$

Eigentlich dürfen wir noch nicht einmal diese negierte Gleichung aufstellen, denn wie sollen wir dem System eine Temperatur zuordnen? Schließlich befindet sich das System nicht im thermischen Gleichgewicht! Wir können pragmatisch sein und die Gültigkeit der Gleichung (2.59) durch die Definition einer effektiven Temperatur erzwingen:

$$T_{\text{eff}}(\omega, t_w, O) \equiv \frac{\pi}{2k_B} \frac{S_O(\omega, t_w)}{\operatorname{Re}\{Z_O(\omega, t_w)\}} \quad . \quad (2.60)$$

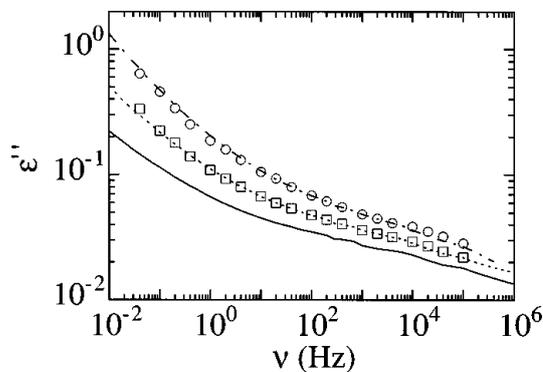
Aber warum trauen wir uns, die so definierte Größe effektive Temperatur zu nennen? Wäre es nicht eher angebracht, von einem FDT-Verletzungsfaktor zu sprechen?

Eine frequenzabhängige Größe, die zusätzlich davon abhängen kann welche Observable wir betrachten, scheint nicht sehr viel mit einer Temperatur gemein zu haben. Cugliandolo *et al.* argumentieren, dass die Größe  $T_{\text{eff}}$  die Richtung des Wärmeflusses bestimmt. Die Richtung des Wärmeflusses kann allerdings davon abhängen, auf welcher Zeitskala  $1/\omega$  wir das System betrachten. Weiterhin argumentieren Cugliandolo *et al.*, dass  $T_{\text{eff}}(\omega_0)$  diejenige Temperatur ist, welche von einem Thermometer gemessen wird, das auf einer Zeitskala  $1/\omega_0$  Energie mit dem System austauscht.

Wie sinnvoll das Konzept einer effektiven Temperatur ist, muss sich allerdings in der Praxis zeigen. Zu Spin-Gläsern gibt es sehr überzeugende Messungen [17]. Im Gegensatz dazu ist die experimentelle Situation bezüglich struktureller Gläser noch unbefriedigend. Im folgenden Abschnitt wird die Alterungsdynamik in strukturellen Gläsern diskutiert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Wirkungsmechanismen der effektiven Temperatur. Danach gehen wir kurz auf den experimentellen Forschungsstand ein.

### 2.4.5 Alterungsdynamik in strukturellen Gläsern

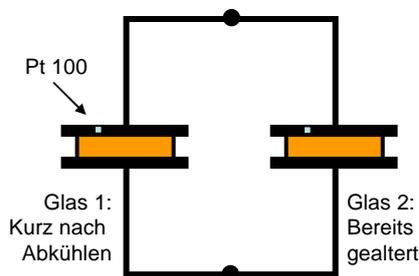
Gläser sind Nichtgleichgewichtssysteme. Indem man die zeitliche Entwicklung physikalischer Größen verfolgt, kann man experimentell beobachten, wie ein Glas seinem Gleichgewicht entgegenstrebt.



**Abb. 2.7:** Alterungsmessung aus [18]. Gezeigt ist die dielektrische Funktion  $\epsilon''(t_w, \nu)$  von Glycerin nach einem Temperatursprung von 206,2 K auf 177,6 K zu zwei verschiedenen Alterungszeiten  $t_w$ :  $t_w = 200$  s (Kreise) und  $t_w = 2 \cdot 10^4$  s (Quadrate). Die Linien sind Gleichgewichtsspektren bei drei verschiedenen Temperaturen: 177,6 K (durchgezogen), 180,1 K (punktiert) und 182,5 K (strichpunktiert)

Abbildung 2.7 zeigt eine dielektrische Alterungsmessung von Nagel [18]. Glycerin wurde von 206,2 K ( $\tau_\alpha \approx 1,7 \cdot 10^{-2}$  s) auf 177,6 K ( $\tau_\alpha \approx 1,4 \cdot 10^6$  s) abgekühlt. Für eine Wartezeit von  $t_w = 200$  s (Kreise) sieht die dielektrische Funktion aus wie eine Gleichgewichtsmessung bei 182,5 K (strichpunktete Linie). Mit längerer Wartezeit wird der dielektrische Verlust geringer und sieht aus wie eine Gleichgewichtsmessung bei etwas niedrigerer Temperatur. Die Tatsache, dass physikalische Größen im Nichtgleichgewicht wie die entsprechenden Gleichgewichtsgrößen bei etwas wärmerer Temperatur aussehen, wird manchmal berücksichtigt, indem man dem Glas eine fik-

tive Temperatur  $T_f$  zuordnet [19, 20]. Um die Alterung der physikalischen Größen zu beschreiben lässt man die fiktive Temperatur der Badtemperatur entgegenstreben. Das Konzept der fiktiven Temperatur wurde bereits 1946 von Tool [21] eingeführt. Die Idee ist, dass die physikalischen Eigenschaften des Glases hauptsächlich von dessen Struktur bestimmt werden. Da beim kalorischen Glasübergang die Moleküle in ihren momentanen Positionen eingefroren werden, hat das Glas eine Struktur, die einer höheren Temperatur entspricht. Die fiktive Temperatur hat daher keine thermodynamische Bedeutung: Sie bestimmt nicht den Wärmefluss und sie gehorcht nicht dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.  $T_f$  ist ein Fitparameter, der im besten Fall in Zusammenhang mit der Struktur eines Glases gebracht werden kann.



**Abb. 2.8:** Gedankenexperiment zur effektiven Temperatur.

Um den Unterschied zwischen der fiktiven und der effektiven Temperatur zu verdeutlichen, modifizieren wir Nyquists Gedankenexperiment. Wir denken uns zwei Kondensatoren, die wie in Abbildung 2.8 miteinander verbunden sind. Beide Kondensatoren haben die gleiche Temperatur  $T_{\text{Bad}}$ . Diese wird mit einem Sensor (z.B. Pt100) ausgelesen, der auf den Kondensator geklebt ist. In beiden Kondensatoren befindet sich ein Glasbildner, sagen wir Glycerin. Die Probe im linken Kondensator wurde vor kurzer Zeit rasch abkühlt und befindet sich in einem Nichtgleichgewichtszustand. Wenn wir die linke Glycerinprobe dielektrisch spektroskopieren, dann sieht die Moleküldynamik so aus, als wäre die Probe wärmer als der Kondensator. Es gilt  $T_f > T_{\text{Bad}}$ . Glas 2 im rechten Kondensator hat den selben thermodynamischen Weg hinter sich wie Glas 1 im linken Kondensator. Dieses Glas befindet sich allerdings schon so lange bei  $T_{\text{Bad}}$ , dass es seinen Gleichgewichtszustand wieder erreichen konnte, d.h. es gilt  $T_f = T_{\text{Bad}}$  und natürlich auch  $T_{\text{eff}} = T_{\text{Bad}}$ .

Zwar kennen wir die effektive Temperatur des jungen Glases nicht – sie muss experimentell bestimmt werden –, aber wir können uns die Konsequenzen verschiedener Möglichkeiten klarmachen.

a)  $T_{\text{eff}}(\omega_0) = T_{\text{Bad}}$

b)  $T_{\text{eff}}(\omega_0) > T_{\text{Bad}}$

Wir betrachten alle frequenzabhängigen Größen im Folgenden nur bei einer Frequenz  $\omega_0$  und geben die Frequenzabhängigkeit nicht mehr explizit an. Im Fall a) gilt das FDT. Dennoch ist der dielektrische Verlust im linken Kondensator größer als im rechten. Hieraus folgt, dass die Spannungsfuktuationen im linken Glas 1 ebenfalls stärker sind als im rechten Glas 2.

$$\frac{S_{U1}}{S_{U2}} = \frac{\operatorname{Re}\{Z_1\}}{\operatorname{Re}\{Z_2\}} > 1 \quad (2.61)$$

Da  $S_{U1} > S_{U2}$  gilt, wird durch die Spannungsfuktuationen in Glas 1 mehr Energie auf das gealterte Glas 2 übertragen, als dies in einer reinen Gleichgewichtssituation der Fall wäre. Da das junge Glas 1 einen erhöhten Verlust  $\operatorname{Re} Z_1$  aufweist, kann Glas 2 durch seine Spannungsfuktuationen auch mehr Energie an Glas 1 dissipieren. Haben die Gläser dieselbe effektive Temperatur, so halten sich beide Effekte die Waage: Netto findet kein Energieübertrag statt. Auf der Zeitskala  $1/\omega_0$  befinden sich die beiden Gläser im thermischen Gleichgewicht, obwohl sich die physikalischen Eigenschaften des jungen Glases kontinuierlich ändern.

Eine andere Situation liegt in Fall b) vor. Hier gilt:

$$\frac{S_{U1}}{\operatorname{Re}\{Z_1\}} > \frac{S_{U2}}{\operatorname{Re}\{Z_2\}} \quad (2.62)$$

Der Strom  $S_I = S_{U1}/|Z_1 + Z_2|^2$ , der von dem Spannungsrauschen an Glas 1 durch den Schaltkreis getrieben wird, heizt das Glas 2 um eine größere Wärmemenge, als dieses an Glas 1 dissipieren kann. Für den Leistungsübertrag bei der Frequenz  $\omega_0$  gilt:

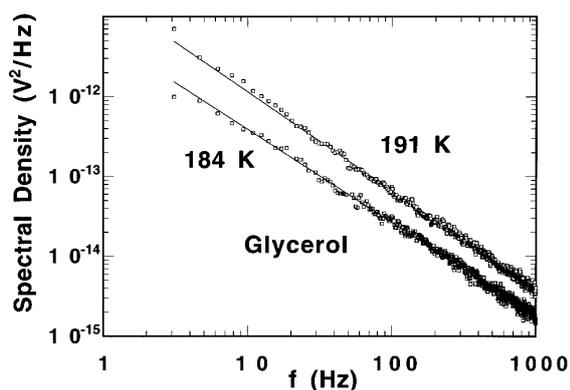
$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{S_{U1}}{|Z_1 + Z_2|^2} \operatorname{Re}\{Z_2\} \quad (2.63)$$

$$P_{2 \rightarrow 1} = \frac{S_{U2}}{|Z_1 + Z_2|^2} \operatorname{Re}\{Z_1\}$$

Es fließt Energie von Glas 1 zu Glas 2. Auf der Zeitskala  $1/\omega_0$  ist Glas 1 wärmer als seine Umgebung. Dennoch zeigt der Temperatursensor, den wir an den Kondensator geklebt haben, die Temperatur  $T_{\text{Bad}}$  an. Der Energieaustausch zwischen Probe, Kondensator und Thermometer ist durch viel schnellere Zeitkonstanten bestimmt, nämlich der Kopplung zwischen Phononen und Elektronengas des Thermometers. Wie jedes andere Messgerät haben auch Thermometer eine Bandbreite. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Temperatur der langsamen Freiheitsgrade in alternden Gläsern zu messen.

### 2.4.6 Rauschmessungen an strukturellen Gläsern

Die ersten Messungen von Polarisationsfluktuationen in strukturellen Gläsern wurden von Israeloff *et al.* [22, 23, 24] an Glycerin durchgeführt. Gemessen wurde die spektrale Leistungsdichte der Strom- und Spannungsfluktuationen. Ein Vergleich zwischen dielektrischen Spektren und Rauschspektren blieb dabei weitestgehend aus<sup>1</sup>. In dem Temperaturbereich um den Glasübergang fanden Israeloff *et al.* Rauschspektren, die durch ein Potenzgesetz  $1/f^\sigma$  beschrieben werden (siehe Abb. 2.9).



**Abb. 2.9:** Die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens von Glycerin in einem Probenkondensator mit 10 pF Leerkapazität. Die Messung ist [24] entnommen. Als Fitfunktion wurde  $1/f^\sigma$  mit  $\sigma = 0,16$  für 184 K und  $\sigma = 0,23$  für 191 K verwendet.

Israeloff und Grigera gelang 1999 die Messung einer erhöhten effektiven Temperatur [25]. In dem an Glycerin durchgeführten Alterungsexperiment erfolgte keine separate Messung von Fluktuation und Dissipation. Stattdessen wurde der Probenkondensator in eine Parallelschaltung mit einer großen Induktivität gebracht. Hierdurch wurde das Spannungsrauschen gefiltert. Das resultierende Rauschspektrum folgte einer Resonanzkurve mit einem Maximum bei 7 Hz. Der Verlauf des Rauschspektrums wurde gefittet. Aus den Fitparametern konnten  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  und  $T_{\text{eff}}$  bei der Resonanzfrequenz von 7 Hz bestimmt werden. Bei einer Badtemperatur von 179,8 K ergab sich  $T_{\text{eff}}(7 \text{ Hz}) \approx 184,5 \text{ K}$ . Diese erhöhte effektive Temperatur begann sich erst nach über  $5 \cdot 10^4 \text{ s}$  langsam der Badtemperatur anzunähern.

Zu völlig anderen Ergebnissen gelangten Ciliberto *et al.* [26]. Sie bestimmten die Spannungsfluktuationen von Laponit, einem künstlich hergestellten Schichtsilikat, während eines Sol-Gel-Übergangs. Die Dissipation wurde durch die Antwort auf eine Anregung mit weißem Rauschen gemessen. Hieraus wurde eine frequenzabhängige effektive Temperatur berechnet. Bei Zimmertemperatur erreichte  $T_{\text{eff}}$  Werte von weit über  $10^4 \text{ K}$ . Der Grund hierfür waren abrupte Signaländerungen (*spikes*) in dem gemessenen Spannungsrauschen. Diese verursachten große Zusatzbeiträge in dem niederfrequenten Bereich der spektralen Leistungsdichte. Eine sinnvolle Interpretation

<sup>1</sup>In [22] wird der Temperaturverlauf von  $S_I$  und  $\epsilon''$  bei einer festen Frequenz von 1 kHz verglichen. Ein frequenzabhängiger Vergleich von Fluktuation und Dissipation wurde nicht angestellt. Diese Lücke wird in dieser Arbeit geschlossen.

---

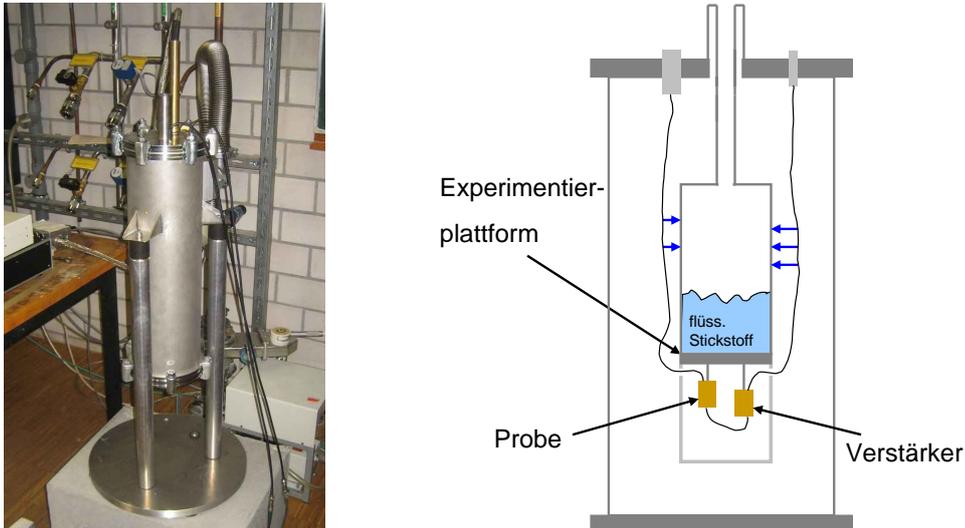
dieser extremen effektiven Temperaturen wird zusätzlich dadurch erschwert, dass entsprechende rheologische Experimente an Laponit zu dem Ergebnis  $T_{\text{eff}} = T_{\text{Bad}}$  gelangten [27, 28].



## 3. Experimentelle Methoden

### 3.1 Experimenteller Aufbau

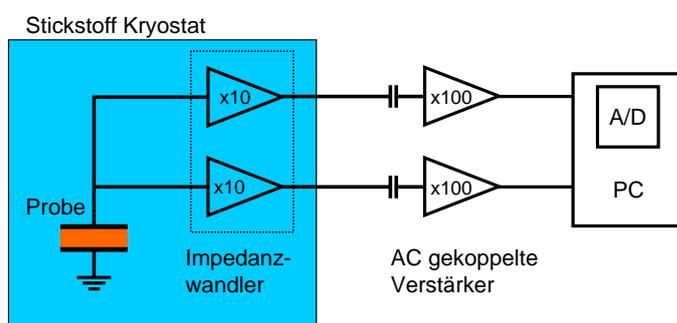
Die Glasübergangstemperatur von Tripropylenglycol [6] liegt bei 192 K, die von Glycerin [29] bei 185 K. Dieser Temperaturbereich ist bequem zugänglich, wenn flüssiger Stickstoff als Kühlmittel verwendet wird. In Abbildung 3.1 ist der verwendete Stickstoffkryostat zu sehen. Der Kryostat ruht auf drei Dämpfern aus Schwingmetall<sup>®</sup>, um das Experiment vor Trittschall zu schützen. Nähere Details zu dem Kryostaten finden sich in [30].



**Abb. 3.1:** (links) Fotografie des Stickstoffkryostaten. (rechts) Schematische Skizze vom Innenleben des Kryostaten. An der 77 K kalten Experimentierplattform hängen der Probenkondensator und ein Gehäuse, in dem sich die Ausseelektronik befindet.

Der Probenkondensator und ein Gehäuse, in dem sich eine Verstärkerschaltung befindet, sind mit Edelstahlgewindestangen an die 77 K kalte Experimentierplattform geschraubt. Über Heizwiderstände lassen sich Probenkondensator und Elektronikgehäuse separat auf die gewünschte Temperatur heizen. Die Ausseelektronik befindet sich auf der Experimentierplattform, um den Kabelweg zum Probenkondensator möglichst kurz zu halten. Das Kabel stellt eine Parasitärkapazität parallel zur Probenimpedanz dar. Man ist schließlich nicht an den dielektrischen Eigenschaften des Kabels interessiert, sondern an denen der Probe. Zudem wird durch das Kühlen

der Elektronik der Rauschbeitrag der Verstärker vermindert. Das störende Eigenrauschen der Elektronik lässt sich noch weiter reduzieren, indem das Signal zweimal parallel ausgelesen und anschließend kreuzkorreliert wird. Diese Technik ist in Abschnitt 3.4.2 im Detail erklärt. Die Datenauswertung erfolgt auf einem PC, nachdem das Signal von einer A/D-Wandlerkarte digitalisiert wurde. Um besser an den Arbeitsbereich der A/D-Karte angepasst zu sein, wird das Signal zuvor noch ein zweites Mal verstärkt. Da die in Abschnitt 3.3 erklärten Impedanzwandler dem Spannungsrauschen einen Gleichspannungsanteil überlagern, ist es an dieser Stelle nötig, das Signal AC zu koppeln. In den folgenden Abschnitten wird dem Signalweg folgend auf die einzelnen Komponenten des Experiments eingegangen.



**Abb. 3.2:** Signalweg des Experiments. Probenkondensator und Ausleseelektronik befinden sich mit separater Temperatursteuerung in einem Stickstoffkryostaten. Die Spannungsfluktuationen werden zweimal parallel ausgelesen. Das Signal wird ein zweites Mal verstärkt, bevor es digitalisiert und von einem PC aufgezeichnet wird.

### 3.2 Probenkondensator und Kabel

Die Probe befindet sich in einem Zylinderkondensator aus Edelstahl. Das Material Edelstahl wurde gewählt, da es chemisch sehr beständig ist. Hierfür wurde auch der Nachteil in Kauf genommen, dass Edelstahl thermisch recht träge ist. Um Temperaturgradienten entlang der Zylinderachse zu vermeiden, wurde eine Kupferbacke an den Kondensator geklemmt. Der Abstand zwischen äußerem und innerem Zylindermantel beträgt lediglich  $150\ \mu\text{m}$ . Bei der Dimensionierung des Kondensators ist zu beachten, dass die Leerkapazität  $C_0$  groß ist im Vergleich zur vorhandenen Kabelkapazität. Allerdings darf die Leerkapazität nicht beliebig groß gewählt werden. Eine größere Leerkapazität führt zu einem kleineren Widerstand  $R = 1/(\omega\epsilon''C_0)$  und somit zu einem kleineren Rauschsignal. Als Kompromiss zwischen diesen beiden gegenläufigen Anforderungen wurde eine Leerkapazität von ca.  $21\ \text{pF}$  gewählt. Die

Kapazität des gefüllten Kondensators ist von der Größenordnung 200 pF und somit etwa zehnmal größer als die Kabelkapazität, die 20 pF beträgt.



**Abb. 3.3:** Fotografie der bestückten Experimentierplattform. Links ist der Zylinderkondensator zu sehen, in dem sich die Probe befindet. Damit keine Temperaturgradienten entlang der Zylinderachse entstehen, wird eine Kupferbacke an den Kondensator geklemmt. Ein möglichst kurzes Koaxialkabel mit Edelstahllinnenleiter verbindet den Kondensator mit der Ausleseelektronik, die rechts im Bild zu sehen ist.

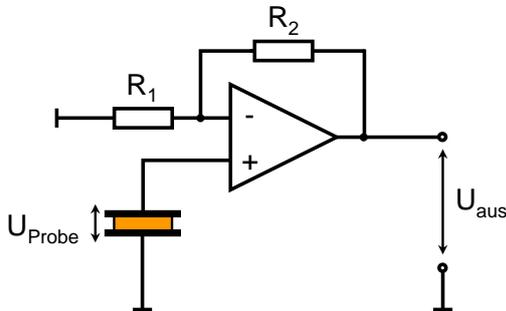
Es ist unbedingt nötig, ein Kabel aus thermisch schlecht leitendem Material zu verwenden. Der innere Zylindermantel wird nur über die  $150\ \mu\text{m}$  dicke Probenschicht von dem äußeren Zylindermantel gekühlt. Um einen thermischen Kurzschluss mit der etwa 200 K kalten Elektronik zu vermeiden wird ein 16 cm langes Mini-Koaxialkabel mit Edelstahllinnenleiter benutzt.

### 3.3 Ausleseelektronik

#### 3.3.1 Elektrometerverstärker als Impedanzwandler

Die Spannungen, die durch die Brownsche Bewegung der Dipolmoleküle verursacht werden, sind natürlich recht klein. Typische Signalamplituden betragen etwa 10 bis  $100\ \mu\text{V}$ . Die experimentelle Herausforderung liegt jedoch weniger in der Kleinheit der fluktuierenden Spannung als in der Tatsache, dass diese über einem extrem großen Widerstand abfällt. Im Bereich des Glasübergangs liegt der elektrische Widerstand der Probe im niederfrequenten Bereich zwischen  $1\ \text{G}\Omega$  und  $100\ \text{G}\Omega$ . Damit die Spannungsfluktuationen überhaupt in einem Messgerät abfallen, muss dessen Eingangswiderstand deutlich größer sein als der Probenwiderstand. Man kann sich dieses Problem auch aus einem anderen Blickwinkel klar machen. Die Probenimpedanz bildet mit der Eingangsimpedanz des Messgeräts eine Parallelschaltung. Der Ersatzwiderstand wird durch den kleineren der beiden parallel geschalteten Widerstände dominiert. Wenn der Eingangswiderstand des Messgeräts nicht deutlich größer als der Probenwiderstand ist, misst man nur das Johnson-Nyquist-Rauschen des Eingangswiderstandes. Aus diesem Grund benötigt man einen Impedanzwandler, also eine Schaltung, welche die über der Probenimpedanz abfallenden Spannungen niede-

rohmgig zur Verfügung stellt. Als Impedanzwandler dienen Operationsverstärker, die wie in Abbildung 3.4 als Elektrometerverstärker verschaltet sind.



**Abb. 3.4:** Ein Operationsverstärker, als Elektrometer verschaltet. Der Probenkondensator ist direkt mit dem nichtinvertierenden Eingang verbunden, dessen Impedanz größer  $10^{15}\Omega$  ist. Das Verhältnis der beiden Widerstände bestimmt die Verstärkung.

Der Probenkondensator ist direkt mit dem nichtinvertierenden Eingang des Verstärkers verbunden. Die Eingangsstufe der verwendeten Operationsverstärker basiert auf Sperrschicht-Feldeffekttransistoren (JFETs). Diese haben im Prinzip eine rein kapazitive Eingangsimpedanz, also einen unendlich hohen Eingangswiderstand. Der invertierende Eingang ist über den Gegenkopplungswiderstand  $R_2$  mit dem Ausgang verbunden. Aufgrund des hohen Eingangswiderstandes kann durch die Eingänge kein Strom fließen. Der Strom durch  $R_2$  muss daher gleich dem Strom durch  $R_1$  sein. Die beiden Widerstände bilden somit einen Spannungsteiler, der durch folgende Gleichung beschrieben wird:

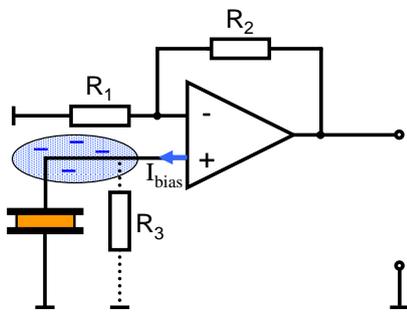
$$I = \frac{U_{\text{aus}}}{R_1 + R_2} = \frac{U_{\text{Probe}} + U_d}{R_1} = \frac{U_{\text{Probe}}}{R_1} \quad (3.1)$$

Die über dem Widerstand  $R_1$  abfallende Spannung lässt sich schreiben als Summe der zu messenden Probenspannung  $U_{\text{Probe}}$  und  $U_d$ , der Spannungsdifferenz zwischen invertierendem und nichtinvertierendem Eingang. Da Spannungsdifferenzen an den Eingängen aufgrund der Gegenkopplung immer ausgeglichen werden gilt  $U_d = 0$ . Wie Gleichung (3.1) zeigt, wird die Spannung  $U_{\text{Probe}}$  um einen Faktor  $V = 1 + R_2/R_1$  verstärkt. Die Verstärkung wird also ausschließlich durch das Verhältnis der beiden Widerstände bestimmt und nicht durch den Operationsverstärker. Da die Schaltung als Impedanzwandler dienen soll, genügt eine kleine Verstärkung. Gewählt wurde ein Faktor 10, was ausreichte, damit das Rauschsignal aus der Probe nicht im Eigenrauschen des Verstärkers untergeht.

### 3.3.2 Aufladen der Eingänge bei hochohmiger Belastung

Bei Eigenschaften wie unendlich hohen Eingangswiderständen ist implizit klar, dass es sich um Idealisierungen handelt. Die Eingangswiderstände der verwendeten Operationsverstärker werden im Datenblatt [31, 32] als größer  $10^{15}\Omega$  angegeben und stellen

somit keine Limitierung für das Experiment dar. Ein endlicher Eingangswiderstand bedeutet allerdings auch einen endlichen Stromfluss durch den Eingang. Bei Operationsverstärkern mit JFET-Eingangsstufe wird der Eingangsstrom von Leckströmen in der Sperrschicht des Feldeffekttransistors bestimmt. Im Gegensatz zu den endlichen Eingangswiderständen stellen die Eingangsleckströme aus folgendem Grund eine große Schwierigkeit dar: Beim Abkühlen der Probe sinkt auch deren Gleichstromleitfähigkeit. Irgendwann ist die Gleichstromleitfähigkeit der Probe so schlecht, dass der Leckstrom aus dem nichtinvertierenden Eingang nicht mehr abfließen kann. Wie in Abbildung 3.5 skizziert, sammeln sich Ladungen zwischen Probe und Eingang. Die Potentialdifferenz zwischen den Eingängen wächst an, bis der Verstärker schließlich in Sättigung geht und eine Messung unmöglich wird.



**Abb. 3.5:** Im Bereich des Glasübergangs wird die Gleichstromleitfähigkeit der Probe so schlecht, dass der Eingangsleckstrom  $I_{bias}$  nicht mehr abfließen kann. Der nichtinvertierende Eingang lädt sich auf, und der Verstärker geht in Sättigung. Es ist nicht sinnvoll, die Ladungen über einen zusätzlichen Widerstand  $R_3$  abfließen zu lassen, da dieser die Probe „kurzschließt“.

Die übliche Strategie, um ein Aufladen der Eingänge zu vermeiden, wäre es, dem Eingangsstrom durch den zusätzlichen Widerstand  $R_3$  einen Pfad zum Abfließen zu bieten. Damit über  $R_3$  ausreichend Strom abfließen kann, muss der Widerstand kleiner sein als der Probenwiderstand, über den der Eingangsstrom ja nicht mehr abfließen kann. Dies bedeutet aber gleichzeitig, dass die Schaltung nicht das Rauschsignal aus der Probe verstärkt, sondern das Spannungsrauschen von  $R_3$ . Die Probe und  $R_3$  bilden eine Parallelschaltung, in welcher  $R_3$  als der kleinere Widerstand dominiert.

### 3.3.3 Auswahl eines Operationsverstärkers

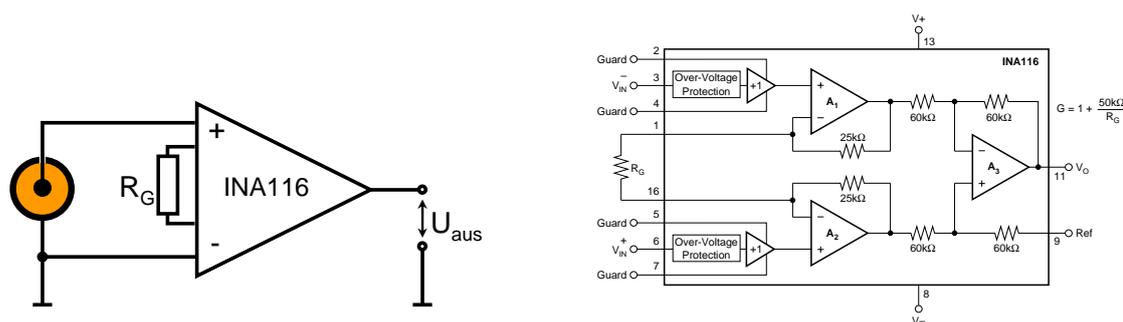
Da es nicht möglich ist, dem Eingangsstrom einen Pfad zum Abfließen zu geben, können lediglich Schritte unternommen werden, um das Problem zu mildern. Einer dieser Schritte ist, die Schaltung mit einer kleinen Verstärkung zu betreiben. Auf diese Weise können größere Spannungsdifferenzen an den Eingängen bewältigt werden, bevor der Verstärker in Sättigung gezwungen wird. Die wichtigste Maßnahme ist jedoch die Wahl des richtigen Operationsverstärkers. Als Verstärker mit niedrigem Eingangsleckstrom kommen nur solche mit JFET- oder MOSFET-Eingangsstufe in

Frage. MOSFETs haben zwar die niedrigeren Eingangsströme, müssen aber durch eine Diode vor Überspannungen geschützt werden. Hierdurch steigen die Leckströme auf das Niveau typischer JFET-Operationsverstärker, also auf einige pA. Seit einiger Zeit sind jedoch auch JFET-Operationsverstärker kommerziell erhältlich, deren Eingangsleckströme im fA Bereich liegen. Den Datenblättern ist nicht zu entnehmen wie die Hersteller diese bemerkenswerten Werte erreichen. Ein aufschlussreicher Artikel hierzu findet sich unter [33].

Ein weiterer Grund spricht dafür, bei der Wahl eines Operationsverstärkers einem niedrigen Eingangsstrom oberste Priorität einzuräumen. Solange es dem Eingangsstrom noch möglich ist, durch die Probe abzufließen, verursacht dies ein Spannungsabfall über der Probe. Die Stärke des Eingangsstroms ist ebenfalls Fluktuationen unterworfen. Dieses Stromrauschen führt zu einem parasitären Spannungsrauschen, das mit steigender Probenimpedanz zunimmt. Dieses parasitäre Spannungsrauschen wird zwar durch den Verstärker verursacht, fällt aber direkt über der Probe ab. Es ist deshalb nicht möglich, diesen Rauschbeitrag durch die in Abschnitt 3.4.2 erklärte Methode des parallelen Auslesens mit anschließender Kreuzkorrelation zu unterdrücken.

Für diese Arbeit wurde zunächst mit dem OPA128 [31] der Firma Burr-Brown gearbeitet. Trotz eines Eingangsleckstroms von nur 75 fA konnten mit dem OPA128 die Proben nur bis zu Temperaturen knapp unterhalb des dielektrischen Glasübergangs gemessen werden. Ab Relaxationszeiten von einigen tausend Sekunden war der Probenwiderstand so groß, dass der Verstärker innerhalb weniger Sekunden in Sättigung ging. Da bei den gegebenen Kühlraten von 0.5 bis 1 K/min die unterkühlte Flüssigkeit erst bei noch niedrigeren Temperaturen aus dem Gleichgewicht fällt war es nicht möglich Nichtgleichgewichtsdynamik und Altern zu beobachten.

Der Vorstoß zu tieferen Temperaturen gelang schließlich mit dem INA116, einem integrierten Schaltkreis, der ebenfalls von Burr-Brown gefertigt wird. Es handelt sich hierbei um einen sogenannten Instrumentenverstärker, also eine Schaltung, die, wie in Abbildung 3.6 rechts zu sehen ist, aus drei Operationsverstärkern besteht. Instrumentenverstärker werden im Deutschen auch sehr treffend als Elektrometer-subtrahierer bezeichnet. Sie sind aus zwei Elektrometerverstärkern aufgebaut, deren Ausgangssignale anschließend voneinander subtrahiert werden. Über einen externen Widerstand  $R_G$  kann die Verstärkung festgelegt werden. Der Vorteil eines Instrumentenverstärkers gegenüber einem klassischen Elektrometer ist – neben der hohen Gleichtaktunterdrückung – die Tatsache, dass zwei hochohmige Eingänge zur Verfügung stehen. Von diesem Vorteil wurde allerdings überhaupt kein Gebrauch gemacht. Die äußere Elektrode des Zylinderkondensators wurde auf Masse gelegt, um eine bessere Abschirmung gegen elektromagnetische Störfelder zu erreichen. Der Grund für die Verwendung des INA116 war sein niedriger Eingangsleckstrom von nur 3 fA. Im Gegensatz zu allen anderen uns bekannten Operationsverstärkern kann der INA116



**Abb. 3.6:** (links) Verwendete Schaltung, um mit dem Instrumentenverstärker INA116 Spannungsfluktuationen zu messen. Im Gegensatz zu anderen Skizzen ist hier von Bedeutung, dass sich die Probe in einem Zylinderkondensator befindet. Die äußere Elektrode wurde auf Masse gelegt, um eine bessere Abschirmung gegen elektromagnetische Störfelder zu erreichen. (rechts) Blockschaltbild des INA116.

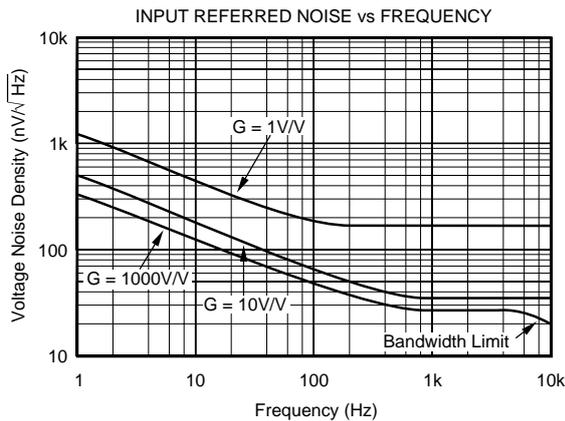
sogar mit offenem Eingang betrieben werden, ohne sofort in Sättigung zu gehen. Die Eingänge laden sich zwar trotzdem auf, aber sehr viel langsamer. Die Zeitspanne, in der die Schaltung (siehe Abb. 3.6 links) bei extrem hochohmiger Belastung stabil betrieben werden konnte, war leider starken Schwankungen unterworfen. Sie reichte von einigen Minuten bis zu 20 Stunden.

### 3.3.4 Eigenrauschen von Operationsverstärkern

Das eingangsbezogene Spannungsrauschen von Operationsverstärkern wird im Datenblatt üblicherweise durch das gesamte Rauschspektrum charakterisiert. Wie in Abbildung 3.7 am Beispiel des INA116 gezeigt ist, setzt sich das eingangsbezogene Spannungsrauschen aus einem frequenzunabhängigen Beitrag und einem  $1/f$ -Rauschen zusammen. Im niederfrequenten Bereich, in dem der  $1/f$ -Beitrag dominiert, lagen die gemessenen Spannungsfluktuationen von Glycerin und Tripropylen-glycol stets deutlich über dem Verstärkerrauschen. Der weiße Anteil des parasitären Spannungsrauschens wird durch Widerstände im Operationsverstärker hervorgerufen und lässt sich verringern, wenn man den Verstärker kühlt. Das Verstärkergehäuse hatte während der Messungen Temperaturen im Bereich  $200 \pm 10 \text{ K}$ <sup>1</sup>.

Der zweitwichtigste Beitrag zum Eigenrauschen von Operationsverstärkern ist das eingangsbezogene Stromrauschen. Es wird in Datenblättern oft nur durch wenige Zahlen und nicht durch sein gesamtes Spektrum charakterisiert. Bei JFET-Operationsverstärkern liegt das Eingangsstromrauschen typischerweise 1 bis 2 db

<sup>1</sup>Der INA116 ist vom Hersteller nur bis 233 K spezifiziert, funktioniert aber dennoch bei tieferen Temperaturen. Bei einer Verstärkertemperatur von 200 K reduziert sich das in Abb. 3.7 angegebene weiße Spannungsrauschen um einen Faktor  $\frac{200 \text{ K}}{300 \text{ K}}$  auf  $0.8 \cdot 10^{-15} \text{ V}^2/\text{Hz}$ .



**Abb. 3.7:** Eingangsbezogenes Spannungsrauschen des INA116 [32]. Man beachte, dass auf der Ordinate  $\sqrt{S_U}$  aufgetragen ist.

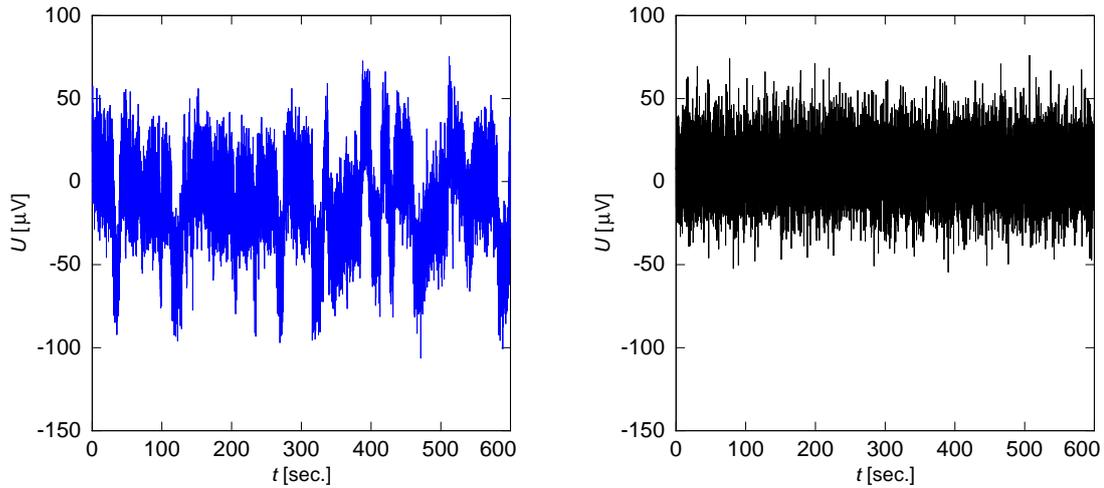
über dem Schrotrauschen des Eingangsstroms [34], welches eine untere Grenze für die Stärke dieses Rauschbeitrags liefert. Genau wie der Eingangsleckstrom selbst ist das Eingangsstromrauschen somit temperaturabhängig. Es ist deshalb davon auszugehen, dass sich der im Datenblatt des INA116 angegebene Wert von  $0.1 \text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$  durch das Kühlen der Verstärker noch weiter reduziert hat.

Eine besondere Rolle kommt dem sogenannten *popcorn noise* zu. Diese dritte interne Rauschquelle von Operationsverstärkern findet in Datenblättern überhaupt keine Erwähnung. Das Phänomen hat sich für die Messung der Spannungsfluktuationen an Gläsern allerdings als so wichtig herausgestellt, dass es im nächsten Abschnitt separat diskutiert wird.

### 3.3.5 Experimentelle Artefakte durch *Popcorn Noise*

Mit Entwicklung der Modenkopplungstheorie [35] wurde eine sogenannte kritische Temperatur  $T_c$  in die Theorie des Glasübergangs eingeführt. Moderne Versionen der Modenkopplungstheorie deuten  $T_c$  als Übergangstemperatur in eine Phase, in der die strukturelle Reorientierung der Moleküle nur noch ruckartig durch „Hüpfprozesse“ (activated hopping processes) geschehen kann [36]. Für viele Glasbildner liegt  $T_c$  etwa 20 % über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  [37]. Für Tripropylenglycol gilt nach dieser Faustregel  $T_c \approx 230 \text{ K}$ .

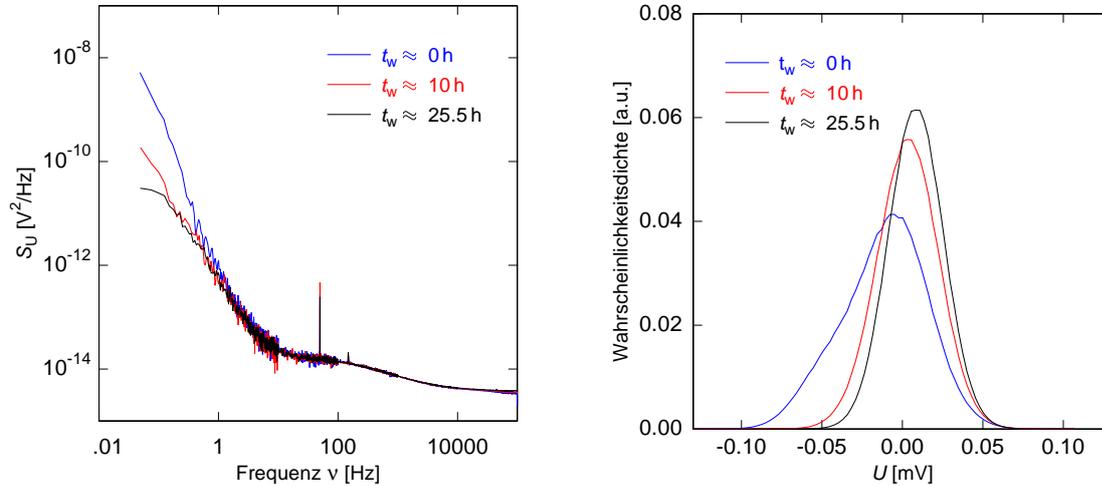
Zunächst deutete vieles darauf hin, dass die Messung von Spannungsfluktuationen direkte Hinweise auf das Szenario der Modenkopplungstheorie bietet. Im Temperaturbereich zwischen 220 K und 210 K wurde das Rauschsignal von Tripropylenglycol plötzlich instabil. Es traten abrupte Signaländerungen auf, die in Abbildung 3.8 links zu sehen sind. Bemerkenswerterweise nahmen diese Sprünge im Signalverlauf mit zunehmender Wartezeit kontinuierlich ab. Abbildung 3.9 zeigt diesen „Alterungsprozess“ anhand der spektralen Leistungsdichte und der Wahrscheinlichkeitsdichte des Rauschsignals. In der spektralen Leistungsdichte verursachen die abrupten Si-



**Abb. 3.8:** Signalverlauf des gemessenen Spannungsrauschens von Tripropylenglycol. (**links**) Wenige Minuten nachdem die Probe von 220 K auf 210 K abgekühlt wurde treten im Spannungsrauschen abrupte Signaländerungen auf. (**rechts**) Die Häufigkeit dieser Sprünge nahm mit zunehmender Wartezeit ab. Nach einer Wartezeit von  $t_w \approx 25,5$  K zeigte das Spannungsrauschen keine Auffälligkeit mehr.

Signaländerungen große Zusatzbeiträge bei niedrigen Frequenzen, welche mit der Zeit abnehmen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte wird durch die ruckartigen Signaländerungen verbreitert und nähert sich nur langsam wieder einer symmetrischen Form an. Die Asymmetrie in der Wahrscheinlichkeitsdichte hin zu negativen Spannungen ist bereits ein erstes Indiz, dass es sich bei diesem Effekt um ein experimentelles Artefakt handelt und nicht um die Reorientierungsdynamik der Probenmoleküle. Dieser Verdacht hat sich erhärtet, als sich zeigte, dass Häufigkeit und Form der sprunghaften Signaländerungen von der Temperatur des Verstärkergehäuses abhingen. Am überzeugendsten war jedoch die folgende Beobachtung: Das Nachfüllen von Stickstoff führte sofort zu einer deutlich sichtbaren Zunahme der *spikes*. Das allerdings nur, wenn zuvor der gesamte Stickstoff aus dem Kryostat abgedampft war. Probenkondensator, Verstärkergehäuse und Verbindungskabel wurden aber während des Nachfüllens von Stickstoff auf konstanter Temperatur gehalten. Die einzige Möglichkeit, durch die sich die Kryostattemperatur unmittelbar auf das Experiment auswirken konnte, war über die Kabel, die von der kalten Elektronik auf Raumtemperatur führen. Diese sind nämlich thermisch an die Experimentierplattform angekoppelt. Diese Kabel wurden dann mit einer Kaptonfolie thermisch an das Verstärkergehäuse angekoppelt, bevor sie mit den Operationsverstärkern verbunden wurden. Dies führte zu einer erheblichen Reduktion der *spikes*. Damit scheint gesichert, dass die abrupten Signaländerungen ihren Ursprung in der Elektronik haben – und nicht in der Probe oder dem Kabel zur Elektronik. In dieser Abreife wurden die auftretenden *spikes*

als experimentelles Artefakt behandelt. Sie wurden aus den Rauschsignalen gelöscht oder die Messung wurde wiederholt.



**Abb. 3.9:** Die kontinuierliche Abnahme der in Abbildung 3.8 gezeigten *spikes* zeigt sich in der spektralen Leistungsdichte (**links**) und der Wahrscheinlichkeitsdichte des Signals (**rechts**).

Die Ursache für die abrupten Signaländerungen ist vermutlich *popcorn noise* aus den Operationsverstärkern. Dieser Effekt wird in der Literatur als eine abrupte Stufenartige Verschiebung der Offset-Spannung beschrieben, welche Amplituden von bis zu einigen hundert Mikrovolt erreichen kann [34, 38]. Als Bedingungen, unter denen Popcorn-Rauschen bevorzugt auftritt, werden hochohmige Eingangsbelastung und niedrige Temperaturen genannt. Die erste Bedingung erklärt, warum die abrupten Signaländerungen erst ab einer bestimmten Proben temperatur auftraten. Zwischen 220 K und 210 K wurde der Probenwiderstand unter den gegebenen Umständen zu groß. Die zweite Bedingung erklärt wie es zu dem falschen Alterungsmechanismus kommen konnte. Die thermisch an die Experimentierplattform angekoppelten Kabel haben die Operationsverstärker über deren *pins* gekühlt. Nachdem der Stickstoff im Kryostat verdampft war, hat sich die Experimentierplattform langsam von 77 K auf 210 K aufgewärmt, was zu einer kontinuierlichen Abnahme der *spikes* geführt hat. Der Test von verschiedenen Operationsverstärkern<sup>2</sup> hat jedoch gezeigt, dass eine entsprechend hochohmige Eingangsbelastung auch bei Raumtemperatur zu Popcorn-Rauschen führt. Wenngleich der genaue Popcorn-Mechanismus weiterhin als unverständlich gilt, gelten Defektstellen im Siliziumgitter der integrierten Schaltkreise als Ursache des Übels. Der Autor von [38] schreibt, er habe noch nie einen Operationsverstärker gesehen, der komplett frei von Popcorn-Rauschen sei. Skepsis ist also an-

<sup>2</sup>OPA128 und INA116 von Burr-Brown, sowie der LF351 von STMicroelectronics.

gebracht, wo immer derartige *spikes* in den Messdaten auftreten. Popcorn-Rauschen könnte auch eine mögliche Erklärung für die in [39] veröffentlichten Messungen sein, die in Abschnitt 2.4.6 kurz angesprochen wurde.

### 3.3.6 Nachverstärker und A/D-Karte

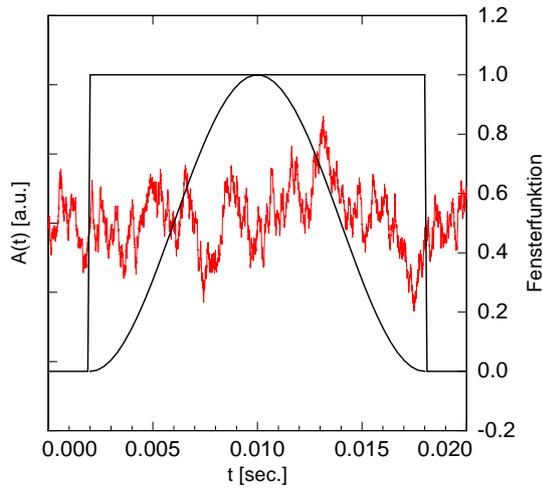
Da die Analog-Digital-Wandlerkarte mit Eingangsspannungen im Bereich  $\pm 10$  V arbeitet muss das Signal noch ein zweites Mal verstärkt werden, damit es nicht zu Digitalisierungsfehlern kommt. Hierzu wurden von der Elektronikwerkstatt zwei Verstärker angefertigt. Da die bereits diskutierten Eingangsleckströme einen Gleichspannungsanteil verursachen, ging das Signal durch einen Hochpassfilter mit  $f_{Gr} = 1/2\pi \approx 0.16$ , bevor es um einen Faktor 100 verstärkt wurde. Als A/D-Wandler kam eine Meilhaus 4610 PCI-Karte mit 16-Bit-Auflösung zum Einsatz. Die maximale Samplingrate von 500 kHz konnte allerdings nicht ausgenutzt werden, da die Daten nicht schnell genug in den Arbeitsspeicher geschrieben wurden. Die größte Samplingrate mit der über einige Minuten Daten aufgenommen werden konnten, betrug etwa 300 kHz.

## 3.4 Signalanalyse

Nachdem das Rauschsignal digitalisiert auf dem PC vorliegt, kann es statistisch ausgewertet werden. Hierzu wurden kleine Programme in der Programmiersprache Python geschrieben. Für das Rechnen mit großen Arrays wurde das Erweiterungspaket NumPy verwendet, in dem auch ein schneller Fourieralgorithmus enthalten ist.

### 3.4.1 Einfache Spektrumsanalyse

Die Samplingrate bestimmt die obere Frequenzgrenze des Spektrums. Wird das Rauschsignal z.B. mit 200 kHz abgetastet, so ist nach dem Nyquist-Shannon-Theorem 100 kHz die größte spektrale Komponente, die noch zugänglich ist. Auf einen Anti-Alias-Filter konnte verzichtet werden, da das Spannungsrauschen der Probe mit zunehmender Frequenz ohnehin stark abfällt. Der Abstand zwischen den einzelnen Frequenzpunkten wird von der Signallänge bestimmt. Für eine Signallänge von  $T = 40$  sec. ergibt sich z.B.  $\Delta f = 1/T = 0,025$  Hz, was auch gleichzeitig die untere Grenzfrequenz des Spektrums ist. Bevor das Signal fouriertransformiert wird, multiplizieren wir es noch mit einer Fensterfunktion. Dies mag auf den ersten Blick wie eine unnötige Verzerrung des Signals erscheinen. Implizit multipliziert man das Signal jedoch stets mit einem Rechteckfenster, indem man ein endliches Zeitintervall auswählt. Versucht man ein Rechteckfenster durch Superposition von Sinus- und Ko-



**Abb. 3.10:** Durch die Auswahl eines endlichen Zeitintervalls multipliziert man das Signal implizit mit einer Rechteckfunktion. Dies führt im Fourierraum zu Verzerrungen. Es ist günstiger, das Signal mit einer geeigneten Fensterfunktion wie dem ebenfalls eingezeichneten  $\cos^2$ -Fenster zu multiplizieren.

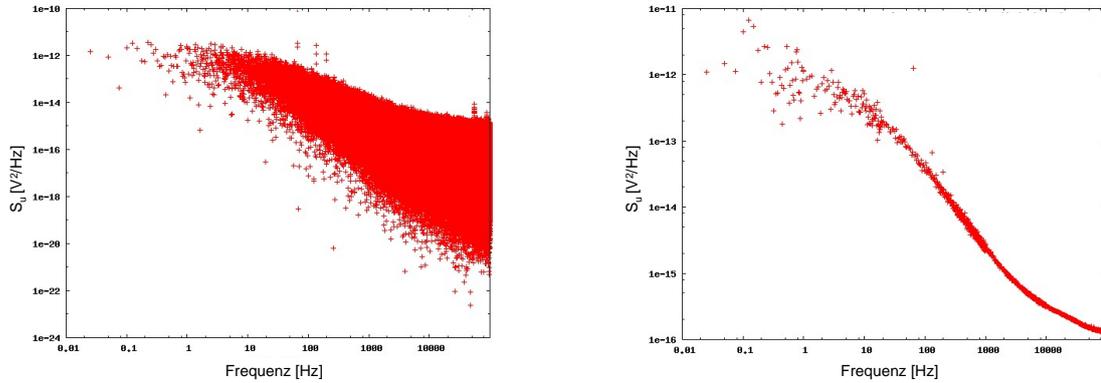
sinusfunktionen darzustellen, wird klar, warum dies ungünstig ist. Für den Sprung des Rechteckfensters von Null auf Eins benötigt man unendlich viele Fourierkoeffizienten, man hat aber nur endlich viele zur Verfügung. Ein Rechteckfenster verzerrt das Signal im Fourierraum viel stärker, als dies bei einer geeigneten Fensterfunktion der Fall ist. Die Auswahl einer Fensterfunktion scheint eine eigene Wissenschaft zu sein, über die man sich in dem Übersichtsartikel [40] informieren kann. Prinzipiell liefert jede gerade Funktion, die langsam ansteigt und wieder abfällt, bessere Resultate als das Rechteckfenster. Gewählt wurde ein  $\cos^2$ -Fenster, das auch unter dem Namen Hanningfenster bekannt ist.

Bei einer Signallänge von 40 Sekunden und einer Samplingrate von 200 kHz ergeben sich 8 Millionen Datenpunkte, die in einen Array  $\mathbf{U}$  geschrieben werden. Um die spektrale Leistungsdichte zu berechnen, wendet man nun einen schnellen Fourieralgorithmus auf  $\mathbf{U}$  an und multipliziert noch mit einem passenden Normierungsfaktor.

$$\mathbf{S}_{\mathbf{U}} = \frac{2T}{N^2} \frac{1}{\sum_k |\tilde{w}_k|^2} |\text{FFT}(\mathbf{U})|^2 \quad (3.2)$$

Da bei der Multiplikation mit der Fensterfunktion Leistung verloren geht, muss zusätzlich durch die Summe der quadrierten Fourierkoeffizienten des Fensters  $\tilde{w}_k$  geteilt werden.  $N$  ist die Anzahl der Datenpunkte. Die Einträge des Arrays  $\mathbf{S}_{\mathbf{U}}$  haben den Abstand  $\Delta\nu = 1/T$ . Wenn man  $S_u(\omega)$  auf diese Weise berechnet, sieht das Ergebnis leider wie in Abbildung 3.11 links aus. Obwohl in jeden Punkt im Spektrum alle 8 Millionen Datenpunkte eingehen, wird nur ein sehr schlechter Grad an statistischer Genauigkeit erreicht. Dies lässt sich auch nicht verbessern, wenn man noch mehr Datenpunkte aufnimmt. Verdoppelt man beispielsweise die Signallänge, verdoppelt sich auch die Frequenzauflösung. Zwischen zwei bestehenden Frequenzpunkten kommt jeweils ein Neuer hinzu, ohne dass sich die Lage der alten Punkte

ändert. Um die statistische Genauigkeit zu erhöhen, muss gemittelt werden. Dies



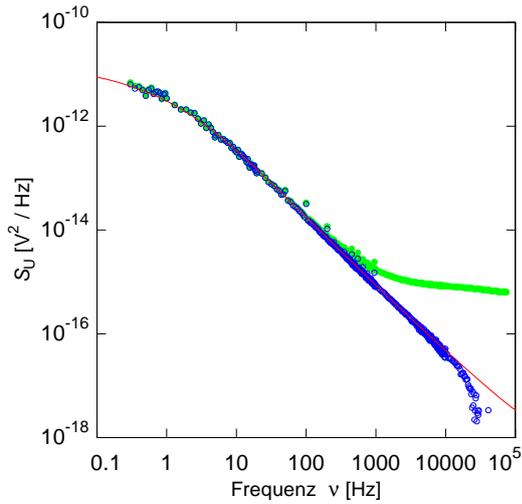
**Abb. 3.11:** (**links**) Ein Spektrum, dass nach Gleichung (3.2) aus 8 Millionen Datenpunkten berechnet wurde. (**rechts**) Dasselbe Spektrum, nachdem aufeinanderfolgende Frequenzpunkte zu einzelnen Frequenz-Bins zusammengefasst wurden.

kann geschehen, indem man viele Spektren hintereinander aufnimmt und anschließend mittelt. Man kann aber auch aufeinanderfolgende Frequenzpunkte zu einem einzelnen Frequenz-Bin zusammenfassen. Bei hohen Frequenzen steht ohnehin eine viel größere Frequenzauflösung zur Verfügung als benötigt. Dies liegt daran, dass die schnelle Fouriertransformation immer nur äquidistante Frequenzpunkte liefert, das Spektrum aber logarithmisch aufgetragen wird. Das rechte Bild in 3.11 entstand, indem in verschiedenen Frequenzbändern über unterschiedlich viele aufeinanderfolgende Punkte gemittelt wurde<sup>3</sup>. Auf diese Weise lassen sich die Datenpunkte gleichmäßig über den logarithmierten Frequenzbereich verteilen. Außerdem wird die Anzahl der Datenpunkte auf ein angenehmes Maß reduziert. Da man aber auch im niederfrequenten Bereich eine gute Statistik haben möchte, wird später noch zusätzlich über viele aufeinanderfolgende Spektren gemittelt.

### 3.4.2 Korrelationspektren

Die vollen Kreise (grün) in Abbildung 3.12 zeigen ein Spektrum, dem ein weißes Verstärkerrauschen von knapp  $10^{15} \text{ V}^2/\text{Hz}$  überlagert ist. In die Kurve aus offenen Kreisen (blau) ging zusätzlich die Information aus einem zweiten Kanal, mit dem das Signal parallel ausgelesen wurde, mit ein. Durch eine Kreuzkorrelation ist es möglich, die unkorrelierten Rauschbeiträge der Verstärker herauszurechnen. Sei  $S(t)$

<sup>3</sup> Im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 5 Hz wurde über 5 aufeinanderfolgende Punkte gemittelt. Für  $5 \text{ Hz} < f \leq 5 \text{ Hz}$  wurde über  $n = 10$  aufeinanderfolgende Punkte gemittelt. Für  $20 \text{ Hz} < f \leq 50 \text{ Hz}$  war  $n = 50$ , für  $50 \text{ Hz} < f \leq 1 \text{ kHz}$  war  $n = 100$ , für  $1 \text{ kHz} < f \leq 10 \text{ kHz}$  war  $n = 1000$  und für  $10 \text{ kHz} < f \leq 100 \text{ kHz}$  war  $n = 10000$ .



**Abb. 3.12:** Die vollen Kreise (grün) zeigen ein Spektrum, dem ein weißes Verstärkerrauschen überlagert ist. Die offenen Kreise (blau) zeigen ein Korrelationsspektrum, in dem das Verstärkerrauschen herausgerechnet wurde. Die durchgezogene Linie (rot) ist eine theoretische Vorhersage für das Rauschspektrum, die aus dielektrischen Messungen und dem FDT erstellt wurde. Das Rauschspektrum zeigt Spannungsfluktuationen von Glycerin bei 193 K.

das Signal, an dem wir interessiert sind, und seien  $A_{1/2}(t)$  die Rauschbeiträge der Verstärker. Dann sind die beiden Spannungen, die am PC digitalisiert werden

$$\begin{aligned} U_1(t) &= S(t) + A_1(t) \\ U_2(t) &= S(t) + A_2(t) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Eine Kreuzkorrelation der beiden Spannungen ergibt

$$\begin{aligned} \langle U_1(t)U_2(t+t') \rangle &= \langle S(t)S(t+t') \rangle + 2\langle S(t) \rangle \langle A(t) \rangle \\ &\quad + \langle A_1(t)A_2(t+t') \rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

Die Kreuzterme fallen heraus, da der Erwartungswert des Verstärkerrauschens jeweils Null ist. Da das Spannungsrauschen der beiden Verstärker unkorreliert ist gilt

$$\langle A_1(t)A_2(t+t') \rangle = 0 \Rightarrow \langle U_1(t)U_2(t+t') \rangle = \langle S(t)S(t+t') \rangle \quad . \quad (3.5)$$

Mit Hilfe des Faltungssatzes kann die Kreuzkorrelation im Fourierraum ausgeführt werden. Die spektrale Leistungsdichte berechnet sich dann in Analogie zu Gleichung (3.2) als

$$\mathbf{S}_U = \frac{2T}{N^2} \frac{1}{\sum_k |\tilde{w}_k|^2} |\text{FFT}(\mathbf{U}_1) \cdot \text{FFT}^*(\mathbf{U}_2)|^2 \quad . \quad (3.6)$$

Mittelt man nun noch wie im vorherigen Abschnitt beschrieben über den Array  $\mathbf{S}_U$ , ergibt sich das in Abbildung 3.12 gezeigte Korrelationsspektrum. In der Praxis lässt sich das Verstärkerrauschen leider nie vollständig unterdrücken. Zum Einen ist die Mittelungszeit endlich. Zum anderen sind Rauschbeiträge der beiden Verstärker nicht völlig unkorreliert. Insbesondere verursacht das Eingangsstromrauschen der Verstärker ein Spannungsrauschen, das über der Probe selbst abfällt. In dieser Arbeit limitierte vor allem die verwendete Analog-Digital-Karte die erreichte Auflösung.

Mit ihr war es nicht möglich die beiden Spannungen  $U_1(t)$  und  $U_2(t)$  gleichzeitig abzugreifen. Die beiden Kanäle wurden mit einer Samplingrate von 300 kHz abwechselnd ausgelesen. Für jeden Kanal stand also eine Samplingrate von 150 kHz zur Verfügung. In dem Bereich, wo sich das Spektrum seiner maximalen Frequenz von 75 kHz annähert, können  $U_1$  und  $U_2$  also gar nicht korreliert sein, da sie um eine Zeitspanne  $\Delta t = 1/150$  kHz gegeneinander versetzt sind. Dies erklärt auch das Wegknicken des gezeigten Korrelationsspektrums bei großen Frequenzen. Dennoch konnte mit dieser Technik das Spektrum bis zu  $10^{-16}$  V<sup>2</sup>/Hz bestimmt werden, was eine ganze Größenordnung unterhalb des Verstärkerrauschens liegt. Berücksichtigt man, dass die Überlagerung mit dem Verstärkerrauschen schon ab  $10^{-14}$  V<sup>2</sup>/Hz zu sichtbaren Abweichungen führt, konnte die Auflösung um zwei Größenordnungen verbessert werden. Weiterführende Informationen zur Rauschunterdrückung durch Kreuzkorrelation finden sich z.B. in [41].

### 3.4.3 Korrelationsfunktionen

Autokorrelationsfunktionen berechnen sich am effizientesten, indem man sich das Wiener-Kinchin-Theorem zunutze macht. Man rechnet die spektrale Leistungsdichte durch eine inverse Fouriertransformation in eine Autokorrelationsfunktion um. Bei  $N$  Datenpunkten skaliert der Rechenaufwand für eine Fouriertransformation mit  $N \log(N)$ . Verzichtet man auf diesen Trick, muss die Autokorrelationsfunktion nach der Formel

$$C_l = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} U_k U_{k+l} \quad (3.7)$$

berechnet werden. Die Indizes stehen für diskrete Zeiten, d.h.  $C_l = C(l \cdot \Delta t)$ . Der Rechenaufwand skaliert hier mit  $N^2$ . Da sich die Autokorrelationsfunktion in unserem Fall über viele Dekaden in der Zeit erstreckt, wird sie über eine logarithmische Zeitachse aufgetragen. Man benötigt daher die Autokorrelationsfunktion  $C_l$  nicht zu allen  $l$ . Es genügt zum Beispiel für  $0,001 \text{ sec} < t \leq 0,01 \text{ sec}$  nur noch jede zehnte Stützstelle von  $C_l$  zu berechnen, für  $0,01 \text{ sec} < t \leq 0,1 \text{ sec}$  nur noch jede hundertste Stützstelle, und so weiter. Auf diese Weise ist auch hier der Rechenaufwand von der Größenordnung  $N \log(N)$ , wenngleich die Rechnung immer noch deutlich langsamer ist als eine zweimalige Fouriertransformation. Die „Abkürzung“ über den Fourierraum kann allerdings nicht mehr genommen werden, wenn man höhere Korrelationsfunktionen, wie beispielsweise die 4-Punkt-Korrelationsfunktion

$$C_{l,m,n} \propto \sum_{k=0}^{N-1} U_k U_{k+l} U_{k+m} U_{k+n} \quad (3.8)$$

berechnen möchte.

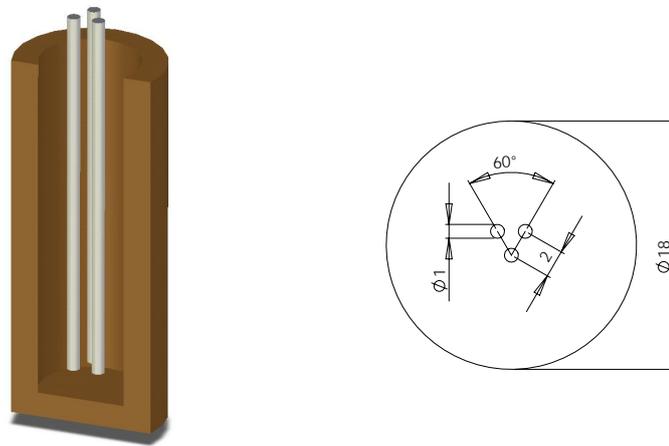
Die gemessenen spektralen Leistungsdichten haben auf der niederfrequenten Seite häufig eine spektrale Form  $1/f^\alpha$  mit  $\alpha \geq 1$ . Behielte das Spektrum diese Form im Limes  $f \rightarrow 0$  bei, würde die Fläche unter dem Spektrum divergieren. In die Zeitdomäne übersetzt bedeutet diese Divergenz, dass der Mittelwert  $\langle U \rangle$  im Limes langer Zeiten nicht wohldefiniert ist. Aus physikalischer Sicht ist es jedoch sinnvoll zu fordern, dass die Autokorrelationsfunktion auf  $\langle U \rangle = 0$  abfällt. Der Signalausschnitt, aus dem eine Korrelationsfunktion berechnet wurde, musste deshalb „von Hand“ um einen entsprechenden Offset verschoben werden.

#### 3.4.4 Zweite Spektren

Eine Methode, höhere Korrelationen in der Frequenzdomäne zu analysieren, bieten die sogenannten zweiten Spektren [42, 43]. Um ein zweites Spektrum zu berechnen, wird das Rauschsignal zunächst in viele kurze Intervalle geteilt. Anschließend berechnet man von jedem Intervall die spektrale Leistungsdichte  $S_U(\nu)$ . Auf diese Weise erhält man eine Zeitreihe von Rauschspektren  $S_U(\nu, t_i)$ . Entscheidet man sich für eine bestimmte Frequenz  $\nu_0$ , bekommt man ein Rauschsignal, das den zeitlichen Verlauf der bei  $\nu_0$  emittierten Rauschleitung wiedergibt. Von diesem Rauschsignal kann man erneut die spektrale Leistungsdichte berechnen. Auf diese Weise erhält man das zweite Spektrum  $S_2(\nu)$  der Frequenz  $\nu_0$ . Das zweite Spektrum ist nicht nur für einzelne Frequenzen, sondern auch für ganze Frequenzintervalle definiert. In diesem Fall integriert man das erste Spektrum über ein bestimmtes Frequenzintervall  $\int_{\nu_1}^{\nu_2} S_U(\nu, t_i) d\nu$  und berechnet das Spektrum des somit erhaltenen Rauschsignals.

### 3.5 Drei-Elektroden-Kondensator

Um räumliche Korrelationen messen zu können, wurde ein Kondensator mit drei Elektroden gefertigt. Als Elektrode diente jeweils ein 35 mm langes Stück Edelstahl-draht mit einem Durchmesser von 1 mm. Die Elektroden bilden ein gleichseitiges Dreieck der Kantenlänge 2 mm (siehe Abb. 3.13 rechts). Die Position der Elektroden wurde mit zwei Platzhaltern aus PVC fixiert. Die flüssige Probe befindet sich in einem Gefäß aus Messing in das die Elektroden getaucht werden. Abbildung 3.13 links zeigt eine schematische Skizze des Aufbaus. Das Messinggefäß wurde mit einem Deckel verschlossen, nachdem die Probe eingefüllt war. Eine der drei Elektroden wurde auf Masse gelegt. Gemessen wurden die Spannungsfuktuationen zwischen der geerdeten Elektrode und den beiden anderen Elektroden. Das Messinggefäß wurde ebenfalls auf Masse gelegt, um den Aufbau vor 50 Hz-Brummen zu schützen. Der Innenrand des Gefäßes hat einen Abstand von etwa 7 mm zu den Elektroden.



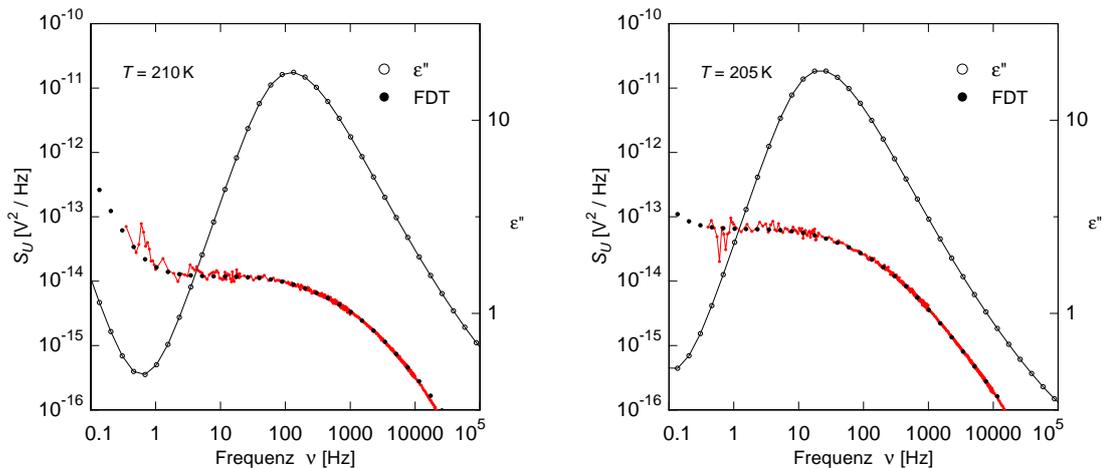
**Abb. 3.13:** (**links**) Skizze des Drei-Elektroden-Kondensators. Das zylinderförmige Messinggefäß wird mit einer Probe gefüllt und mit einem Deckel verschlossen. (**rechts**) Draufsicht mit Bemaßungen. Die Elektroden bilden ein gleichseitiges Dreieck der Kantenlänge 2 mm.



## 4. Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Dielektrischer Verlust vs. Spannungsrauschen

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie sich die typischen Merkmale glasiger Dynamik in dem Rauschspektrum der Spannungsfuktuationen beobachten lassen.

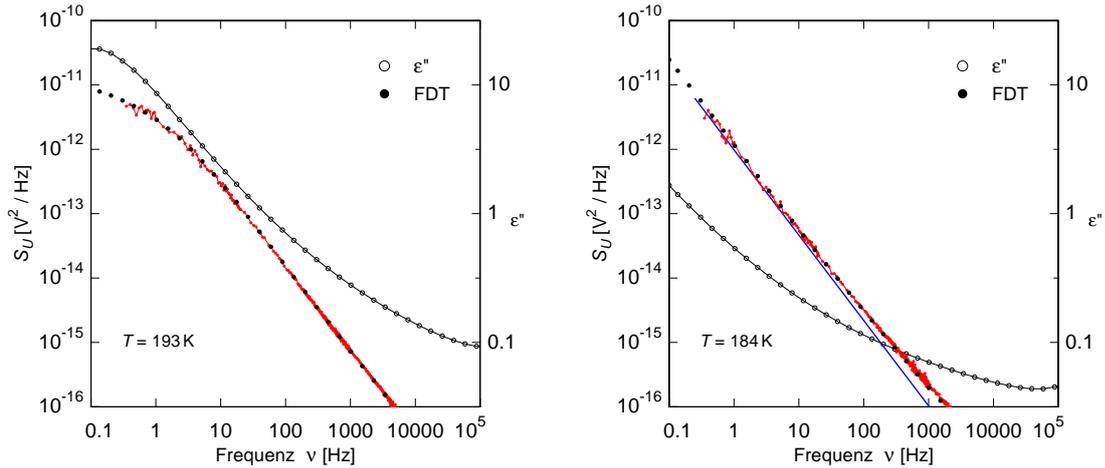


**Abb. 4.1:** Die spektrale Leistungsdichte der Spannungsfuktuationen von Glycerin in einem Probenkondensator mit 21 pF Leerkapazität. Es wurden ebenfalls konventionelle dielektrische Spektren gemessen, um mit dem FDT eine Vorhersage für das Rauschspektrum (volle Kreise) zu berechnen. Auf der rechten Achse ist der dielektrische Verlust aufgetragen. Beim Abkühlen der Probe von 210 K (**links**) auf 205 K (**rechts**) steigt das Plateau im Bereich der niederfrequenten Flanke des  $\alpha$ -Prozesses fast um eine ganze Größenordnung. Bei höheren Frequenzen wird das Plateau zu einer breiten Schulter, die in einen  $1/\nu$ -Abfall übergeht.

In Abbildung 4.1 und 4.2 ist die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens von Glycerin bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Mit einem dielektrischen Spektrometer<sup>1</sup> wurde zudem in einer separaten Messung die Probenimpedanz bestimmt. Auf der rechten Achse ist jeweils der Imaginärteil der dielektrischen Funktion aufgetragen. Im Gegensatz zur dielektrischen Funktion hängen die Absolutwerte der spektralen Leistungsdichte von der Leerkapazität ( $C_0 = 21$  pF) des Probenkondensators ab. Die Probenimpedanz wurde nicht nur benutzt, um  $\epsilon$  zu bestimmen, sondern auch, um mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT) eine Vorhersage für das Rauschspektrum zu berechnen. Wie zu sehen ist, stimmt das berechnete

<sup>1</sup>Novocontrol Alpha-Analyzer

Rauschspektrum (ausgefüllte Kreise) für alle gezeigten Temperaturen sehr gut mit dem gemessenen Rauschspektrum (rote Linie) überein. Das FDT ist also erfüllt. Die Information über die Moleküldynamik ist auch in den Rauschspektren enthalten. Jedes Merkmal im Kurvenverlauf des dielektrischen Verlusts lässt sich übersetzen in ein charakteristisches Merkmal in der spektralen Leistungsdichte der Spannungsfuktuationen.



**Abb. 4.2:** Fortsetzung von Abbildung 4.1 zu tieferen Temperaturen. (**links**) Bei 193 K fällt  $\epsilon''_{\max}$  mit der niedrigsten gemessenen Frequenz von 0,1 Hz zusammen. (**rechts**) 1 K unterhalb des dynamischen Glasübergangs ist der Rauschbeitrag der sekundären Relaxationsprozesse deutlich zu erkennen. Die blaue Gerade hat eine Steigung von  $-1,33$ . Ab 10 Hz beginnt die Steigung der spektralen Leistungsdichte abzuflachen.

Im Bereich der niederfrequenten Flanke des  $\alpha$ -Prozesses weist das Rauschspektrum ein fast waagerechtes Plateau auf (Abb. 4.1). Die schnelle Steigungsänderung des dielektrischen Verlusts um sein Maximum  $\epsilon''_{\max}$  wirkt sich kaum auf das Plateau aus. Erst im Bereich der rechten Flanke des  $\alpha$ -Prozesses geht das Plateau in eine breite Schulter über. Danach mündet die spektrale Leistungsdichte in einen Abfall, der etwa die Steigung  $-1,3$  aufweist. Um dies zu verstehen, rufen wir zwei Formeln ins Gedächtnis, die in Kapitel 2 besprochen wurden. Im Modell der Probe als einer Parallelschaltung von  $R(\nu)$  und  $C(\nu)$  ist der dielektrische Verlust gegeben durch

$$\epsilon''(\nu) = \frac{1}{2\pi\nu R(\nu)} \quad . \quad (4.1)$$

Die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens ist

$$S_U(\nu) = 4k_B T \frac{R(\nu)}{1 + (2\pi\nu R(\nu)C(\nu))^2} \quad . \quad (4.2)$$

Gehen wir davon aus, dass die Eins im Nenner gegenüber dem Term mit der  $RC$ -Zeit vernachlässigt werden kann, dann gilt

$$S_U \propto \frac{1}{\nu^2 R(\nu) C^2(\nu)} \quad (4.3)$$

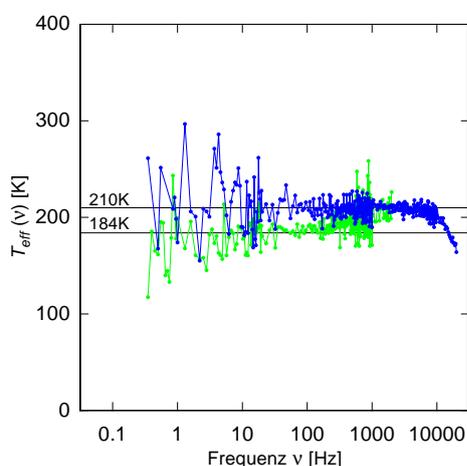
Das Spektrum des Spannungsrauschens ist in dieser Näherung proportional zum dielektrischen Verlust  $\epsilon''$  multipliziert mit  $1/\nu$ . Dieser Verlauf wird allerdings durch die Änderung von  $\epsilon'$ , also der Kapazität, moduliert. Der Realteil der dielektrischen Funktion ändert sich hauptsächlich in dem Frequenzbereich um  $\epsilon''_{\max}$  (vgl. Debye Modell Abb. 2.3 links). Dort beginnt  $\epsilon'$  von einem konstanten Niveau abzufallen. Hierdurch wird die Änderung in  $\epsilon''$ , die ein rasches Abfallen von  $S_U$  zur Folge hätte, teilweise ausgeglichen. Es entsteht die breite Schulter in der spektralen Leistungsdichte. Diese mündet erst in einen  $1/\nu^\sigma$ -Abfall, wenn der Realteil der dielektrischen Funktion wieder annähernd konstant ist. Links von dem Plateau beginnt die spektrale Leistungsdichte mit  $1/\nu^2$  zu steigen (Abb. 4.1 links). Dies ist auf die ionische Leitfähigkeit der Probe zurückzuführen und wird im nächsten Abschnitt etwas ausführlicher besprochen.

Beim Abkühlen der Probe von 210 K auf 205 K (Abb. 4.1) steigt die Höhe des Plateaus fast um eine ganze Größenordnung. Grund für diesen Anstieg im Realteil der Probenimpedanz ist die Verlangsamung der Moleküldynamik, wie sie sich auch an der Linksverschiebung von  $\epsilon''_{\max}$  ablesen lässt. Bei 193 K (Abb. 4.2 links) ist die strukturelle Reorientierung schon so langsam, dass die linke Seite des  $\alpha$ -Peaks nicht mehr zu sehen ist. Dementsprechend liegt auch das Plateau im Rauschspektrum außerhalb der experimentellen Bandbreite. Die gut sichtbare Schulter lässt jedoch erahnen, dass sich das Plateau nun etwa bei  $10^{-11} \text{ V}^2/\text{Hz}$  befindet. Dies entspricht einem Widerstand von  $\text{Re } Z \approx 1 \text{ G}\Omega$ .

In dem Temperaturbereich um den Glasübergang fällt das Rauschspektrum mit einem Potenzgesetz ab. Dies gilt aber nur in dem Frequenzbereich, in dem die sekundären Relaxationsprozesse noch keine Rolle spielen. Bei 184 K (Abb. 4.2 rechts) bewirken die sekundären Relaxationsprozesse ab 10 Hz ein Abflachen des dielektrischen Verlusts. In diesem Frequenzbereich beginnt das Rauschspektrum von dem eingezeichneten Potenzgesetz  $1/\nu^{1,33}$  (blaue Gerade) abzuweichen. Die sekundären Relaxationsprozesse bieten der Probe nicht nur eine zusätzliche Möglichkeit, um Energie zu dissipieren – sie stellen auch eine zusätzliche Rauschquelle dar. In den Arbeiten von Israeloff *et al.* [23, 24] wurde ein solches Verhalten nicht gefunden (vgl. Abb. 2.9).

Zum Schluss dieses Abschnitts soll noch auf die leichten Abweichungen eingegangen werden, die zwischen dem berechneten und dem gemessenen Rauschspektrum bestehen. Das bei 210 K gemessene Rauschspektrum liegt ab 20 kHz leicht unter der FDT-Vorhersage. Diese Abweichung ist auf das in 3.4.2 diskutierte Bandbreitenpro-

blem zurückzuführen. Das bei 184 K gemessene Rauschspektrum beginnt ab einem Niveau von  $8 \cdot 10^{-16} \text{ V}^2/\text{Hz}$ , die Vorhersage des FDT zu überschätzen. In diesem Bereich liegt das Spektrum unter dem Eigenrauschen der Operationsverstärker. Im Gegensatz zu den Messungen bei höheren Temperaturen fällt die spektrale Leistungsdichte bei 184 K bereits bei relativ niedrigen Frequenzen von einigen hundert Hertz unter das Niveau des Verstärkerrauschens. Für die verwendete Messdauer von 10 min reichte in diesem Frequenzbereich die Statistik nicht aus, um durch eine Kreuzkorrelation das Verstärkerrauschen vollständig herauszumitteln. Beide Abweichungen sind in dem doppellogarithmisch aufgetragenen Rauschspektrum nur bei genauem Hinsehen zu erkennen. Sie treten jedoch deutlich zu Tage, wenn man die Daten aus Rausch- und Impedanzmessung verwendet, um die effektive Temperatur zu berechnen (Abb. 4.3).

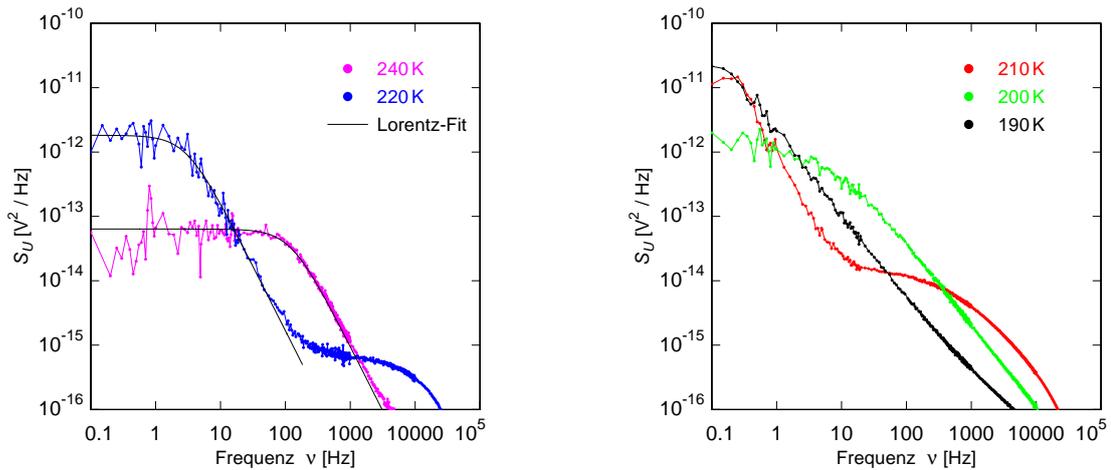


**Abb. 4.3:** Die effektive Temperatur von Glycerin bei 210 K (blau) und bei 184 K (grün). Grundlage für die Berechnung der effektiven Temperatur waren die in Abbildung 4.1 und 4.2 gezeigten Daten. In beiden Fällen sollte die effektive Temperatur der ebenfalls eingezeichneten Badtemperatur entsprechen. Die systematischen Abweichungen bei hohen Frequenzen sind die im Text beschriebenen experimentellen Artefakte.

Die gute Übereinstimmung zwischen den dielektrischen Messungen und den Rauschmessungen lässt sich nur erzielen, wenn einige Punkte beachtet werden. Da das Verbindungskabel zwischen Kondensator und Verstärker eine Parasitärkapazität darstellt, muss es in der dielektrischen Messung mitspektroskopiert werden. Dann ist allerdings immer noch nicht die Eingangskapazität der Operationsverstärker berücksichtigt, die in der Rauschmessung vorliegt, aber in der dielektrischen Messung fehlt. Die Eingangskapazität des INA116 ist in dem Datenblatt mit 7 pF angegeben. Da das Signal von zwei Verstärkern parallel ausgelesen wird, ergibt sich eine Parasitärkapazität von 14 pF, die sich zu  $C = \epsilon' C_0$  addiert. Dieser Wert sollte für alle Messungen gleich sein, kann aber leicht variiert werden, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Gewählt wurde eine Parasitärkapazität von 16 pF. In gleicher Weise kann der Verstärkungsfaktor der Ausleseelektronik als „Fitparameter“ dienen. Gewählt wurde eine Verstärkung von  $10,5 \cdot 100$ . Außerdem wurden die *Peaks*, die durch das 50 Hz Netzbrummen verursacht werden, aus den Rauschspektren gelöscht.

## 4.2 Frequenzdomäne vs. Zeitdomäne

Ein Ziel dieser Arbeit war es, das Polarisationsrauschen nicht nur in der Frequenzdomäne, sondern auch in der Zeitdomäne zu analysieren. In diesem Abschnitt wird die spektrale Leistungsdichte der Autokorrelationsfunktion gegenübergestellt. Die gezeigten Messungen wurden an Tripropyleneglycol in einem Probenkondensator mit 20 pF Leerkapazität gemacht. Abbildung 4.4 zeigt die spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens.

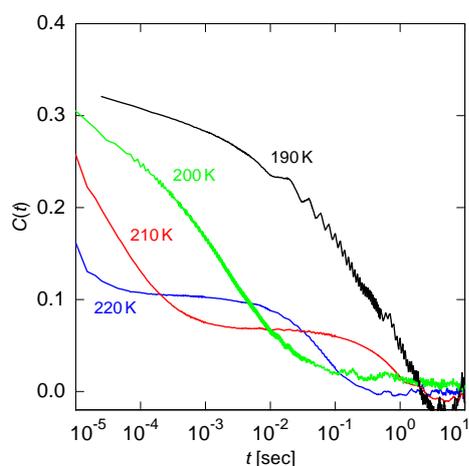


**Abb. 4.4:** Spektrale Leistungsdichte der Spannungsfluktuationen von Tripropyleneglycol in einem Probenkondensator mit 20 pF Leerkapazität bei verschiedenen Temperaturen. **(links)** Bei 240 K trägt ausschließlich die ionische Leitfähigkeit zum Rauschspektrum bei. Das Spektrum lässt sich durch eine Lorentzfunktion fitten. Bei 220 K geht ab 100 Hz die ionische Leitfähigkeit in molekulare Reorientierungsdynamik über. **(rechts)** In diesem Temperaturbereich entspricht das Verhalten den im vorherigen Abschnitt 4.1 diskutierten Kurvenverläufen.

Bei der höchsten gezeigten Temperatur von 240 K trägt ausschließlich die ionische Leitfähigkeit zum Rauschspektrum bei. Um dies zu zeigen wurden die Daten mit der Lorentzfunktion aus Gleichung (2.43) gefittet<sup>2</sup>. In doppellogarithmischer Darstellung ist eine Lorentzfunktion zunächst konstant und fällt dann mit  $1/\nu^2$  ab. Dies entspricht dem theoretischen Verlauf für die spektrale Leistungsdichte einer  $RC$ -Parallelschaltung mit konstantem  $R$  und  $C$  (vgl. Abschnitt 2.4.2). Bei 220 K ist neben der ionischen Leitfähigkeit auch molekulare Reorientierungsdynamik zu sehen. Bei 220 K wird der Probenwiderstand ab etwa 100 Hz frequenzabhängig. Der  $1/\nu^2$  Verlauf knickt ab, und es ergibt sich der im vorherigen Abschnitt am Beispiel

<sup>2</sup>Als Fitparameter ergaben sich 4,8 M $\Omega$  und 270 pF für 240 K, sowie 150 M $\Omega$  und 350 pF für 220 K.

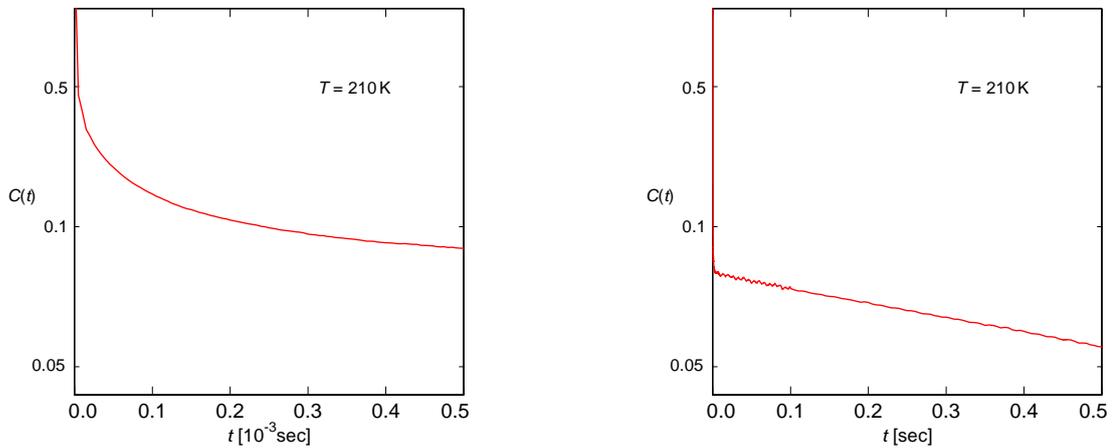
von Glycerin besprochene Kurvenverlauf: Ein Plateau, das über eine breite Schulter in einen Abfall mündet. Mit fallender Temperatur verschiebt sich das Plateau zu niedrigeren Frequenzen und höheren Leistungsdichten. Bei niedrigeren Temperaturen wird der  $1/\nu^2$ -Beitrag von dem Plateau verdrängt, die ionische Leitfähigkeit friert aus. Bei 190 K, also 3 K unterhalb des dynamischen Glasübergangs von Tripropylenglycol [6], ist das Plateau vollständig aus dem beobachteten dynamischen Bereich verschwunden. Bei dieser Temperatur ist auch die strukturelle Reorientierung ausgefroren. Dafür ist bei 190 K ab 100 Hz der Beitrag der sekundären Relaxationsprozesse zu sehen.



**Abb. 4.5:** Normierte Autokorrelationsfunktion des Spannungsrauschens von Tripropylenglycol.

Abbildung 4.5 zeigt die auf  $C(0) = 1$  normierten Autokorrelationsfunktionen des Spannungsrauschens, beginnend bei 220 K. Die Ionenleitfähigkeit bewirkt eine Autokorrelationsfunktion, die mit der Zeitkonstanten  $\tau = RC$  exponentiell abklingt. Da sich die Messungen über 6 Dekaden in der Zeit erstrecken, ist die Zeitachse logarithmisch aufgetragen. In dieser Darstellung sind die schnellen Zeiten extrem gestreckt, und ein exponentieller Zerfall wird zu einem Plateau langgezogen. Beim Abkühlen der Probe von 220 K auf 210 K verschiebt sich dieses Plateau leicht nach unten. Die Zeit, die  $C(t)$  benötigt, um auf Null abzufallen, ändert sich um eine Größenordnung von einer Zehntelsekunde auf eine ganze Sekunde. Wie man sowohl bei 220 K als auch bei 210 K sieht, gibt es noch einen schnelleren Abfall bei kurzen Zeiten. Dieser rührt von der Moleküldynamik her. Um den Unterschied zwischen Moleküldynamik und Ionenleitfähigkeit deutlich zu machen, ist in Abbildung 4.6 die Autokorrelationsfunktion bei 210 K mit logarithmischer Ordinate für zwei unterschiedlich lange Zeitbereiche aufgetragen. Wie das rechte Bild zeigt, ist das Langzeitverhalten wie erwartet durch die Ionenleitfähigkeit bestimmt. Diese bewirkt einen exponentiellen Zerfall. Im linken Bild ist die Zeitachse um einen Faktor 1000 gestreckt. Das Bild zeigt den Teil der Korrelationsfunktion, der von der Moleküldynamik bestimmt wird. In diesem Bereich kann die Korrelationsfunktion nicht durch einen exponentiellen Zer-

fall beschrieben werden. Dieses nicht-exponentielle Verhalten ist charakteristisch für unterkühlte Flüssigkeiten und Gläser [44] und kann erklärt werden, indem man ein exponentielles Verhalten unterstellt und über eine breite Verteilung von Zeitkonstanten  $\tau = RC$  mittelt.



**Abb. 4.6:** Autokorrelationsfunktion des Spannungsrauschens von Tripropylenglycol mit logarithmischer Ordinate. **(links)** Bei 210 K ist die Autokorrelationsfunktion auf der Zeitskala einer halben Millisekunde von der Moleküldynamik dominiert. Die Autokorrelationsfunktion zeigt einen nicht-exponentiellen Zerfall, wie es für unterkühlte Flüssigkeiten typisch ist. **(rechts)** Vergrößert man die Zeitachse um den Faktor 1000, sieht man den von der Ionenleitfähigkeit dominierten Bereich. Der Abfall ist exponentiell. Der nicht-exponentielle Abfall aus dem linken Bild sieht auf dieser Zeitskala aus wie eine  $\delta$ -Funktion.

In der Zeitdomäne zeigt sich das Ausfrieren der Ionenleitfähigkeit dadurch, dass der exponentielle Zerfall immer langsamer und schwächer wird. Bei 200 K ist schließlich keine Ionenleitfähigkeit mehr zu sehen, das Plateau in Abbildung 4.5 ist verschwunden.

Bei 190 K ist der Korrelationsfunktion eine Oszillation überlagert. Dies ist das 50 Hz-Netzbrummen, das für die Messungen in der Zeitdomäne eine große Schwierigkeit darstellt. Leider hat sich gezeigt, dass der in Kapitel 3 vorgestellte Aufbau mit zwei parallelen Verstärkern sehr anfällig für 50 Hz-Brummen ist. Die Oszillationen hatten in der normierten Autokorrelationsfunktion eine relative Amplitude von  $\Delta C(t) \approx \pm 0,1$ . Deshalb musste für die Messungen in der Zeitdomäne auf einen alten Aufbau mit nur einem Verstärker<sup>3</sup> zurückgegriffen werden. Dies hat zur Folge, dass den Autokorrelationsfunktionen in Abbildung 4.5 ein Verstärkeruntergrund überlagert ist. Folgt man der Autokorrelationsfunktion von langen zu kurzen Zeiten, so

<sup>3</sup>Verwendet wurde ein OPA128 anstelle eines INA116. Der OPA128 hat ein niedrigeres Spannungsrauschen als der INA116, dafür ist sein Eingangsleckstrom etwas höher, weshalb der Verstärker bereits bei höheren Probertemperaturen in Sättigung geht.

zeigt sich der Verstärkeruntergrund als ein Abflachen von  $C(t)$  ab einem Niveau von etwa  $C(t) \approx 0,23$ .

### 4.3 Höhere Korrelationen

Bei der Interpretation dielektrischer Spektren wird implizit stets davon ausgegangen, dass der  $\alpha$ -Prozess und der langsame  $\beta$ -Prozess unabhängig voneinander sind. Umgekehrt lässt sich mit konventioneller dielektrischer Spektroskopie nicht feststellen, ob die beiden Relaxationsprozesse sich gegenseitig beeinflussen. Konventionelle dielektrische Messungen werden bei einer bestimmten Frequenz durchgeführt; es ist nicht möglich, das System auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen gleichzeitig zu studieren. Mit einer speziellen NMR-Technik gelang es Böhmer *et al.* [4, 5] in Sorbitol Korrelationen zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozess nachzuweisen. Rauschmessungen bieten ebenfalls die Möglichkeit, Korrelationen zwischen Prozessen auf unterschiedlichen Zeitskalen nachzuweisen. Schließlich tragen Prozesse auf allen Zeitskalen gleichermaßen zu dem Rauschen bei. Das Problem besteht darin, eine Korrelation unterschiedlicher Prozesse aus dem Rauschen herauszufiltern. Eine Option hierfür ist die Berechnung von höheren Korrelationsfunktionen. Wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt wurde, verschwindet eine 3-Punkt-Korrelationsfunktion im Falle eines gaußschen Rauschens. Die einfachste, nichtverschwindende höhere Korrelationsfunktion ist daher eine 4-Punkt-Korrelationsfunktion

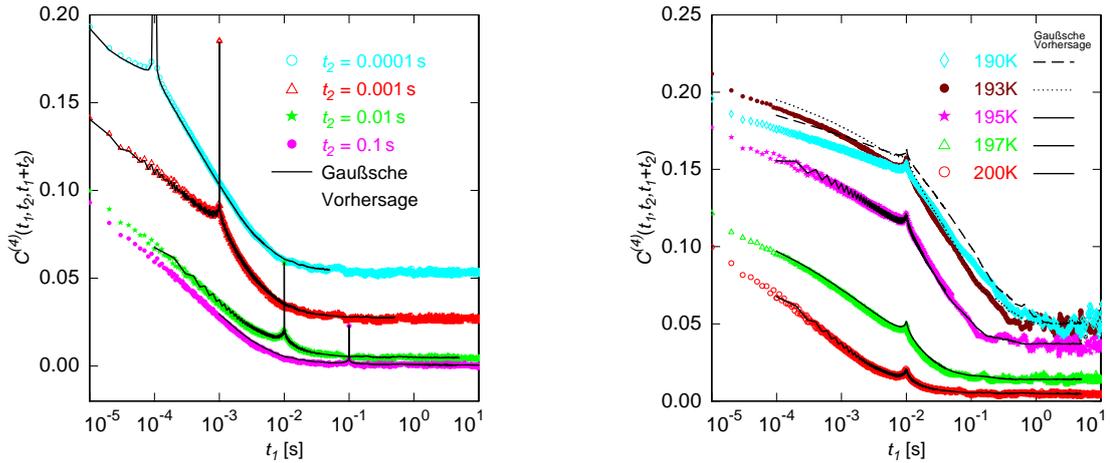
$$C^{(4)}(t_1, t_2, t_3) = \langle U(t)U(t+t_1)U(t+t_2)U(t+t_3) \rangle \quad . \quad (4.4)$$

Um diese noch weiter zu vereinfachen, kann man  $t_3 = t_1 + t_2$  setzen; dann hängt die Funktion  $C^{(4)}$  nur noch von den beiden Variablen  $t_1$  und  $t_2$  ab. Im Falle eines gaußschen Rauschens lässt sich diese 4-Punkt-Korrelationsfunktion durch gewöhnliche 2-Punkt-Korrelationsfunktionen  $C(t) = \langle U(t)U(t+t) \rangle$  ausdrücken. Nach Gleichung 2.22 gilt

$$C_{\text{Gauss}}^{(4)}(t_1, t_2, t_1 + t_2) = [C(t_1)]^2 + [C(t_2)]^2 + C(|t_1 + t_2|) C(|t_1 - t_2|) \quad . \quad (4.5)$$

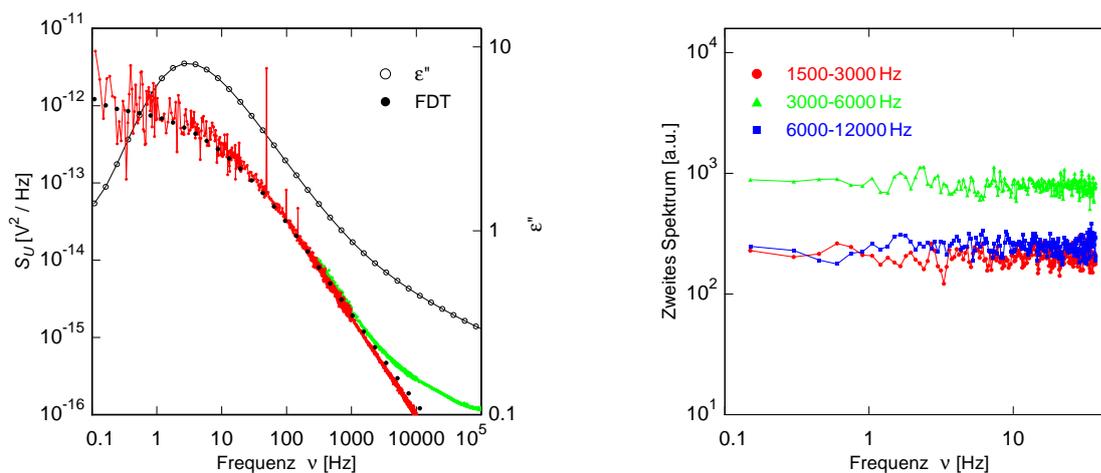
In Abbildung 4.7 ist  $C^{(4)}(t_1, t_2, t_1 + t_2)$  aufgetragen. Darüber hinaus ist mit der in Abbildung 4.5 gezeigten Funktion  $C(t)$  und Gleichung (3.8) eine Vorhersage für den gaußschen Fall eingezeichnet. Wie man sieht, stimmt die gaußsche Vorhersage mit der berechneten 4-Punkt-Korrelationsfunktion überein. Das bedeutet, es gibt keine höheren Korrelationen in dem Rauschen – die Funktion  $C^{(4)}$  enthält keine zusätzliche Information. Die linke Abbildung zeigt einen Schnitt durch verschiedene  $t_2 = \text{const.}$  Ebenen bei einer Temperatur von 200 K. Bei dieser Temperatur liegt der  $\alpha$ -Peak bei etwa 7 Hz und der  $\beta$ -Prozess beginnt bei etwa 1 kHz (siehe Abb. 4.8 links). Beide Prozesse liegen somit innerhalb des dynamischen Bereichs, der von dem Experiment

abgedeckt wird. Abbildung 4.7 rechts zeigt einen Schnitt durch die Ebene  $t_2 = 0,01$  s bei verschiedenen Temperaturen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde der Punkt  $t_2 = t_1$  nicht eingezeichnet. Beim Erreichen der dynamischen Glasübergangstemperatur  $T_g \approx 193$  K kommt es zu leichten Abweichungen zwischen der gaußschen Vorhersage und  $C^{(4)}$ . Diese Abweichungen sind experimentelle Artefakte. Sie sind darauf zurückzuführen, dass das Rauschsignal bei extrem hochohmiger Eingangsbelastung instabil wurde und es zu einer Drift des DC-Offsets kam.



**Abb. 4.7:** 4-Punkt-Korrelationsfunktion  $C^{(4)}(t_1, t_2, t_1 + t_2)$  von Tripropylenglycol im Vergleich mit einer Vorhersage für ein gaußsches Rauschen. **(links)** Schnitt durch verschiedene  $t_2 = \text{const.}$  Ebenen bei einer Temperatur von 200 K. **(rechts)** Schnitt durch die Ebene  $t_2 = 0,01$  s bei verschiedenen Temperaturen. Die leichten Abweichungen beim Erreichen der dynamischen Glasübergangstemperatur  $T_g \approx 193$  K sind experimentelle Artefakte. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde der Punkt  $t_2 = t_1$  gelöscht.

Ein Grund dafür, dass in  $C^{(4)}$  keine Korrelationen zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozess zu erkennen sind, könnte der Verstärkeruntergrund sein. In Abbildung 4.8 links ist anhand der spektralen Leistungsdichte gezeigt, wie sich der Verstärkeruntergrund auswirkt. Die rote Linie folgt dem erwarteten Verlauf des Rauschspektrums (ausgefüllte Kreise). Diese Linie zeigt ein Korrelationsspektrum, das mit zwei Verstärkern parallel ausgelesen wurde. Zu sehen sind auch *Peaks* bei 50 Hz, 100 Hz und 150 Hz. Die Anfälligkeit für Netzbrummen war dafür verantwortlich, dass es mit diesem Aufbau wenig Sinn machte, Korrelationsfunktionen zu berechnen. Das Netzbrummen ließ sich deutlich reduzieren, wenn nur ein Verstärker verwendet wurde. Dafür ist dem Rauschsignal dann das Verstärkerrauschen überlagert. Wie Abbildung 4.8 links zeigt, beginnt das Rauschspektrum bei 200 K in genau jenem Frequenzbereich von der FDT-Vorhersage abzuweichen, in dem auch die sekundären Relaxationsprozesse in der dielektrischen Funktion zu sehen sind, also etwa ab 1 kHz. Um auszuschließen,



**Abb. 4.8:** Beide Bilder zeigen Messdaten von Tripropylenglycol bei 200 K. (**links**) Dielektrischer Verlust (rechte Achse) und spektrale Leistungsdichte des Spannungsrauschens (linke Achse) gegen Frequenz. Die spektrale Leistungsdichte ist einmal mit und einmal ohne Verstärkeruntergrund aufgetragen. Letzterer lässt das Rauschspektrum gerade jenem Bereich abknicken, in dem die sekundäre Relaxation wichtig wird. (**rechts**) Die zweiten Spektren des Spannungsrauschens für drei Frequenzintervalle im Bereich der sekundären Relaxation.

dass der Verstärkeruntergrund eine mögliche Korrelation zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozess verdeckt, wurden auch sogenannte zweite Spektren (siehe 3.4.4) berechnet. Mit dieser Methode können höhere Korrelationen in der Frequenzdomäne analysiert werden. Im Frequenzraum stört das Netzbrummen nicht. Somit konnte die Kreuzkorrelationstechnik angewandt werden. Abbildung 4.8 rechts zeigt die zweiten Spektren des Spannungsrauschens von Tripropylenglycol bei 200 K für drei verschiedene Frequenzintervalle im Bereich der  $\beta$ -Relaxation. Keines der berechneten zweiten Spektren zeigt eine Frequenzabhängigkeit. Solche weißen zweiten Spektren erwartet man für ein gaußsches Rauschen. Durch diese frequenzunabhängigen zweiten Spektren kann ausgeschlossen werden, dass die Rauschleistung, die im Bereich der sekundären Relaxation zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  emittiert wird, von der Vorgeschichte des Systems zu einem früheren Zeitpunkt  $t-t'$  abhängt. Hierbei ist  $t'$  durch den Frequenzbereich gegeben, in dem das zweite Spektrum berechnet wurde. Im vorliegenden Fall entspricht dies der Zeitskala, auf welcher der  $\alpha$ -Prozess stattfindet.

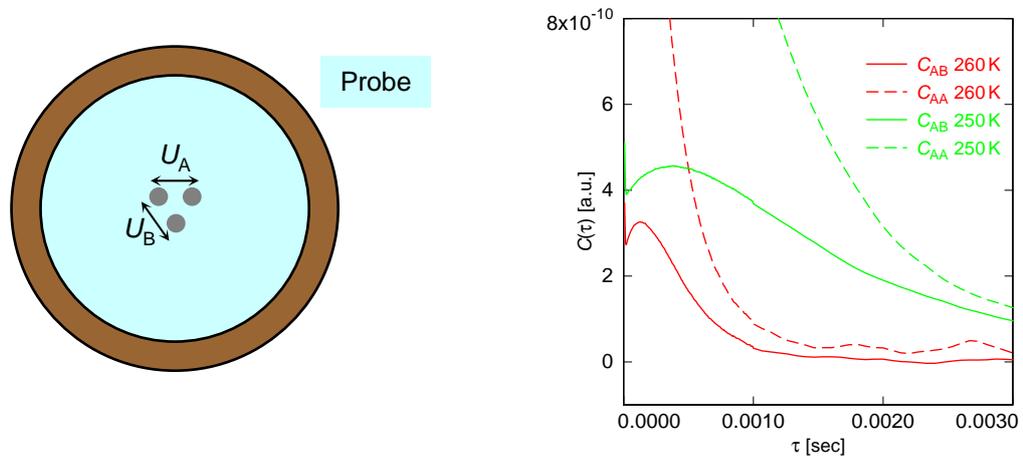
#### 4.4 Räumliche Korrelationen

Neben höheren Korrelationen in der Zeit wurden auch räumliche Korrelationen im Spannungsrauschen von Tripropylenglycol untersucht. Abbildung 4.9 links zeigt noch

einmal eine Draufsicht des in Abschnitt 3.5 beschriebenen 3-Elektroden-Kondensators. Gemessen wurden die Spannungsfuktuationen  $U_A(t)$  und  $U_B(t)$  zwischen je zwei der Elektroden. Um zu sehen, ob es Korrelationen zwischen diesen beiden Rauschsignalen gibt, wurde die Kreuzkorrelationsfunktion

$$C_{AB}(\tau) = \langle U_A(t)U_B(t + \tau) \rangle \quad (4.6)$$

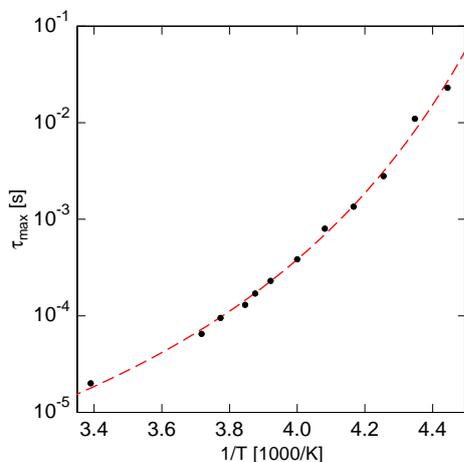
berechnet. Wie in Abbildung 4.9 rechts zu sehen ist, zeigen die Korrelationen zwischen  $U_A(t)$  und  $U_B(t)$  in der Tat einen interessanten zeitlichen Verlauf. Verschiebt man die beiden Rauschsignale gegeneinander in der Zeit, so nimmt die Ähnlichkeit zwischen beiden Signalen zunächst zu und nicht ab –  $C_{AB}(\tau)$  durchläuft ein Maximum.



**Abb. 4.9:** (links) Skizze des in 3.5 beschriebenen Kondensators mit drei Elektroden. (rechts) Die Kreuzkorrelationsfunktion  $C_{AB}(\tau)$  (durchgezogene Linie) der beiden Rauschsignale  $U_A(t)$  und  $U_B(t)$  durchläuft ein Maximum, das sich mit fallender Temperatur zu längeren Zeiten  $\tau_{\max}$  verschiebt. Ebenfalls eingezeichnet ist die Autokorrelationsfunktion  $C_{AA}(\tau) = \langle U_A(t)U_A(t + \tau) \rangle$  (gestrichelte Linie).

Die Abklingzeit nach dem Maximum ist von der gleichen Größenordnung wie der Abfall der Autokorrelationsfunktion  $C_{AA}(\tau) = \langle U_A(t)U_A(t + \tau) \rangle$ . Mit fallender Proben-temperatur verschiebt sich das Maximum von  $C_{AB}(\tau)$  zu längeren Zeiten  $\tau_{\max}$ . Es ist darauf hinzuweisen, dass sich die Proben-temperatur in einem Bereich befand, in dem die Ionenleitfähigkeit dominierte. Doch auch die ionische Leitfähigkeit zeugt indirekt von der Moleküldynamik. Die Verlangsamung der Moleküldynamik ist es, die den Anstieg der Viskosität in Glasbildnern verursacht. Die Viskosität wiederum bringt den Gleichstromwiderstand hervor, den die Ionen überwinden müssen. In einem gewöhnlichen Kondensator mit zwei Elektroden bewirkt der Anstieg der Viskosität einen Anstieg des Gleichstromwiderstandes. Die zusätzliche räumliche Infor-

mation des Kondensators mit drei Elektroden erlaubt es, den Anstieg der Viskosität als eine Verlangsamung wahrzunehmen.



**Abb. 4.10:** Temperaturabhängigkeit der Zeit  $\tau_{\max}$  zu der die Funktion  $C_{AB}(\tau)$  ein Maximum aufweist. Die gestrichelte Linie ist ein Vogel-Fulcher-Fit  $\tau_0 \exp(A/(T - T_{VF}))$  mit  $\tau_0 \approx 10^{-7}$  s,  $A \approx 570$  K und  $T_{VF} \approx 178$  K.

Abbildung 4.10 zeigt die Verlangsamung von  $\tau_{\max}$  mit fallender Temperatur. Aufgetragen ist die logarithmierte Zeit  $\tau_{\max}(T)$  gegen  $1/T$  in Einheiten von 1000/K. Die gestrichelte Linie ist ein Fit mit der Vogel-Fulcher-Funktion

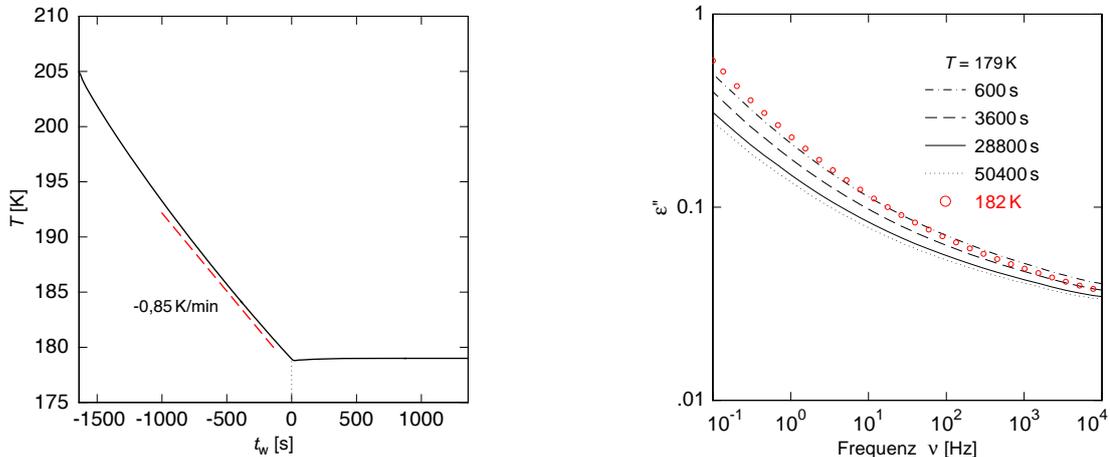
$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp(A/(T - T_{VF})) \quad (4.7)$$

und den Parametern  $\tau_0 \approx 10^{-7}$  s,  $A \approx 570$  K und  $T_{VF} \approx 178$  K. Die niedrigste Temperatur in Abbildung 4.10 beträgt 225 K. Für niedrigere Temperaturen war es nicht möglich, ein eindeutiges Maximum in  $C_{AB}$  zu identifizieren. Für Temperaturen niedriger als 225 K kommt man in ein Regime, in dem die Reorientierungsdynamik der Dipolmoleküle die Polarisationsfluktuationen dominieren. Im Gegensatz zu räumlich getrennten Ionen können einzelne Dipolmoleküle keine Korrelationen über eine Distanz von einem Millimeter verursachen.

## 4.5 Alterungsdynamik

In diesem Abschnitt werden Alterungsmessungen an Glycerin vorgestellt. Hierzu wurde die Probe mit einer durchschnittlichen Rate von 0,85 K/min von 205 K auf 179 K abgekühlt. Ein typischer zeitlicher Verlauf der Kondensatortemperatur ist in Abbildung 4.11 links gezeigt. Bei 205 K ist die Relaxationszeit von Glycerin noch von der Größenordnung  $10^{-2}$  s. Schätzt man mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Gleichung (2.1) die Relaxationszeit für Temperaturen unterhalb des Glasübergangs ab, so ergibt sich mit den Parametern aus [18] für 179 K eine Relaxationszeit von etwa  $3,4 \cdot 10^5$  s, also knapp einhundert Stunden. Als Nullpunkt der Zeitachse wurde derjenige Punkt gewählt, bei

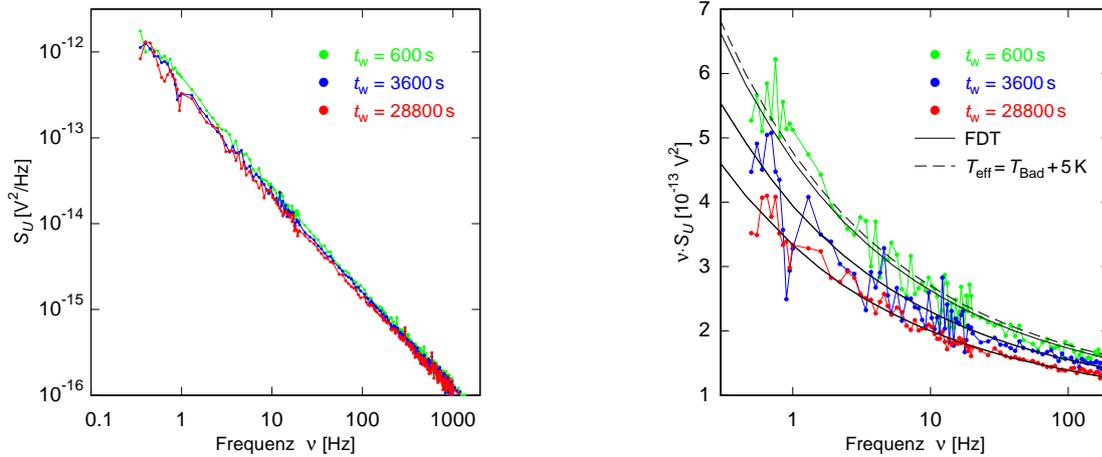
dem die Solltemperatur von 179 K unterschritten wird. Danach fällt die Temperatur weiter auf etwa 178,8 K. Nach etwa 400 s ist die Temperatur bei 178,98 K. Die Solltemperatur wird nach etwas mehr als 600 s erreicht und ist danach auf einem Niveau von 0,01 K stabil.



**Abb. 4.11:** (links) Typischer thermischer Weg auf dem die Glycerinprobe von 205 K auf 179 K gekühlt wird. Die durchschnittliche Kühlrate beträgt 0,85 K/min (gestrichelte Linie). Die Zeitachse ist so gewählt, dass bei  $t_w = 0$  die Solltemperatur unterschritten wird. (rechts) Der dielektrische Verlust zu verschiedenen Wartezeiten. Nach der längsten Wartezeit von 50400 s wurde die Probe auf 182 K geheizt (offene Kreise in rot). Dabei ändert sich nicht nur die Höhe von  $\epsilon''$ , sondern auch die spektrale Form.

Abbildung 4.11 rechts zeigt das Altern der Probe anhand des dielektrischen Verlusts. Die erste Messung beginnt bei  $t_w = 600$  s (strichpunktierte Linie). Die Messdauer für ein dielektrisches Spektrum beträgt zwei Minuten. Wie die Messungen zu späteren Wartezeiten von 3600 s = 1 h (gestrichelte Linie), 28800 s = 8 h (durchgezogene Linie) und 50400 s = 14 h (gepunktete Linie) zeigen, nimmt der dielektrische Verlust mit der Zeit ab. Nach einer Alterungszeit von 14 Stunden wurde die Probe auf 182 K geheizt, um ein weiteres Spektrum aufzunehmen (offene Kreise in rot). Wie dieses Spektrum zeigt, ändert sich während der Alterung auch die spektrale Form. Es ist nicht ohne weiteres möglich, Spektren verschiedener Alterungszeiten und verschiedener Temperaturen miteinander zu identifizieren, wie dies der Begriff der fiktiven Temperatur suggerieren könnte.

Das Altern der Probe zeigt sich nicht nur in der dielektrischen Funktion; es ändern sich auch die statistischen Eigenschaften der Polarisationsfluktuationen. Abbildung 4.12 links zeigt das Altern der spektralen Leistungsdichte  $S_U$ , nachdem die Probe den in Abbildung 4.11 links gezeigten thermischen Weg durchlaufen hat. Mit zunehmender Wartezeit ist eine Abnahme der spektralen Leistungsdichte zu beobachten. In



**Abb. 4.12:** (links) Altern der spektralen Leistungsdichte des Spannungsrauschens, nachdem die Probe den in Abb. 4.11 links gezeigten thermischen Weg durchlaufen hat. (rechts) Multipliziert man die spektrale Leistungsdichte mit der Frequenz lassen sich die relativen Effekte der Alterung besser erkennen. Die durchgezogenen Linien sind Vorhersagen aus den dielektrischen Messungen und der Annahme  $T_{\text{eff}} = T_{\text{Bad}}$ . Für die gestrichelte Linie wurde  $T_{\text{eff}} = T_{\text{Bad}} + 5 \text{ K}$  für  $t_w = 600 \text{ s}$  angenommen. Für Wartezeiten von 600 s und 3600 s wurde über das Rauschen von 10 min gemittelt. Bei  $t_w = 50400 \text{ s}$  wurde über 50 min gemittelt

Abbildung 4.12 links wirken diese Alterungseffekte nicht sehr groß. Es gilt jedoch zu bedenken, dass sich die spektrale Leistungsdichte in dem gezeigten Frequenzbereich um vier Größenordnungen ändert. Im Vergleich hierzu fallen die Alterungseffekte, die fast 30% betragen, kaum ins Gewicht. In Abbildung 4.12 rechts ist deshalb die spektrale Leistungsdichte multipliziert mit der Frequenz aufgetragen. Diese Art der Darstellung zeigt auch noch einmal deutlich, dass der Verlauf von  $S_U$  nicht durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. Die Größe  $\nu \cdot S_U$  ändert sich in dem gezeigten Frequenzbereich um weniger als eine Größenordnung. Die relative Änderung von  $S_U$  mit zunehmender Wartezeit lässt sich somit besser erkennen. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.12 rechts sind FDT-Vorhersagen für die spektrale Leistungsdichte. Für die FDT-Vorhersagen wurden die dielektrischen Funktionen verwendet, deren Imaginärteile in Abbildung 4.11 rechts zu sehen sind. Als Temperatur wurde die Kondensatortemperatur von 179 K in das FDT eingesetzt. Zu allen gemessenen Alterungszeiten streuen die Rauschspektren um die durchgezogenen FDT-Linien. Obwohl sich die Probe im Nichtgleichgewicht befindet, gilt das FDT in dem gezeigten Frequenzbereich. Mit anderen Worten: Die effektive Temperatur entspricht der Badtemperatur. Allerdings limitieren die statistischen Schwankungen der Rauschspektren die Genauigkeit, mit der diese Aussage getroffen werden kann. Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Verlauf von  $S_U(\nu, t_w = 600 \text{ s})$  für eine frequenz-unabhängige effektive Temperatur von 184 K, also 5 K über der Badtemperatur. In

---

dem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 100 Hz ist die statistische Genauigkeit so gut, dass eine effektive Temperatur von 184 K bereits sehr unwahrscheinlich ist. In dem niederfrequenten Bereich um 1 Hz ist die statistische Schwankung von  $S_U$  so groß, dass eine Eingrenzung der effektiven Temperatur auf wenige Kelvin um die Badtemperatur nicht möglich ist. Um eine höhere statistische Genauigkeit zu erzielen, ist es für kleine  $t_w$  nicht ratsam, die Messdauer von 10 min zu verlängern, da die Probe sonst während der Messdauer zu stark altert. Für kleine  $t_w$  kann die Genauigkeit der spektralen Leistungsdichte deshalb nur erhöht werden, wenn über viele Wiederholungen des Experiments gemittelt wird. Ist die Änderung der spektralen Leistungsdichte durch Alterungseffekte deutlich kleiner als die statistische Ungenauigkeit, so kann auch über eine längere Messdauer gemittelt werden. In Abbildung 4.12 rechts wurde für die Kurve  $t_w = 28800$  s über eine Signallänge von insgesamt 50 min gemittelt.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Messungen der Spannungsfluktuationen an den organischen Glasbildnern Glycerin und Tripropylenglycol vorgestellt. Es wurde ein Aufbau entwickelt, mit dem eine Rauschquelle zweikanalig ausgelesen wird. Durch eine anschließende Kreuzkorrelation wird der Rauschbeitrag der Ausleseelektronik stark reduziert. Zudem können mit dem Aufbau zwei Rauschquellen jeweils einkanalig ausgelesen werden. Dies wird zur Bestimmung räumlicher Korrelationen genutzt. Die Rauschsignale werden digitalisiert und von einem Computer aufgezeichnet. Somit wird eine umfassende statistische Analyse ermöglicht.

Die Messungen an Glycerin konzentrierten sich vor allem auf den Vergleich von dielektrischen Spektren mit den spektralen Leistungsdichten des Spannungsrauschens. Im Gleichgewicht sind beide Größen durch das Fluktuations-Dissipations-Theorem miteinander verknüpft. Die spektrale Leistungsdichte folgte mit großer Genauigkeit dem Verlauf, der durch das entsprechende dielektrische Spektrum vorhergesagt wurde. In der Umgebung des dynamischen Glasübergangs sorgen die sekundären Relaxationsprozesse für zusätzliche Rauschbeiträge. Diese Zusatzbeiträge führten zu einer deutlichen Abweichung von einem sogenannten  $1/f$ -Rauschen.

Durch rasches Abkühlen unter die dynamische Glasübergangstemperatur wurde die Glycerinprobe in einen Nichtgleichgewichtszustand gebracht. Das Streben ins Gleichgewicht konnte durch ein kontinuierliches Altern des gesamten Rauschspektrums beobachtet werden. In einer separaten Messung wurde unter gleichen Bedingungen die zeitliche Entwicklung des dielektrischen Spektrums  $\epsilon(\nu, t_w)$  bestimmt. Obwohl sich die Probe im Nichtgleichgewicht befand, war es möglich, über das FDT das alternde Rauschspektrum korrekt vorherzusagen. Hierbei musste keine von der Badtemperatur verschiedene effektive Temperatur angenommen werden.

Die Suche nach einer FDT-Verletzung in strukturellen Gläsern sollte durch weitere Alterungsexperimente fortgesetzt werden. Prinzipiell könnten bereits kleine Verbesserungen zu einem Durchbruch führen. So sollte zum einen die Kühlrate erhöht werden. Zum anderen sollte eine schnellere Thermalisierung des Probenkondensators angestrebt werden. Eine höhere Kühlrate führt dazu, dass die Probe früher aus dem Gleichgewicht fällt und sich stärkere Nichtgleichgewichtszustände erzeugen lassen. Eine schnellere Thermalisierung des Kondensators erlaubt es, die Messungen bei kürzeren Wartezeiten zu starten. Besonders interessant wäre es, das Regime  $\omega \cdot t_{\text{wait}} < 1$  zu erreichen, wobei  $\omega$  die Frequenz ist, bei der das Rauschspektrum bestimmt wird.

Die Messungen an Tripropylenglycol konzentrierten sich vor allem auf den Ver-

gleich spektraler Leistungsdichten mit den entsprechenden Autokorrelationsfunktionen. Ziel war es, nicht nur Autokorrelationsfunktionen, sondern auch höhere Korrelationsfunktionen zu berechnen. Auf diese Weise wurde nach einer möglichen Korrelation zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Prozess in der hochviskosen Phase gesucht. Oberhalb der Glasübergangstemperatur wurden jedoch keine Abweichungen von einem gaußschen Verhalten gefunden. Sowohl 50 Hz-Netzbrummen als auch langsame Signaldrifts erwiesen sich als sehr störend bei der Auswertung in der Zeitdomäne. Mit der Methode der zweiten Spektren wurde deshalb auch in der Frequenzdomäne nach höheren Korrelationen gesucht. Es wurden ausschließlich frequenzunabhängige zweite Spektren gefunden. Diese enthalten keinen Hinweis auf höhere Korrelationen. Es könnte sich als lohnenswert erweisen, eine Probe mit ausgeprägterem  $\beta$ -Prozess, z.B. Mischungen aus *tert*-Butylchlorid und Decalin [45], zu vermessen.

Darüber hinaus wurde ein Kondensator mit drei Elektroden entwickelt, mit dem räumliche Korrelationen in dem Spannungsrauschen von Tripropylenglycol nachgewiesen werden konnten. Diese wurden allerdings durch Ionen in der Probe verursacht, und nicht durch molekulare Reorientierungsdynamik. Es wäre deshalb interessant, über eine Miniaturisierung eines solchen Aufbaus nachzudenken. Das Ziel könnte ein mikrostrukturierter Kondensator mit einem Elektrodenabstand auf der Längenskala von einzelnen Molekülen oder Molekülclustern sein.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Phys. Rev.*, **32**:110–113, 1928.
- [2] Herbert B. Callen and Theodore A. Welton. Irreversibility and generalized noise. *Phys. Rev.*, **83**:34–40, 1951.
- [3] Leticia F. Cugliandolo, Jorge Kurchan, and Luca Peliti. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Phys. Rev. E*, **55**:3898–3914, 1997.
- [4] G. Diezemann B. Geil and R. Böhmer. Correlation of primary relaxations and high-frequency modes in supercooled liquids. I. Theoretical background of a nuclear magnetic resonance experiment. *Phys. Rev. E*, **74**:041504, 2006.
- [5] G. Hinze A. Nowaczyk, B. Geil and R. Böhmer. Correlation of primary relaxations and high-frequency modes in supercooled liquids. II. Evidence from spin-lattice relaxation weighted stimulated-echo spectroscopy. *Phys. Rev. E*, **74**:041505, 2006.
- [6] K. Grzybowska, A. Grzybowski, S. Pawlus, S. Hensel-Bielowka, and M. Paluch. Dielectric relaxation processes in water mixtures of tripropylene glycol. *J. Chem. Phys.*, **123**:204506, 2005.
- [7] F. Kremer and A. Schönhal [Hrsg.]. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, Heidelberg, 2003.
- [8] J. C. Dyre and N. B. Olsen. Minimal Model for Beta Relaxation in Viscous Liquids. *Phys. Rev. Lett.*, **91**:155703, 2003.
- [9] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *J. Chem. Phys.*, **53**:2372–2388, 1970.
- [10] G. Johari. Localized molecular motions of  $\beta$ -relaxation and its energy landscape. *J. Non-Cryst. Solids*, **307–310**:317–325, 2002.
- [11] M. Toda, R. Kubo, and N. Hashitsume. *Nonequilibrium statistical mechanics*. Springer, Heidelberg, 1995.

- [12] Robert Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Phil. Mag.*, **4**:161–173, 1828.
- [13] M. Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung and der Suspensionen. *Ann. d. Phys.*, **21**, 1906.
- [14] Albert Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. d. Phys.*, **17**:549–560, 1905.
- [15] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **146**, 1908. Englische Übersetzung in *Am. J. Phys.* **65** (11), 1997.
- [16] D.K.C. MacDonald. *Noise and fluctuations: an introduction*. John Wiley and Sons, 1962.
- [17] D. Hérisson and M. Ocio. Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime. *Phys. Rev. Lett.*, **88**:257202, 2002.
- [18] Robert L. Leheny and Sidney R. Nagel. Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, **57**:5154–5162, 1998.
- [19] K. Binder and W. Kob. *Glassy materials and disordered solids*. World Scientific, New Jersey, 2005.
- [20] P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider, and A. Loidl. Glassy aging dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **95**:055702, 2005.
- [21] A.Q. Tool. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**:240–253, 1946.
- [22] N. E. Israeloff. Dielectric polarization noise through the glass transition. *Phys. Rev. B*, **53**:R11913–R11916, 1996.
- [23] T. S Grigera N. E Israeloff. Low-frequency dielectric fluctuations near the glass transition. *Europhys. Lett.*, **43**, 1998.
- [24] N. E. Israeloff and Xiangzhou Wang. High-sensitivity dielectric polarization noise measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**:1543–1546, 1997.
- [25] Tomás S. Grigera and N. E. Israeloff. Observation of fluctuation-dissipation-theorem violations in a structural glass. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:5038–5041, 1999.

- 
- [26] L. Buisson, L. Bellon, and S. Ciliberto. Intermittency in ageing. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**:1163, 2003.
- [27] L. Bellon and S. Ciliberto. Experimental study of the fluctuation dissipation relation during an aging process. *Physica D*, **168**:325–335, 2002.
- [28] Sara Jabbari-Farouji, Daisuke Mizuno, Maryam Atakhorrami, Fred C. MacKintosh, Christoph F. Schmidt, Erika Eiser, Gerard H. Wegdam, and Daniel Bonn. Fluctuation-dissipation theorem in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:108302, 2007.
- [29] A. Loidl R. Wehn, P. Lunkenheimer. Broadband dielectric spectroscopy and aging of glass formers. *J. Non-Cryst. Solids*, **353**:3862–70, 1999.
- [30] Sandra Jenewein. Dielektrisches Polarisationsrauschen am Glasübergang. Diplomarbeit, Universität Heidelberg,.
- [31] Burr-Brown. *Datenblatt OPA128*.
- [32] Burr-Brown. *Datenblatt INA116*.
- [33] L.W. Counts J.P. Close. A 50fa input current junction-isolated jfet opamp. *1986 IEEE International Solid-State Circuits Conference*, **29**:12–13, 284–285.
- [34] P. Lee. Low noise amplifier selection guide for optimal noise performance. Analog Devices Application Note, AN-940.
- [35] W. Gotze U. Bengtzelius and A. Sjolander. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**:5915–5934, 1984.
- [36] H.Z. Cummings. The liquid-glass transition: a mode-coupling perspective. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**:A95–A117, 1999.
- [37] Shankar P. Das. Mode-coupling theory and the glass transition in supercooled liquids. *Rev. Mod. Phys.*, **76**:785–851, 2004.
- [38] Intersil. Operational amplifier noise prediction. Application Note, AN519.1, 1996.
- [39] L. Bellon L. Buisson and S. Ciliberto. Intermittency in ageing. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**:1163, 2003.
- [40] F.J. Harris. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform. *Proc. IEEE*, **66**:51–83, 1978.

- [41] M. Sampietro, L. Fasoli, and G. Ferrari. Spectrum analyzer with noise reduction by cross-correlation technique on two channels. *Rev. Sci. Instrum.*, **70**:2520–2525, 1999.
- [42] M B Weissman. Low-frequency noise as a tool to study disordered materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **26**:395–429, 1996.
- [43] C. C. Yu. Why Study Noise Due to Two Level Systems: A Suggestion for Experimentalists. *J. Low Temp.*, **137**:251–265, 2004.
- [44] J. C. Dyre. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Rev. Mod. Phys.*, **78**:953–972, 2006.
- [45] G. Kasper. Relaxation dynamics in mixtures of decalin with chlorobenzene and decalin with tert-butylchloride. *J. Non-Cryst. Solids*, **307**:345–348, 2002.

## Danksagung

Zum Schluss dieser Arbeit möchte ich mich bei all denen bedanken, die auf vielfältige Art und Weise zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn PROF. DR. CHRISTIAN ENSS danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe; vorallem aber auch für die gute Atmosphäre, die er in seiner Gruppe zu schaffen versteht.

DR. ANDREAS REISER danke ich für die viele Zeit die er für mich fand, die vielen Verbesserungsvorschläge an dem Experiment, sowie die Hilfe bei deren Umsetzung.

DR. ANDREAS FLEISCHMANN danke ich für seinen Rat, der mir stets hilfreich war.

Allen aktiven und ehemaligen MITGLIEDERN von F3 und F4 gilt ebenfalls mein Dank. Auch wenn dieser unpersöliche Gruß dies nicht angemessen widerspiegelt, bin ich jedem Einzelnen aufrichtig dankbar für die gute Zeit, die ich während meiner Dipolmarbeit hatte.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich für die Unterstützung während des Studiums. Besonders hervorzuheben ist dabei die moralische und finanzielle Unterstützung, die ich durch MEINE ELTERN erfahren habe.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 5. August 2009

.....

(Jens Schindele)