

Quasi-elastische Lichtstreuung von Gläsern

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Johannes Wiedersich
geboren am 28. Juli 1968 in Schongau

Erstgutachter: Prof. Dr. E. Rössler
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Kalus

Tag der Einreichung: 8. Mai 2000
Tag des Kolloquiums: 31. Juli 2000

*Ergieß' ich gleich des Lichtes Menge,
Bescheiden doch, dass ich das Glas nicht sprengte.*

Goethe, Faust II

Vorwort

Ziel dieser Arbeit war die Einrichtung eines optischen Labors und der Aufbau einer Lichtstreuapparat zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens von unterkühlten Flüssigkeiten. Später sollte versucht werden, diese Messungen auch auf tiefe Temperaturen, also den Bereich der Gläser auszuweiten. Andererseits sollte durch eine Erweiterung der Apparatur durch einen Ofen erreicht werden, auch „klassische“ Oxidgläser zu untersuchen, deren Glasübergangstemperaturen weit oberhalb von denen für einfache molekulare Glasbildner liegen.

Letztlich ließen sich alle gesteckten Ziele erreichen, der Schwerpunkt der Arbeit verlagerte sich zur Untersuchung von Gläsern, da es mit der fertiggestellten Apparatur gelang, Ramanmessungen an Gläsern zu deutlich niedrigeren Frequenzen zu erweitern.

Mittlerweile haben die Ergebnisse der Messungen ein Ausmaß angenommen, das eine umfassende Darstellung im Rahmen einer Arbeit schwierig macht. Am einfachen organischen Glasbildner Toluol wurden Messungen über einen Temperaturbereich durchgeführt, der bezüglich der Glasübergangstemperatur T_g sowohl zu hohen als auch zu niedrigen Temperaturen größer ist als bei allen bisher untersuchten Systemen. Ferner wurden die beiden amorphen Phasen des organischen Glasbildners Triphenylphosphit charakterisiert. Im Bereich der Gläser erstrecken sich die Ergebnisse einerseits zu Untersuchungen des niederfrequenten Schwingungsspektrums (Bosonpeak) – hier konnte erstmals eine q -Abhängigkeit der niederfrequenten Lichtstreuung nachgewiesen werden. Andererseits wurde das Relaxationsverhalten für organische Gläser, anorganische Oxidgläser und Polymere systematisch untersucht. Im Fall von Boroxid wurde an einer Reihe von Proben das Tempverhalten untersucht – durch Tempern bei Temperaturen im Bereich unterhalb von T_g ändern sich beispielsweise signifikant die Dichte und die elastischen Konstanten. Da angestrebt wurde, im Rahmen dieser Arbeit eine umfassende Darstellung und Diskussion der vorgestellten Ergebnisse zu geben, konnten aus Gründen des Umfangs nicht alle Ergebnisse aufgenommen werden. Ich beschränke mich daher auf die Darstellung der Ergebnisse von Quarzglas und CKN: Nur für das paradigmatische Quarzglas können die Daten mit so vielen Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden. Die Diskussion im Rahmen eines einfachen ADWP-Modells bietet die größten Aussichten, unser Verständnis der Natur der Gläser zu erweitern.

Es ist mir ein großes Bedürfnis, all den Freunden und Mitarbeitern zu danken, die durch ihre Mithilfe und viele Anregungen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle steht hier meine Mutter, die mir in jeder Phase meiner Ausbildung Rückhalt und Unterstützung gegeben hat. Sie hat mich auch während meiner Promotion finanziell unterstützt.

Herrn Prof. E. Rössler danke ich für das Stellen dieses interessanten Themas. Er hat großes Vertrauen in mich gesetzt und hat mir bei der Einrichtung des neuen Labors und der Erweiterung seines Arbeitskreises um ein optisches Experiment viele Freiheiten gelassen. Seinem umfangreichen Wissen, dem steten Antrieb und seinem großen Interesse an der Arbeit, das sich in vielen schier unerschöpflichen Diskussionen widerspiegelte, verdanke ich den Zugang zu einem breiten Arbeitsgebiet.

Durch die guten Kontakte zu der Gruppe in Novosibirsk, die sich in den zahlreichen Gastaufenthalten äußerten, verlor meine Aufgabe zeitweise den „Einzelkämpfercharakter“.

Herrn Dr. Nikolay V. Surovtsev danke ich für die jeweils zeitlich beschränkte, aber dafür umso intensivere, fruchtbare Zusammenarbeit. Ohne seinen großen Einsatz hätten die gemeinsamen Arbeiten nicht diesen Umfang angenommen.

Herrn Prof. Vladimir N. Novikov danke ich für die ungezählten gewinnbringenden Diskussionen und die vielen Anregungen. Unsere Zusammenarbeit fand auch während seiner Abwesenheit statt, wie sich in mehreren hundert E-Mails widerspiegelt.

Herrn Sergei Adichtchev (eigentlich: S. V. Adischtschef) danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung eines Großteils der Messungen an Quarzglas. „Unsere Russen“ werde ich wohl besonders vermissen.

Bei Prof. H. Z. Cummins bedanke ich mich für die interessanten und für mich lehrreichen Diskussionen über Lichtstreuung und für die weitergehende Kommunikation per E-Post. Sein Umgang mit der Lösung des „Knie-Problems“ hat mir sehr geholfen.

Herr Dr. Andreas Kudlik war – was manche gar nicht wissen – nicht nur „Dielektriker“, sondern hat auch bei der Konzeption des Experiments und der Bestellung der Komponenten bereits vor meiner Einstellung zum Gelingen des Aufbaus beigetragen.

Bei Herrn Prof. Alexei P. Sokolov bedanke ich mich für die gerade in der Anfangsphase unschätzbaren Diskussionen über Lichtstreuung und Tandeminterferometrie. Ich durfte ein paar Tage im Labor in Mainz hospitieren und konnte dort erstmals ein Tandem-Fabry-Perot-Interferometer „in Aktion“ sehen. Ihm verdanke ich wertvolle Hinweise bezüglich der Verwendung der Interferenzfilter. Zusammen mit Herrn Dr. A. Kisliuk half er mir bei der Durchführung der Ramanmessungen in Berlin.

Herrn Dr. Walter Schütz, Herrn Dr. Andreas Schilder, Herrn Jianren Bao und Frau Carmen Mirea, danke ich für die überaus freundliche Aufnahme im „ESR-Raum“ und die vielen freundschaftlichen Gespräche, die sich auch außerhalb unseres Büros fortsetzten.

Herrn Prof. Dr. Quitmann und seinen Mitarbeitern danke ich für die Möglichkeit und die Hilfe bei der Durchführung der Ramanmessungen an Toluol während meines Aufenthalts in seinem Arbeitskreis in Berlin.

Mit Herrn Dr. Miguel Ramos führte ich interessante Diskussionen über die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern. Er stellte die verschiedenen Boroxidproben zur Verfügung, die gerade deshalb so wertvoll sind, weil sie von ihm und seinen Mitarbeitern bereits mit anderen experimentellen Methoden aufwendig charakterisiert wurden.

Herrn PD Dr. Lothar Kador, Herrn Dr. Boris Kharlamov, Herrn Dr. Wolfgang Richter und Herrn Dr. Stephan Zilker verdanke ich seit der Zeit meiner Diplomarbeit viele anregende und für mich informative Gespräche über Relaxationsprozesse in Gläsern und optische Probleme. Ein Teil der Messungen wurde erleichtert oder ermöglicht, weil sie stets bereit waren, mir – „mal schnell“ oder länger – optische Komponenten oder Geräte auszuleihen. Einem Vortrag von Lothar verdanke ich die Anregung für die Umsetzung des Aufbaus in der 180°-Rückstreuigeometrie.

Herrn PD Dr. Joachim Wuttke danke ich für viele interessante Diskussionen und die gute Zusammenarbeit, die es mir ersparte, ein Konversionsprogramm für das kryptische Dateiformat des Vielkanalanalysators zu schreiben.

Herr Dr. J. R. Sandercock war auch nach Auslieferung des Spektrometers stets hilfreich bei der Diagnose und Behebung von allen Problemen, die sich beim Betrieb des Tandem-FPI jenseits des eigentlichen Verwendungszwecks ergaben. Hierzu zählt insbesondere auch die Verbesserung des Kontrasts.

Dem Chemielabor: Herrn Gmeiner, Irene Bauer und Ines Rystau danke ich für ihr großes Engagement bei der Probenpräparation. Jürgen Gmeiner erwies sich im Chemielabor wie auf der Laufpiste beim Erreichen der Ziele gleichermaßen ehrgeizig. Ohne seinen großen Einsatz bei der Destillation der Toluolproben wären diese bei tiefen Temperaturen wohl immer noch so trüb wie am ersten Tag.

Ohne die kompetenten Leistungen der Mechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Krejtschi – von der Anfertigung der Deckenhalterungen des Aufbaus bis zu den submikrometerpräzisen Halterungen der Polarisatoren – wäre die Einrichtung des Labors und die Inbetriebnahme der Apparatur nicht so glatt verlaufen.

Frau Bunkowski hat sich um die administrative Seite meiner Arbeitsverträge – insbesondere, wenn wieder einmal ein weiterer befristeter Vertrag abzuschließen war – weit engagierter gekümmert als man dies erwarten kann. Für den reibungslosen und für mich meist „unsichtbaren“ Ablauf der Verwaltungsakte und ihre bereitwillige Hilfe in allen administrativen Belangen möchte ich ihr herzlich danken.

Alle Mitarbeiter des Arbeitskreises und des Lehrstuhls waren stets sehr hilfsbereit, wenn es um die Bewältigung kleinerer oder größerer Probleme ging, die vom Transport des optischen Tisches über Rechnerprobleme bis zur Diskussion physikalischer Sachverhalte reichte. Es würde den Rahmen sprengen, all die vielen kleineren und größeren Hilfen aufzulisten, die ich im Laufe der letzten Jahre erhalten durfte. Ich danke allen Mitarbeitern und Freunden, die mich im Laufe der vergangenen Jahren so vielfältig unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhalt

1 Grundlagen	1
1.1 Flüssigkeit und Glasübergang	2
1.2 Tieftemperatureigenschaften der Gläser	5
1.3 Quasi-elastische Lichtstreuung an Gläsern?	10
2 Experimentelles	13
2.1 Aufbau	14
2.2 Tandem-Fabry-Perot-Interferometer	18
2.2.1 Transmissionseigenschaften des Tandem-FPI	18
2.2.2 Bestimmung der Transmissionsfunktion	22
2.2.3 Kontrast des Tandem-FPI	22
2.2.4 Notwendigkeit zusätzlicher Interferenzfilter	24
2.3 Zusammenfassung der experimentellen Parameter	32
2.4 Probencharakterisierung	33
2.4.1 Quarzglas	33
2.4.2 CKN	33
3 Relaxationsprozesse in Gläsern	35
3.1 Tiefe Temperaturen: das Tunnelmodell	35
3.1.1 Zwei-Niveau-Systeme	35
3.1.2 Schallabsorption von Quarzglas: Tunnelübergänge	38
3.1.3 Erweiterungen des Standardtunnelmodells	39
3.2 Fluktuationen, Lichtstreuung, weitere Messgrößen	40
3.3 ADWP im externen Feld: Relaxation	44
3.4 LichtstreuSuszeptibilität durch Relaxationen in ADWPs	47
3.5 Schallabsorption und dielektrischer Verlust	49
3.6 Höhere Temperaturen: thermisch aktivierte Übergänge	50
3.6.1 Näherungen für $f(E)$ und $g(V)$	50
3.6.2 Schallabsorption von Quarzglas: thermisch aktivierte Übergänge	55

4	Quasi-elastische Lichtstreuung von Quarzglas	57
4.1	Ergebnisse	58
4.1.1	Messungen in der 180°-Rückstreugeometrie	58
4.1.2	Messungen bei hohen Temperaturen	63
4.1.3	Fast-Rückstreuungsmessungen	65
4.1.4	Zusammenfassung der experimentellen Befunde	66
4.2	Diskussion der Ergebnisse	67
4.2.1	Allgemeine Beiträge zum quasi-elastischen Lichtstreusignal . .	67
4.2.2	Schwingungsbeiträge	68
4.2.3	Relaxationsbeiträge	70
4.2.4	Vergleich mit der inneren Reibung	72
4.3	Diskussion im Rahmen des ADWP-Modells	74
4.3.1	Barrierrhöhenverteilung $g(V)$ durch Reskalierung der experi- mentellen Daten	74
4.3.2	Vergleich mit Ergebnissen weiterer experimenteller Methoden .	78
4.3.3	Vergleich mit niederfrequenten Lichtstreuungsmessungen	80
4.3.4	Numerisches Verfahren zur Analyse nach dem ADWP-Modell	84
5	Quasi-elastische Lichtstreuung von CKN	89
5.1	Ergebnisse	89
5.2	Barrierrhöhenverteilung $g(V)$ durch Reskalierung der experimentel- len Daten	92
5.3	Relaxationsbeiträge	93
	Zusammenfassung	97
	Literatur	101

Abbildungen

1.1	Schematische Darstellung der Suszeptibilität einer Flüssigkeit	3
1.2	Lichtstreuung und dielektrische Spektroskopie an Toluol	4
1.3	Innere Reibung von Quarzglas bei verschiedenen Frequenzen	6
1.4	Arrheniusauftragung der Frequenzabhängigkeit des Verlustmaximums	7
1.5	Lichtstreuenspektren von Toluol und Quarzglas	11
2.1	Versuchsaufbau zur q -Abhängigkeit	15
2.2	Versuchsaufbau zur exakten Rückstreuung	16
2.3	Tandem-Fabry-Perot-Interferometer	19
2.4	Transmissionsfunktion des Tandem-FPI	20
2.5	Vergleich CKN Bayreuth/New York	25
2.6	„Transmission“ des schmalbandigen Interferenzfilters	27
2.7	Überlappungsbereich zweier FSR mit und ohne Verwendung von Interferenzfiltern	28
2.8	Toluol: Daten verschiedener FSR	29
2.9	Toluol: Überlapp in Suszeptibilitätsdarstellung	30
2.10	Transmission der verwendeten Interferenzfilter	31
3.1	Asymmetrisches Doppelmuldenpotential (ADWP)	36
4.1	Untergrundsignal bei den Rückstremessungen von Quarzglas	60
4.2	Lichtstreuenspektren von Quarzglas (Suprasil 300)	61
4.3	Niederfrequenzexponent $\alpha(T)$ von Quarzglas	63
4.4	Hochtemperaturmessungen von Quarzglas	64
4.5	Lichtstreuenspektren von Quarzglas (Heralux)	65
4.6	Relaxationsbeitrag $\chi''(\nu)$ von Quarzglas	71
4.7	Vergleich Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ von Quarzglas mit Brillouinstreuung	72
4.8	Suszeptibilität und innere Reibung von Quarzglas	73
4.9	Barrierenverteilung $g(V)$ durch Reskalierung der Quarzglas-Daten	75
4.10	Heterodyne Lichtstreuung an Quarzglas	80

4.11	Vergleich der Exponenten α aus HLS- und FPI-Messungen	81
4.12	Heterodyne Spektroskopie: Vergleich mit inelastischer LS	83
4.13	Reskalierung hoch- und niederfrequenter Lichtstreudaten	84
4.14	Vergleich der numerischen Integration mit den Lichtstreudaten	85
5.1	Lichtstreuenspektren von CKN	90
5.2	Niederfrequenzexponent $\alpha(T)$ von CKN	91
5.3	Barrierenverteilung $g(V)$ durch Reskalierung der CKN-Daten	92
5.4	Relaxationsbeitrag $\chi''_r(\nu)$ von CKN	94

Verwendete Symbole und wichtige Konstanten

A Proportionalitätskonstante zwischen Lichtstreuung und Relaxation

α Polarisierbarkeitstensor

α Exponent der Niederfrequenzflanke des Relaxationsanteils des niederfrequenten Lichtstreupektrums; Absorptionskoeffizient

α_k Absorptionskoeffizient einer Schallwelle der Polarisation k

c Wärmekapazität

$C_{l,t}$ „Tunnelstärke“, für longitudinale und transversale Messungen

$C(\nu)$ Kopplungskonstante zwischen Schwingungen und Licht, wie sie durch die Shuker-Gammon-Gleichung $\chi''_{\nu}(\nu) = C(\nu)g(\nu)/\nu$ definiert ist [2]

$\chi''(\nu)$ Lichtstreu susceptibility $\chi(\nu) = I/(n(\nu) + 1) = I \cdot [1 - \exp(-h\nu/k_B T)]$ für die Stokes-Seite

$\chi''_r(\nu)$ Relaxationsbeitrag zur Lichtstreu susceptibility

$\chi''_v(\nu)$ Schwingungsbeitrag zur Lichtstreu susceptibility

d Muldenabstand eines ADWPs

Δ Asymmetrieparameter eines ADWPs

Δ_0 Tunnelaufspaltung eines ADWPs

$\Delta\alpha_j^{(i)}$ Änderung des Polarisierbarkeitstensors eines ADWPs beim Übergang zwischen den beiden Potentialmulden. Gemittelt über die verschiedenen Sites verwendet man $\Delta\alpha$.

$\delta\epsilon(\mathbf{q}, t)$ räumliche Fouriertransformation der Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten des Mediums $\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \int_V d^3r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$

$\Delta\Gamma$ Linienbreite der elastischen Linie

$\delta\nu$ freier Spektralbereich (FSR) eines Fabry-Perot-Interferometers (FPI)

D_T Temperaturleitvermögen: $D_T = \frac{\kappa}{\rho c}$

E Energie; Energieunterschied der untersten Niveaus eines ADWPs

E_0 Grundzustandsenergie eines ADWPs

e_k Fluktuation der elastischen Verzerrung

$\epsilon(\mathbf{r}, t)$ lokale Dielektrizitätskonstante des Mediums: $\epsilon(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \mathbf{1} + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$

ϵ'' dielektrischer Verlust, Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten

ϵ Dielektrizitätskonstante

F Finesse

$f(\Delta)$ Verteilung der Asymmetrieparameter von ADWPs

f_0 Konstante, zu der sich die Verteilung $f(\Delta)$ u. U. reduziert

G äußeres Feld

$g(\nu)$ Zustandsdichte der Schwingungen. Diese sollte nicht mit der Verteilung der Barrierenhöhen im Rahmen des ADWP-Modells $g(V)$ verwechselt werden. Da sich die Bezeichnung $g(\nu)$ für die „vibrational density of states“ allgemein eingebürgert hat, soll sie auch in dieser Arbeit verwendet werden.

$g(V)$ Verteilung der Barrierenhöhen von ADWPs

γ elastische Kopplungskonstante

$\gamma_{l,t}$ effektives Deformationspotential der TLS an longitudinale und transversale Spannungen/Phononen, $\simeq \delta\Delta/2\delta u_{ik}$

I Lichtstreuintensität, d. h. tatsächlich gemessene Intensität, nicht die „reduzierte Intensität“

I_{red} reduzierte Intensität, d. h. $I_{\text{red}} = \frac{I}{(n(\nu)+1)\nu}$ für die Stokes-Seite

$\mathbf{k}, k$ Wellenvektor des Lichts $k = 2\pi n/\lambda$; allgemeine Kopplungskonstante

k_B Boltzmannkonstante

κ Wärmeleitfähigkeit

λ Wellenlänge; Tunnelparameter im Rahmen des Tunnelmodells

$n(\nu)$ Bosefaktor $n(\nu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$

ν Frequenz

$\nu_0 = (2\pi\tau_0)^{-1}$ Versuchsfrequenz

Ω Schwingungsfrequenz

$\bar{P}$ Zustandsdichte der TLS, im Rahmen des Tunnelmodells eine Konstante

p_0 Dipolmoment

$\Phi_{\mathbf{q}}(t)$ Dichtekorrelationsfunktion für den $\mathbf{q}$ -Vektor $\mathbf{q}$

$\mathbf{q}$ Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$

Q^{-1} innere Reibung: $Q^{-1} = \Gamma/\nu = \alpha v/\omega$ mit der Breite der Brillouinlinie Γ und der Position ν , bzw. dem Absorptionskoeffizienten α , der Schallgeschwindigkeit v und der Meßfrequenz ω

Q_0^{-1} Plateauwert der Inneren Reibung im Rahmen des TM

ρ Dichte

$S(\mathbf{q}, \omega)$ Spektraldichte der Lichtstreuung:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \left\langle \delta\chi_{if}^*(\mathbf{q}, t) \delta\chi_{if}(\mathbf{q}, 0) \right\rangle dt$$

S_j Pseudospinvariable, die den Zustand eines einzelnen ADWP-Defekts beschreibt und die die diskreten Werte $+1/2$ und $-1/2$ annehmen kann

T Temperatur

T_{co} „cross over“ Temperatur zwischen dem T^3 -Verhalten und dem Plateau in der Inneren Reibung bei tiefen Temperaturen ($T < 1$ K)

T_g Glasübergangstemperatur

T_c kritische Temperatur im Rahmen der Modenkopplungstheorie

τ Relaxationszeit

τ_0 Abschneidezeit der Verteilung von Relaxationszeiten; kürzeste Relaxationszeit; Versuchsrate eines Arrheniusprozesses

τ_{TLS}^{-1} longitudinale Relaxationsrate eines TLS (Ein-Phonon-Relaxationsrate)

$v_{l,t}$ longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit

V Barrierenhöhe eines ADWPs

V_0 Parameter zur Beschreibung der Verteilung der Barrierenhöhen:
 $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$

ξ Korrelationslänge der lokalen Ordnung

Y Young-Modulus

Schallgeschwindigkeit von Quarzglas: $v_1(\text{RT}) = 5865 \text{ m/s}$ [3], 5960 m/s [4], 5896 m/s (diese Arbeit)

$1 \text{ K} \hat{=} 20,84 \text{ GHz}$

$1 \text{ THz} \hat{=} 0,88 \text{ nm}$ (bei $\lambda = 514,5 \text{ nm}$)

Glas [mhd., ahd. glas, urspr. = Bernstein; die Germanen benannten das von den Römern zunächst in Form von Perlen u. Schmuck eingeführte Glas mit ihrem heimischen Wort für „Bernstein“, da auch der Bernstein fast ausschließlich in Form von Schmuck gehandelt wurde]

Duden [5]

Kapitel 1

Grundlagen

Trotz intensiver Bemühungen ist die Natur der Gläser weit weniger gut verstanden als die der Kristalle. Dies äußert sich bereits darin, dass sich selbst Experten schwer tun, eine physikalisch befriedigende Definition für „Glas“ zu finden. (Die Definition des Dudens [5] wird besser nicht wiedergegeben.) Während man die Definition für einen (Ein)-Kristall leicht in einen Satz fassen kann, findet sich selbst in der Deutschen Industrie-Norm eine physikalisch zu eng gefasste Beschreibung: „Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im Wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt“ (1986) [6]. Eine etwas bessere Definition stammt von einem der Pioniere der Glasforschung, G. Tammann (1933) [7]: „Im Glaszustand sind feste, nichtkristallisierte Stoffe.“ Diese Definition ist im Gegensatz zur ersten zu weit geraten, umfasst sie doch auch heterogene Substanzen.

Das Lehrbuch von Elliott [8] definiert „Glas“ in drei Schritten: i) Amorphe Materialien besitzen keine langreichweitige translatorische Ordnung (Periodizität), wie sie für Kristalle charakteristisch ist. ii) Ein Festkörper ist eine Substanz, deren Scherviskosität größer als $10^{14,6}$ Poise (oder $10^{13,6} \text{ N s m}^{-2}$) ist. iii) Ein Glas ist ein amorpher Festkörper, der einen Glasübergang aufweist.

Diese ausholende Beschreibung resultiert aus der Tatsache, dass es keine charakteristischen strukturellen Unterschiede zwischen der Flüssigkeit und dem entsprechenden Glas gibt. Im Gegensatz zur Kristallisation, die einen Phasenübergang erster Ordnung darstellt, erfolgt der Übergang von der Flüssigkeit zum Glas als kontinuierlicher Prozess. Die Viskosität η der Flüssigkeit nimmt mit sinkender Temperatur zu, bis sie im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g Festkörperwerte annimmt ($\eta(T_g) = 10^{13,6} \text{ N s m}^{-2}$) und schnell auf Werte jenseits der experimentell zugänglichen Bereiche ansteigt. Da die Viskosität η einer Flüssigkeit durch die Relation $\eta = G_\infty \tau$ mit einer Relaxationszeit verknüpft ist, folgt hieraus, dass diese Relaxationszeit τ am Übergang von der Flüssigkeit zum Glas divergiert. (Der Schermodul G_∞ , der die Elastizität charakterisiert, bleibt für alle Festkörper endlich.) Die charakteristischen Unterschiede zwischen Flüssigkeit und Glas definieren sich damit durch das unterschiedliche Relaxationsverhalten: Die Dynamik der *Flüssigkeit* wird

von der Struktur- bzw. α -Relaxation dominiert, die daher auch als Primärrelaxation bezeichnet wird. Mit sinkender Temperatur schiebt sich dieser Relaxationsprozess kontinuierlich zu längeren Zeiten bzw. kleineren Frequenzen. Bei Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g liegt seine Relaxationszeit bei etwa 100s und verlässt bei weiter sinkender Temperatur bald jedes experimentell zugängliche Zeitfenster. Im *Glas* ist diese Relaxationszeit also so groß (in guter Näherung unendlich groß), dass auf endlichen Zeitskalen keine Strukturrelaxation stattfindet und die Substanz zum Festkörper wird. Während zwischen Glas und Flüssigkeit keine charakteristischen strukturellen Unterschiede auszumachen sind, unterscheiden sich *Kristalle* dagegen insbesondere durch die geordnete Struktur von der Flüssigkeit.

1.1 Flüssigkeit und Glasübergang

Im Bereich der Flüssigkeit ($T > T_g$) lässt sich das Relaxationsverhalten der Glasbildner mit verschiedenen Techniken über einen weiten Frequenz- bzw. Zeitbereich beobachten. Mittels dielektrischer Spektroskopie gelingt es zum Beispiel, das dynamische Verhalten im Frequenzbereich $10^{-5} \text{ Hz} < \nu < 10^{13} \text{ Hz}$ zu studieren (Gruppe Loidl [9–11]). Inkohärente Neutronenstreuung [12–16] untersucht direkt die Bewegung der Atomkerne und damit die Dichtekorrelationsfunktion $\Phi_q(t)$; hier liegt der zugängliche Frequenzbereich oberhalb von etwa 10 GHz. In der Gruppe von Cummins wurde die Methode der Tandem-Fabry-Perot-Interferometrie weiterentwickelt, um damit im Anschluss an die konventionelle Ramanspektroskopie kontinuierliche Lichtstreuungsspektren bis unterhalb von etwa einem Gigahertz aufnehmen zu können [17–20]. All diese Arbeiten sind von der Modenkopplungstheorie des Glasübergangs (MCT) [21–24] stimuliert und versuchen die Skalierungsvorhersagen der Theorie für die Korrelationsfunktionen der molekularen Dynamik experimentell zu beleuchten [25, 26].

Schematisch ist das generelle Szenario in Abbildung 1.1 gezeigt. Bei genauerer Betrachtung des α -Prozesses stellt sich bei allen erwähnten Methoden heraus, dass die spektrale Form des α -Prozesses eine Verbreiterung gegenüber einem Debye-Prozess zeigt (vgl. Abb. 1.1). Für eine exponentielle Relaxation (Debye-Prozess) erwartet man für die Suszeptibilität als Funktion der Frequenz einen Peak, dessen Nieder- und Hochfrequenzflanken ein Potenzgesetz mit den Exponenten +1 und –1 aufweisen. Dies entspricht für die Intensität (beispielsweise der Lichtstreuung) einer Lorentzlinie mit dem Maximum bei der Frequenzverschiebung Null¹. Die Abweichungen von diesem Verhalten lassen sich (in der Frequenzdomäne) oft gut durch die empirische Cole-Davidson-Funktion $M^* = (1 + i\omega\tau)^{-\gamma}$, $0 < \gamma < 1$, beschreiben (gepunktete Linie in Abb. 1.1) [8, 11].

¹Der Zusammenhang zwischen Intensität und Suszeptibilität, $\chi''(\nu) \propto I(\nu) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right]$, wird auf Seite 42 in Abschn. 3.2 genauer erläutert.

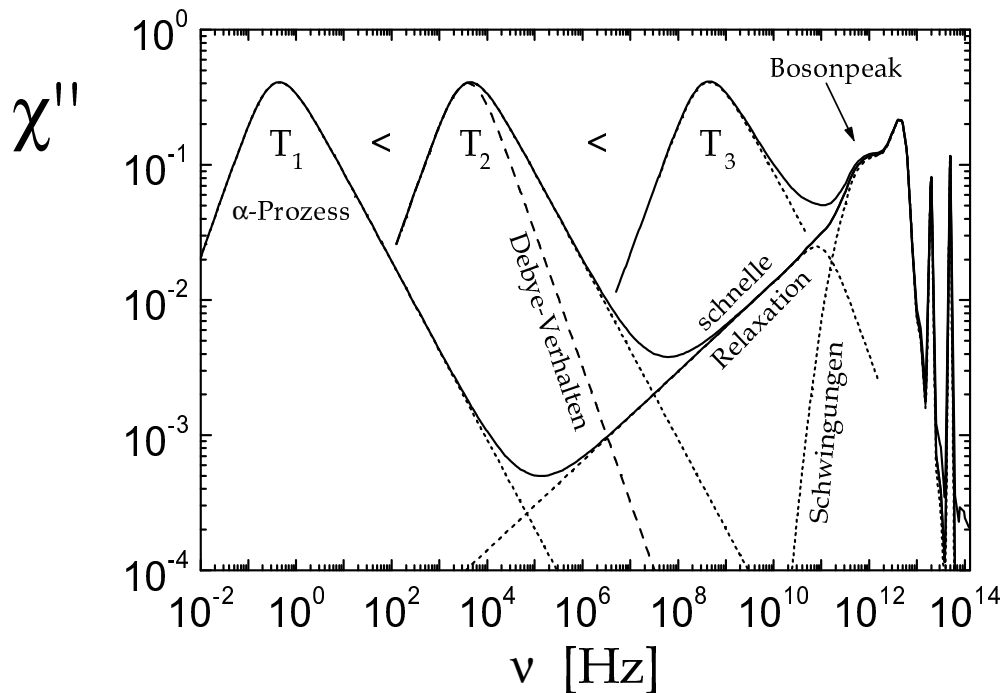


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Suszeptibilität einer Flüssigkeit ($T > T_g$) für drei Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$. Mit abnehmender Temperatur schiebt sich die α -Relaxation von mikroskopischen Frequenzen (im Bereich des Bosonpeaks) zu kleineren Frequenzen und verlässt für Temperaturen unterhalb von T_g den experimentell zugänglichen Bereich. Der Peak der α -Relaxation ist breiter als für eine exponentielle Relaxation (Debye-Verhalten, gestrichelte Linie). Bei Frequenzen oberhalb von einigen hundert GHz finden sich Beiträge von Schwingungen: Bosonpeak, akustisches Spektrum und Valenzmoden. Im Bereich zwischen α -Prozess und Schwingungen breitet sich die „schnelle Relaxation“ aus.

Zwischen dem Peak der α -Relaxation (der sich mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen verschiebt) und niederfrequenten Schwingungsanregungen im THz-Bereich (die im Wesentlichen temperaturunabhängig sind) treten mit wachsender Separation weitere, schnellere Relaxationsprozesse zutage. Dies ist zum einen die schnelle Relaxation (schneller β -Prozess), die bereits bei verhältnismäßig hohen Temperaturen auftritt, bei denen die Separation von α -Prozess und mikroskopischen Schwingungen noch nicht sehr groß ist. Diese schnelle Relaxation wurde von der Modenkopplungstheorie vorausgesagt und prägt das Minimum zwischen α -Prozess und Bosonpeak [23, 24] (vgl. Abb. 1.1). Dieses Minimum ist für die Glasbildner charakteristisch und lässt sich oberhalb der kritischen Temperatur $T_c > T_g$ im Rahmen der idealisierten Modenkopplungstheorie beschreiben [25]. Die Modenkopplungstheorie erwartet, dass diese Temperatur T_c eine qualitative Änderung des Transportverhaltens auszeichnet: Bei T_c findet ein *dynamischer* Übergang vom Flüssigkeitsverhalten zum glasartigen Verhalten statt.

Unterhalb dieser kritischen Temperatur T_c zeigen verschiedene Substanzen ein qualitativ unterschiedliches Verhalten: insbesondere in der dielektrischen Spektroskopie, die für diesen Frequenzbereich am besten geeignet ist, finden sich ein Hochfrequenz-

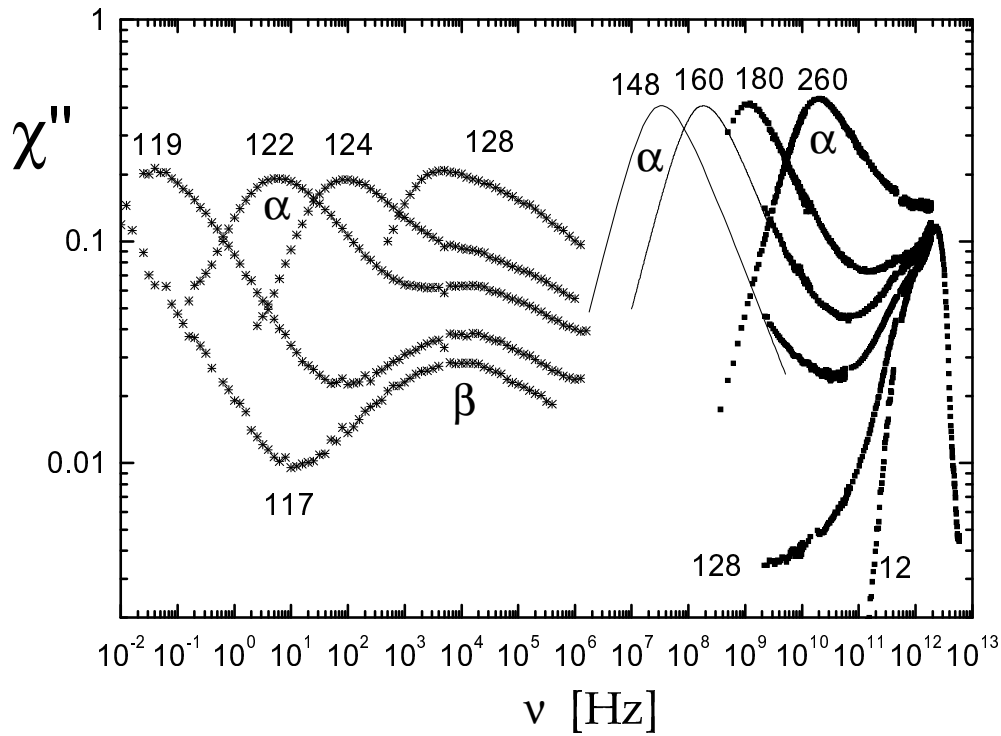


Abbildung 1.2: Lichtstreuung (■) und dielektrische Spektroskopie (*) an Toluol. Die Zahlen bezeichnen die Temperatur in K ($T_g = 117$ K). Während sich die α -Relaxation vom Bereich der niederfrequenten Schwingungsmoden (12 K-Spektrum) zu niedrigeren Frequenzen verschiebt, zeigen sich im Zwischenbereich zusätzliche Prozesse. Im Frequenz- und Temperaturbereich der Lichtstreuung ist dies die so genannte schnelle Relaxation [27] (vgl. Abb. 1.1). Bei noch tieferen Temperaturen zeigen die dielektrischen Daten zusätzlich einen weiteren Relaxationsprozess, den Johari-Goldstein- β -Prozess [27–30]. (Die dielektrischen Daten stammen von Kudlik (1997) [28]).

flügel des α -Prozesses („Typ-A-Glasbildner“) oder/und ein langsamer β -Prozess („Typ-B-Glasbildner“) [28–30]. Abbildung 1.2 zeigt die Spektren von Toluol als Beispiel für eine Substanz, die diesen so genannten Johari-Goldstein- β -Prozess [31, 32] aufweist [27]. Im Gegensatz zur α -Relaxation findet sich der β -Prozess auch im Glas, wobei die Frequenz mit sinkender Temperatur abnimmt [28–30]. Die Temperaturabhängigkeit des β -Prozesses kann durch thermisch aktivierte Übergänge erklärt werden, deren Aktivierungsenergien V eine breite Verteilung $g(V)$ aufweisen ([28–30, 33] und Referenzen hierin). Für eine Reihe an Substanzen wurde empirisch gefunden, dass die mittlere Aktivierungsenergie V_m für den β -Prozess um etwa einen Faktor 12 bis 24 größer ist als die thermischen Energien, die bei der Glasübergangstemperatur T_g vorliegen ($V_m/k_B \approx 12 \cdot T_g$ bis $24 \cdot T_g$) [28–30]. Für Typ-A-Glasbildner, die keinen erkennbaren β -Prozess aufweisen, findet die dielektrischen Spektroskopie im Gegensatz hierzu unterhalb von T_g näherungsweise ein Potenzgesetzverhalten für die Suszeptibilität, wobei der Exponent sehr klein ist [28–30]. Während sowohl Typ-A- als auch Typ-B-Glasbildner auch unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g Relaxationsprozesse aufweisen, unterscheiden sich diese in der spektralen Form für die verschiedenen Systeme nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ [28–30].

1.2 Tieftemperatureigenschaften der Gläser

Aufgrund des starken Abfalls der Amplituden ist es wesentlich schwieriger, Relaxationen bei tiefen Temperaturen ($T < T_g$) zu untersuchen. Insbesondere ist es nur sehr eingeschränkt möglich, Relaxationen im Glas über einen breiten Frequenz- und Temperaturbereich zu untersuchen. Bei der dielektrischen Spektroskopie kommen bei den niedrigen Signalamplituden in der Regel nur Festfrequenzapparaturen zum Einsatz [35, 36], und Schallabsorptionsmessungen werden ebenfalls immer bei einer festen Frequenz durchgeführt² [4, 36, 38–41]. Als spektroskopische Methoden haben inelastische Neutronenstreuung und Ramanspektroskopie in diesem Bereich typischerweise eine Auflösungsgrenze von etwa 100 GHz [42–44] und überstreichen damit nur einen kleinen Bereich des Relaxationsspektrums bei hohen Frequenzen – in einem Bereich, in dem eine exakte Trennung von Schwingungs- und Relaxationsbeiträgen schwierig ist, wie wir in Kapitel 4 sehen werden.

Durch die Gegenwart von Relaxationsprozessen unterscheiden sich die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern im Gegensatz zur ursprünglichen Erwartung sehr stark von denen der Kristalle. Eigentlich war man davon ausgegangen, dass die Eigenschaften, die durch Phononen bestimmt sind, für Kristalle und Gläser ähnlich sein sollten, wenn die Phononenwellenlänge wesentlich größer ist als die typischen Atomabstände. Tatsächlich fanden bereits in den 50er Jahren Fine, van Duyne und Kenney [45] sowie Anderson und Bömmel [38], dass die *Schalldämpfung* von Quarzglas im Gegensatz zum Quarzkristall im Bereich von einigen zig K ein Maximum aufweist, den so genannten 50 K-Peak (vgl. Abschnitt 3.6.2 und Abb. 1.3). Dieses Verhalten des Schallabsorptionskoeffizienten α oder der inneren Reibung $Q^{-1} = \alpha v / \omega$ wird durch Relaxationsprozesse erklärt.

Als Beispiel für die Gegenwart von Relaxationsprozessen in Gläsern ist in Abbildung 1.3 die innere Reibung von Quarzglas gezeigt, da für dieses paradigmatische Glas die meisten Daten aus der Literatur verfügbar sind. Im einzelnen werden die Daten bei der Vorstellung der zur Beschreibung verwendeten Modelle in Kapitel 3 genauer diskutiert. Abbildung 1.3 zeigt die innere Reibung Q^{-1} von Quarzglas als Funktion der Temperatur. Die unterschiedlichen Messungen wurden bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Für kristallines SiO_2 findet man mit denselben Apparaturen für den gezeigten Temperaturbereich einen verschwindenden Verlust. Bei tiefen Temperaturen ($T < 1$ K) fällt das Signal mit sinkender Temperatur stark ab; hieran schließt sich bei höheren Temperaturen ein „Plateaubereich“ an, in dem der Verlust praktisch temperaturunabhängig ist. Bei noch höheren Temperaturen steigt das Signal zu einem Absorptionspeak, der bei einigen zig Kelvin liegt („50 K-Peak“).

²In einer jüngsten Arbeit aus der Gruppe von Hunklinger wurden mit einer neuen Methode erstmals an derselben Probe Schallabsorptionsmessungen bei verschiedenen (nicht sehr weit auseinanderliegenden) Frequenzen durchgeführt (Classen et al. 2000 [37]). Allerdings beschränken sich die Ergebnisse auf den Ultratieftemperaturbereich ($T < 1$ K).

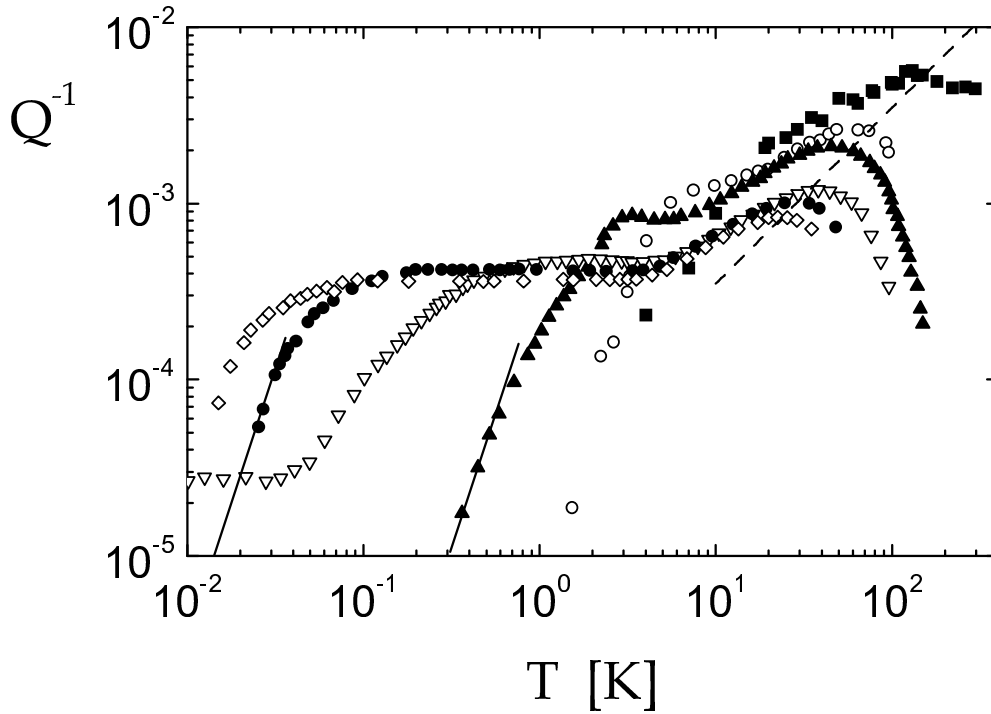


Abbildung 1.3: Innere Reibung von Quarzglas bei verschiedenen Frequenzen. Volle Quadrate: 35 GHz [46], offene Kreise: 930 MHz [47], volle Dreiecke: 43 MHz [48], offene Dreiecke: 180 kHz [40], volle Kreise: 3170 Hz [49] und offene Rauten: 484 Hz [49]. Die Geraden zeigen ein Potenzgesetzverhalten $\propto T^3$, wie es das Tunnelmodell für sehr tiefe Temperaturen vorhersagt (vgl. Abschn. 3.1). Die gestrichelte Linie skizziert die Proportionalität von $Q_{\max}^{-1}$ und $T_{\max}$. Die Beschreibung der Modelle, die das beobachtete Verhalten erklären, findet sich in Kapitel 3.

Dieses breite Maximum wie das Abknicken vom Plateau bei tiefsten Temperaturen verschieben sich mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen.

Bei Temperaturen oberhalb weniger Grad Kelvin, also im Bereich des breiten Verlustmaximums in Abbildung 1.3, erklärt man das Verhalten durch thermisch aktivierte Prozesse mit einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien [36, 38, 39]. Aus der Arrheniusauftragung der Messfrequenz gegen die Temperatur des Maximums des Verlusts in Abbildung 1.4 erkennt man das typische Verhalten für thermisch aktivierte Prozesse, d. h. $\tau = \tau_0 \exp(V/k_B T)$. Abbildung 1.4 liefert für dielektrische und akustische Daten übereinstimmend die Versuchsfrequenz $\nu_0 = (2\pi\tau_0)^{-1} \simeq 30$ THz ($\tau_0 \simeq 5 \times 10^{15}$ s) und eine Barrierenhöhe von etwa $V = k_B \cdot 600$ K [36].

Es findet sich damit für den *dielektrischen Verlust*, der bei den niedrigen Signalen für Quarzglas in Festfrequenzapparaturen gemessen wird [35, 36], dasselbe Verhalten wie für die innere Reibung. Die dielektrischen Messungen sind im Vergleich zu den Schallabsorptionsdaten empfindlicher auf den OH⁻-Gehalt der Proben, zeigen aber die gleiche Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Maximums (s. Abb. 1.4, Hunklinger und Schickfus, 1981 [36]).

Die Frequenzabhängigkeit des Absorptionsmaximums weist auf ein thermisch aktivierte Verhalten hin (s. Abb. 1.4); die Form des Maximums lässt sich nur mit einer

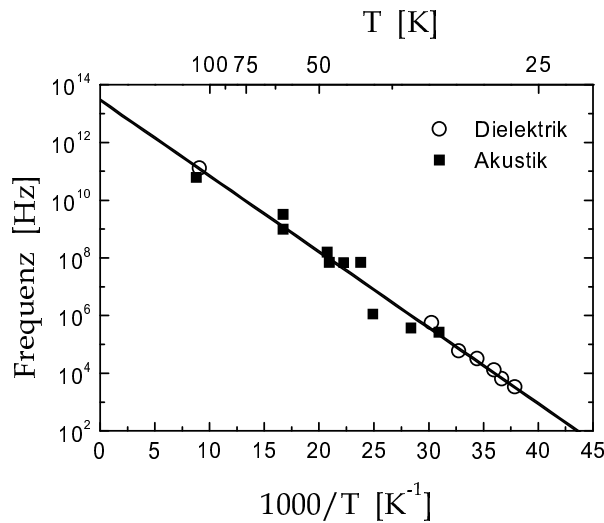


Abbildung 1.4: Arrhenius-auftragung (Messfrequenz gegen inverse Temperatur des Peaks) des Verlustmaximums von Quarzglas aus Schallabsorption (vgl. Abb. 1.3) und dielektrischem Verlust (Abb. 6.3 aus Hunklinger und Schickfus [36] (1981)). Die Anpassungen für thermisch aktivierte Prozesse unterscheiden sich für beide Methoden im Rahmen der Strichdicke nicht (Linien).

Verteilung von Aktivierungsenergien erklären [36,38,39]. Wie bereits 1970 von Goldstein dargelegt, sind solche Maxima im Verlust bei tiefen Temperaturen ein Charakteristikum amorpher Festkörper [50]. Es ist allerdings bis heute nicht klar, welcher Zusammenhang zwischen diesen Tieftemperatureigenschaften ($T \ll T_g$) und dem Verhalten im Bereich des Glasübergangs besteht.

Betrachtet man die Breite des Verlustmaximums genauer (s. Abb. 1.3), so stellt sich heraus, dass man die Breite des Maximums auf der Temperaturachse nicht mit einer einzelnen Aktivierungsenergie erklären kann. Nur eine breite Verteilung $g(V)$ von Barrierenhöhen kann die Daten beschreiben [36,38,39]. Die Modellvorstellungen, die zur Erklärung der Daten herangezogen werden, werden in Abschnitt 3.6 ausführlicher vorgestellt.

Die höchste Aufmerksamkeit kommt den Tieftemperatureigenschaften der Gläser zu ($T \lesssim 1$ K) (Monographien: Phillips, Hrsg., 1981, [34]; Esquinazi, Hrsg., 1998 [51]). Hier findet sich für alle Gläser ein universelles Verhalten; sogar die Amplitude der Relaxationen variiert für verschiedene Systeme nur um etwa einen Faktor 10 [34,41]. Dieses Verhalten lässt sich in einem phänomenologischen Modell durch Tunnelübergänge in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen beschreiben [34] (s. Abschn. 3.1). Diese Doppelmuldenpotentiale zeichnen sich durch sehr breite Verteilungen der Barrierenhöhen und der Asymmetrien aus, die zu extrem breiten Verteilungen der Relaxationszeiten führen. Daher erstrecken sich die Relaxationsphänomene über viele Dekaden in der Zeit bzw. Frequenz [34]. Experimentell finden sich diese Prozesse beispielsweise in der spezifischen Wärme, in der Wärmeleitfähigkeit, in Schalldämpfung und dielektrischem Verlust oder in optischen Lochbrennexperimenten. Im Rahmen dieses Tunnelmodells lässt sich der Abfall der inneren Reibung bei tiefsten Temperaturen und der Plateaubereich erklären (vgl. Abb. 1.3, s. Abschn. 3.1 und 3.1.2).

Die systematischen Untersuchungen dieser Tieftemperatureigenschaften nahmen ihren Anfang, als Zeller und Pohl 1971 [52] Messungen der *spezifischen Wärme* und der *Wärmeleitfähigkeit* von Quarzglas und anderen amorphen Substanzen bei sehr tiefen Temperaturen vorstellten. Da bei tiefen Temperaturen langwellige Phononen das

thermische Verhalten der Festkörper bestimmen sollten, war man davon ausgegangen, dass sowohl Kristalle als auch amorphe Systeme bei tiefen Temperaturen dem debyeschen T^3 -Gesetz folgen. Gemäß dem Modell von Debye (1912) [53] hängt die Wärmekapazität von Festkörpern bei tiefen Temperaturen nicht von der mikroskopischen Struktur ab, sondern lässt sich allein aus Messungen der Schallgeschwindigkeiten vorhersagen.

Im Gegensatz hierzu fanden Zeller und Pohl [52] jedoch bei Temperaturen unterhalb von 1 K einen linearen Zusammenhang zwischen der Wärmekapazität und der Temperatur. Außerdem ist die spezifische Wärme in diesem Bereich wesentlich höher als nach dem Debyegesetz erwartet und höher als für den entsprechenden Kristall. Dieser Befund stellte sich als charakteristisches Verhalten der Gläser heraus. Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Wärmekapazität wie der Wärmeleitfähigkeit amorpher Systeme ist ihr universeller Charakter. So unterschiedliche Materialien wie Oxidgläser (u. a. Quarzglas) und Polymere zeigen gleichermaßen eine lineare Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und eine quadratische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Die Absolutwerte der beiden Größen liegen für alle amorphen Körper im Bereich von nur einer Größenordnung [34]. Für die Wärmekapazität gilt bei tiefen Temperaturen für den Zusatzterm $c = a \cdot T$ mit a im Bereich von $1\text{--}5 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [8]. Für einige Systeme lassen sich die Daten besser mit einem T^b -Verhalten beschreiben, wobei b wenig größer als 1 ist (Pohl, 1981 [54]).

1975 beobachtete Winterling [42] mittels *niederfrequenter Ramanstreuung* ebenfalls zusätzliche Anregungen im Vergleich zu denen, die man nach dem Debyemodell erwarten würde. Es zeigt sich, dass das Signal von Quarzglas bei höheren Frequenzen nach dem Bosefaktor skaliert [42, 55–57], wie es für Schwingungsbeiträge erwartet wird. Im Bereich unterhalb von etwa 20 cm^{-1} (600 GHz) nimmt die Intensität jedoch stärker mit der Temperatur zu, wobei sich ein Minimum bei etwa 10 cm^{-1} (300 GHz) ausbildet [42]. Diese Niederfrequenzbeiträge erscheinen als zusätzliches Signal zum erwarteten Debye-Verhalten $g(\nu) \propto \nu^2$ und werden damit als Relaxationen gedeutet [42, 58, 59]. In gleicher Weise findet man auch in *inelastischen Neutronenstreuungsexperimenten* Relaxationsbeiträge (Buchenau et al., 1988, Sokolov et al., 1995 [43, 44]). Der Frequenzbereich, in dem diese Relaxationsprozesse der Raman- und Neutronenstreuung zugänglich sind, ist auflösungsbedingt beschränkt, und es ist nicht genau bekannt, wie eine eventuelle Wechselwirkung von Schwingungen und Relaxationen, die in diesem Bereich eng beieinander liegen, zu berücksichtigen ist. Anhand der bisherigen Untersuchungen ist es daher schwierig, Informationen über die spektrale Form der Relaxationsbeiträge zu gewinnen.

Aus all diesen Befunden kann man folgern, dass in amorphen Systemen zusätzlich zu den im Debye-Modell betrachteten Phononen weitere Anregungen existieren müssen. Aufgrund der niedrigen Amplituden dieser Relaxationen ist es bisher nicht möglich, die spektrale Form der Relaxationsbeiträge zu bestimmen. Für Informationen über das Frequenzverhalten der Relaxationen muss man Ergebnisse aus verschie-

denen Festfrequenzmessungen zusammenführen [3, 36, 38, 41, 58]³ oder ist auf den geringen Frequenzbereich der Streumethoden angewiesen [42–44]⁴. Diese und weitere Eigenschaften amorpher Festkörper sowie die zu ihrer Beschreibung entwickelten Modelle sind – über das Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit weit hinausgehend – in den von Phillips (1981) [34] und Esquinazi (1998) [51] herausgegebenen Monographien ausführlicher diskutiert.

Die Befunde standen im Widerspruch zu herkömmlichen Vorstellungen und verlangten nach einem neuen Erklärungsmodell. Im Bereich unterhalb von etwa 1 K können diese und weitere „anomale“ Tieftemperatureigenschaften amorpher Systeme im Rahmen des kurz nach der Veröffentlichung von Zeller und Pohl [52] unabhängig voneinander von Anderson, Halperin und Varma (1972) [60] und Phillips (1972) [61] aufgestellten Tunnelmodells (TM) phänomenologisch erklärt werden (Übersichtsartikel von Phillips, 1987 [62]; Monographien [34, 51]). Dieses Modell und seine mathematische Beschreibung werden im Abschnitt 3.1 kurz vorgestellt.

Bei den höheren Temperaturen – im Bereich oberhalb weniger Grad Kelvin – beschreibt man die Relaxationsprozesse, wie oben kurz dargelegt, im Rahmen von Modellen, die thermisch aktivierte Übergänge zugrunde legen (s. a. Abschnitt 3.6). Man nimmt an, dass diese Übergänge in denselben asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen stattfinden, die das Tieftemperaturverhalten im Rahmen des Tunnelmodells erklären [34]. Allerdings werden beispielsweise Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit bei diesen höheren Temperaturen durch Beiträge niederenergetischer Schwingungen aus dem Frequenzbereich des Bosonpeaks dominiert (s. z. B. [63]). Im Gegensatz zu den Befunden bei den tiefsten Temperaturen findet sich hier kein universelles Verhalten, was die konsistente Beschreibung erschwert. Noch völlig offen ist die Frage, welcher Zusammenhang zwischen den Tieftemperatureigenschaften und dem Relaxationsverhalten am Glasübergang besteht.

Formal ist das Modell für thermisch aktivierte Übergänge identisch zu dem Modell von Dutta und Horn (1981) [64], die damit das $1/f$ -Rauschen von elektrischen Widerständen beschreiben. Damit deutet sich an, dass das Phänomen dieser Doppelmuldenpotentiale mit einer breiten Verteilung von Parametern nicht auf Gläser beschränkt ist, sondern sich auch in kristallinen (wenn auch nicht defektfreien) Kristallen findet (Weissman, 1988, [65]).

Zur weiteren Klärung dieser Fragen und Zusammenhänge muss es das Ziel des Experimentalphysikers sein, das Relaxationsverhalten von Glasbildnern möglichst über den gesamten Frequenz- und Temperaturbereich bis weit unterhalb von T_g zu charakterisieren. Ein Ansatz hierzu ist die Ausweitung der breitbandigen Methoden zur Untersuchung der Flüssigkeiten auf den Glasbereich. Hierzu muss die Empfindlichkeit der Methoden gesteigert werden, damit die niedrigeren Signalamplituden zugänglich werden.

³Anderson und Bömmel, 1955; Theodorakopoulos und Jäckle, 1976; Hunklinger und Schickfus, 1981; Gilroy und Phillips, 1981; Topp und Cahill, 1996.

⁴Winterling, 1975; Buchenau et al., 1988; Sokolov et al., 1995.

1.3 Quasi-elastische Lichtstreuung an Gläsern?

Optische Spektroskopie gehört zu den wichtigsten und vielseitigsten Hilfsmitteln zur Untersuchung der Materie. Infrarotspektroskopie und konventionelle Ramanstreuung im Frequenzbereich oberhalb von etwa 10 THz dienen der Charakterisierung von Schwingungszuständen. Bei Molekülen gewinnt man hiermit Information über die Molekülschwingungen, bei Festkörpern auch über die Phononen [67]. Die Spektroskopie der Schwingungsmoden ist gerade für Gläser oft empfindlicher auf Änderungen der Struktur, insbesondere der Nahordnung, als die konventionellen Methoden wie Röntgen- und Neutronenstreuung [68,69].

Mit neueren interferometrischen Methoden gelang es Anfang der 90er Jahre erstmals in der Gruppe von Cummins [17, 18], New York, mittels einer Tandemanordnung zweier Fabry-Perot-Interferometer von Sandercock [71,72] Ramanspektren von Flüssigkeiten kontinuierlich zu sehr niedrigeren Frequenzen, $\nu \sim 1$ GHz, zu erweitern (s. a. Abb. 1.2). Die Möglichkeit der Aufnahme breitbandiger Spektren über mehr als 4 Dekaden in der Frequenz erlaubte es erstmals mittels Lichtstreuung, die spektrale Form von schnellen Relaxationsprozessen in Flüssigkeiten im Detail zu studieren.

Abbildung 1.5 zeigt typische (depolarisierte) inelastische Lichtstreuenspektren von Flüssigkeit und Glas. Die Spektren wurden an der Bayreuther Lichtstreuapparatur erhalten ($\nu < 2$ THz) und bei hohen Frequenzen durch Ramanmessungen (Toluol: Doppelmonochromator, FU Berlin; Quarzglas: Fünffachmonochromator, Lyon) ergänzt. Bei hohen Frequenzen, im Bereich der konventionellen Ramanstreuung: $\nu \gtrsim 10$ THz ($\cong 300$ cm⁻¹), zeigt das Spektrum von Toluol die Schwingungsmoden des Moleküls mit den vergleichsweise scharfen Linien. Bei niedrigeren Frequenzen, d. h. unterhalb einiger THz, findet sich auf der logarithmischen Skala ein breiter kontinuierlicher Bereich. Für ein kleines Molekül wie Toluol gibt es in diesem Niederfrequenzbereich keine Molekülschwingungen. Das Signal in diesem Frequenzbereich stammt damit von kollektiven Relaxationsprozessen und kollektiven Schwingungen (Phononen). Aufgrund der Streugeometrie (depolarisierte Rückstreuung) sind Beiträge von Phononen in erster Ordnung verboten, weshalb sich in diesem Frequenzbereich für (ideale) Kristalle kein Signal findet. Die Gegenwart solcher breiten Banden im Niederfrequenzbereich ist ein Charakteristikum von amorphen Substanzen.

In der Intensitätsdarstellung von Abbildung 1.5 zeigt sich die Gegenwart des α -Prozesses als verbreiterte elastische Linie, die bei höheren Frequenzen als der Frequenz des α -Prozesses ($\simeq 40$ GHz) steil abfällt. Die Verbreiterung des α -Prozesses (vgl. Abschn. 1.1) äußert sich darin, dass diese Linie breiter erscheint als eine Lorentzlinie um den Ursprung (Debye-Verhalten, gepunktete Linie). Ein weiterer, steilerer Abfall markiert das Ende des akustischen Spektrums bei höheren Frequenzen (etliche THz).

Ziel dieser Arbeit ist es, die Methode der niederfrequenten Lichtstreuung zu erweitern, um damit auch die niedrigen Amplituden der Signale von Gläsern bei tiefen Temperaturen aufnehmen zu können. Um die Zusammenhänge und Unterschiede

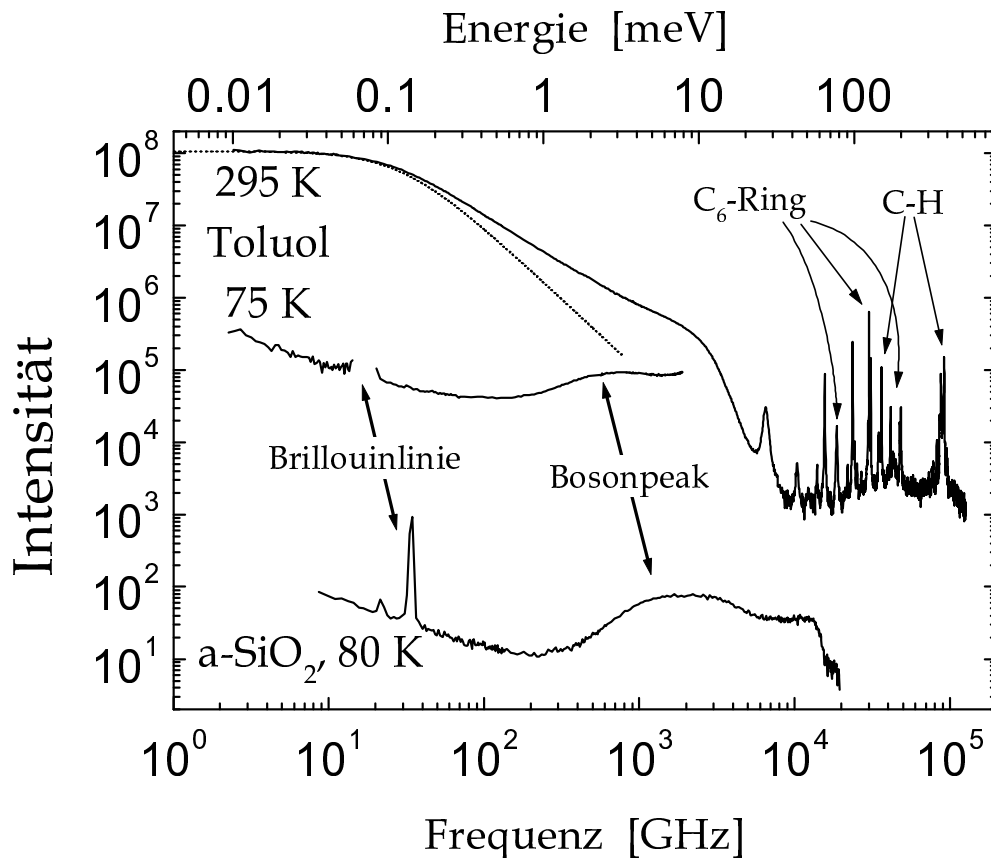


Abbildung 1.5: Lichtstreuenspektren von Toluol und Quarzglas. Für den FSR 500 GHz entspricht die aufgetragene Intensität für alle Spektren etwa der Zählrate des Detektors in Hz/W Laserleistung. Einige Ramanlinien sind den entsprechenden Molekülschwingungen zugeordnet. Gepunktete Linie: Lorentzlinie. Bei etwa 15 bzw. 33 GHz findet sich ein Lecksignal der Brillouinlinien, im THz-Bereich der Bosonpeak. Die höherfrequenten Ramandaten von Quarzglas stammen von N. V. Surovtsev [70].

zum Relaxationsverhalten bei hohen Temperaturen zu verdeutlichen, sind in Abbildung 1.5 als Vorgriff auf die Ergebnisse dieser Arbeit auch Spektren von Gläsern gezeigt. Bei 75 K, weit unterhalb von $T_g = 117$ K, hat die α -Relaxation von Toluol längst das spektrale Fenster des Experiments verlassen, und die Intensität ist im Vergleich zum α -Peak um etwa drei Größenordnungen abgesunken. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Bosefaktors (s. Abschn. 3.2) nimmt die Amplitude der Relaxationen (d. h. die Suszeptibilität) um etwa zwei Größenordnungen ab. Das Vorhandensein des Signals belegt, dass auch im Glas quasi-elastische Streuung stattfindet, wenn auch die Intensität deutlich geringer ist als in der Flüssigkeit [27].

Das Spektrum von Quarzglas zeigt, dass die Amplitude dieses paradigmatischen Glasbildners nochmals um etliche Größenordnungen niedriger ist als die von Toluol bei der vergleichbaren Temperatur.

Obwohl die Dynamik im Glas stark „eingefroren“ ist, zeigt sich auch bei diesen tiefen Temperaturen ein quasi-elastisches Signal. Für Quarzglas wird unten ausführlich gezeigt, dass diese Beiträge auf Relaxationsprozesse zurückzuführen sind. Die Am-

plitude der Relaxationen ist im Glas um viele Größenordnungen niedriger als für die Flüssigkeit.

Um diese Relaxationsprozesse untersuchen zu können, wurde ein optisches Labor eingerichtet und ein Lichtstreuexperiment aufgebaut. Als System wurde Quarzglas ausgewählt, weil wohl für kein anderes Glas eine derartige Fülle an Messergebnissen in der Literatur verfügbar ist: in der Tat wurden viele experimentelle Befunde erstmals an diesem paradigmatischen Glas beobachtet. Der dadurch mögliche Vergleich mit einer Vielzahl weiterer experimenteller Ergebnisse erlaubt es an diesem System, Modellvorstellungen für Gläser besser als bei jedem anderen System zu überprüfen.

Abbildung 1.5 zeigt exemplarisch, dass das quasi-elastische Lichtstreuungssignal in Quarzglas um viele Größenordnungen geringer ist als in den vorwiegend organischen Flüssigkeiten, die bislang mittels Tandem-Fabry-Perot-Interferometrie untersucht wurden. Daher sind zur Aufnahme von Lichtstreuungsspektren von Quarzglas besonders hohe Anforderungen an das Experiment zu stellen. Der Bayreuther Aufbau mit den Besonderheiten, die es gestatten, derart niedrige Signale zu vermessen, wird im experimentellen Teil, Kapitel 2, beschrieben. Hier wird insbesondere auf die Unterschiede zu bislang andernorts bestehenden Experimenten eingegangen. Zur Unterdrückung höherer Transmissionsordnungen des Spektrometers werden hier erstmals zusätzliche Interferenzfilter eingesetzt. Es wird gezeigt, dass die Nichtverwendung solcher Filter zu Artefakten bei der Aufnahme breitbandiger Spektren führt. Weiterhin ist der Aufbau auf die Aufnahme auch geringer Intensitäten – wie sie bei tiefen Temperaturen vorliegen – ausgerichtet. Damit wurde es erstmals möglich, tief im Glas quasi-elastische Streuspektren über breite Frequenzbereiche aufzunehmen; diese werden in Kapitel 4 vorgestellt.

In Kapitel 3 wird ein Abriss der theoretischen Beschreibung der Tieftemperatureigenschaften von Gläsern gegeben. Hier werden die bereits kurz skizzierten Modelle vorgestellt – das Tunnelmodell für den Bereich tiefster Temperaturen und das Modell thermisch aktivierter Übergänge für höhere Temperaturen. Anhand von Quarzglas werden die bereits in dieser Einleitung kurz beschriebenen, bisherigen experimentellen Befunde erklärt.

Kapitel 4 stellt die Ergebnisse an Quarzglas vor, die im Zusammenhang mit den bekannten Ergebnissen anderer Experimente verglichen werden. Es wird sich zeigen, dass es möglich ist, Relaxationsprozesse in Quarzglas über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich im Rahmen eines sehr einfachen Modells zu beschreiben.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse an CKN vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 2

Experimentelles

Konventionelle inelastische Lichtstreuung (d. h. Raman-Streuung) untersucht den Frequenzbereich $\nu \gtrsim 100 \text{ cm}^{-1}$ zur Charakterisierung intramolekularer Schwingungen. Interessiert man sich für Anregungen bei wesentlich niedrigeren Frequenzen, muss man zwei experimentelle Probleme bewältigen: Man benötigt Spektrometer mit besserer Auflösung und mit höherem Kontrast; es müssen Signale aufgenommen werden, die bezüglich der Frequenz sehr dicht bei der in der Regel sehr intensiven elastisch gestreuten Intensität liegen. In der Praxis wiegt das zweite Problem stärker als das erste, weshalb man durch subtraktive Koppelung zweier gleicher Monochromatoren (so genannte Doppelmonochromatoren) den Messbereich zu deutlich kleineren Frequenzen erweitern kann. Günstigenfalls kann man damit in Gläsern Spektren bis zu etwa 10 cm^{-1} aufnehmen.

Will man noch bessere Auflösungen erreichen, ist man auf interferometrische Methoden angewiesen. Hier verwendet man beispielsweise in der Brillouin-Spektroskopie Fabry-Perot-Interferometer (FPI), mit denen man die Position und Breite der Brillouinlinien (im GHz-Bereich¹) nachweisen kann. Jedoch sind FPIs nicht zur Aufnahme kontinuierlicher Spektren geeignet: aufgrund der Periodizität der Transmissionsfunktion eines FPI (die durch die Airyfunktion beschrieben wird [73, 74] s. u.) tragen bei jeder Frequenz Signale aus allen freien Spektralbereichen (FSR) bei. Die Messung von Signalen, die sich über mehr als einen freien Spektralbereich erstrecken, erfordert daher die Unterdrückung der Transmission für höhere Ordnungen. Eine Möglichkeit zur experimentellen Realisation stellt das von Sandercock entwickelte Tandem-Fabry-Perot-Interferometer (Tandem-FPI) [72] dar, bei dem zwei FPI so angeordnet sind, dass der freie Spektralbereich des einen stets ein geeignetes gleichbleibendes Vielfaches des anderen beträgt. Für monochromatisches Licht, das die beiden FPI nacheinander durchläuft, gibt es damit nur für einen Spiegelabstand Transmission. Ein solches Gerät, das im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen wurde, wird im Folgenden vorgestellt.

¹Im Folgenden verwenden wir die in der Brillouin-Spektroskopie übliche Einheit Gigahertz zur Bezeichnung von Frequenzverschiebungen: $1000 \text{ GHz} \hat{=} 33,36 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 4,1357 \text{ meV}$.

2.1 Aufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Ar^+ -Ionenlaser, einem optischen Kryostaten/Ofen für die Probe, einem Tandem-Fabry-Perot-Interferometer von Sandercock und der notwendigen Optik zur Fokussierung der Laserstrahlung auf die Probe sowie der Sammlung des gestreuten Lichts ins Spektrometer. Das Tandem-FPI ist aus Stahl und Aluminium gefertigt. Da während des Betriebs die Justage der Spiegel auf wenige Nanometer konstant gehalten werden muss, ist eine „stabile“ Umgebung des Versuchsaufbaus unumgänglich. Bereits geringe Raumtemperaturschwankungen oder Erschütterungen beeinträchtigen die Funktion des Spektrometers².

Beim Ar^+ -Ionenlaser handelt es sich um einen Coherent Innova 300 Laser [75] im Single-Mode/Single-Frequency Betrieb. Innerhalb des Resonators befinden sich ein Prisma zur Selektion des Übergangs bei der Wellenlänge von 514,5 nm sowie ein thermisch verstimmbares Etalon, das von den verschiedenen longitudinalen Moden alle außer einer unterdrückt. Die verbleibende Linienbreite der emittierten Laserstrahlung ist in allen Fällen vernachlässigbar gegenüber der Auflösungsfunktion des Tandem-FPI und ist in der experimentell bestimmten Auflösungsfunktion enthalten. Nach der manuellen Justage des Lasers wird die „Mode-Tune“-Funktion ausgeführt (siehe Handbuch [75]): Hierbei wird die Temperatur und damit die Transmissionsfrequenz des Etalons durchgestimmt und anschließend auf den Wert maximaler Intensität gesetzt. Die automatischen Nachführoptionen „Mode-Track“ und „Power-Track“ wurden nicht verwendet, da sich herausstellte, dass der Laser unter Laborbedingungen ohne deren Einsatz stabiler funktionierte. Typischerweise wird der Laser mit einer Ausgangsleistung von 0,5–1 W betrieben; bei Bedarf kann die Intensität am Ort der Probe durch Drehen eines vor dem Polarisator eingefügten $\lambda/2$ -Plättchens kontinuierlich abgeschwächt werden.

Abbildung 2.1 zeigt den optischen Aufbau für die Bestimmung der $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit der Lichtstreuung. Ein kleiner Teil der Intensität des Lasers wird durch ein planparalleles Glasplättchen ausgekoppelt und als Referenzstrahl zum Spektrometer geleitet. Dieser Referenzstrahl dient zur Abstimmung des Spektrometers auf die Laserfrequenz. Mittels der Shutter/Pinhole-Kombination am Eingang des Spektrometers kann wahlweise der Referenzstrahl (Abstimmung des Spektrometers) oder das Licht

²Temperaturschwankungen von Bruchteilen eines Grades ändern die Transmission des Spektrometers oder verhindern gar die Stabilisierung auf die elastische Linie. Um sehr geringe, auch bei Verwendung einer Klimaanlage nicht völlig zu unterdrückende Schwankungen der Raumtemperatur auszugleichen, befindet sich das Spektrometer in einer Kiste aus einem Aluminium/Kunststoff/Aluminium-Sandwichmaterial und auf einer massiven Stahlplatte hoher Wärmekapazität, so dass das Spektrometer Temperaturschwankungen im Labor nur mit Verzögerung wahrnimmt. In der Praxis beeinträchtigen Raumtemperaturschwankungen von 1–2 °C den Betrieb des Spektrometers nicht; vorausgesetzt deren Periode ist kürzer als ca. 30 min und der Mittelwert ist über lange Zeiten stabil. Diese Bedingungen werden durch den Einsatz einer Klimaanlage erreicht. Unter diesen Bedingungen läuft auch der Laser oft über Wochen stabil, d. h. ohne Nachjustage.

Zur Unterdrückung von Vibrationen ist die Plattform des Spektrometers aktiv und passiv schwingungsgedämpft gelagert.

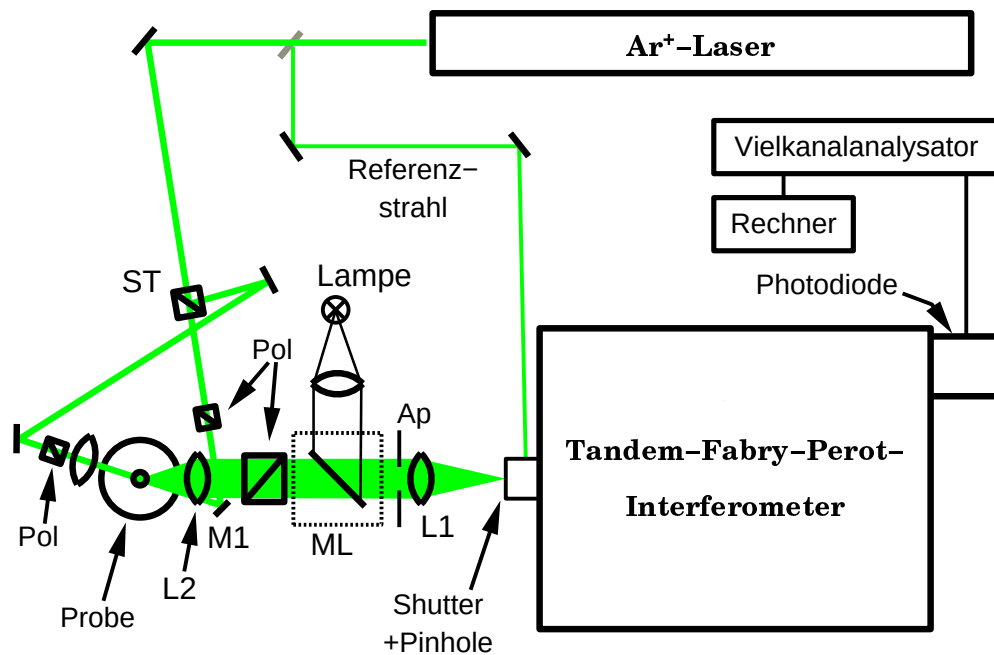


Abbildung 2.1: Aufbau zur Bestimmung der q -Abhängigkeit der Lichtstreuung. ST: Strahlteilerwürfel, Pol: Polarisator, Ap: Apertur (Irisblende), Lx: Linsen, Mx: Spiegel. Zur Selektion der Vorwärts- bzw. Rückstreuengeometrie wird einer der beiden Strahlen nach dem Strahlteilerwürfel unterbrochen. Näheres im Text.

von der Probe (Aufnahme der Spektren) durch das Tandem-FPI geleitet werden. Der verbleibende Laserstrahl wird durch einen 50/50-Strahlteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt. Zur Polarisierung der beiden Teilstrahlen stehen ein Glan-Taylor-Prisma Pol (Rückwärtsstreuung, Extinktion 10^{-6}) und ein polarisierender Strahlteilerwürfel³ (Vorwärtsstreuung, Extinktion 10^{-2}) zur Verfügung. Durch zwei Linsen der Brennweite 80 mm (Achromaten⁴) werden beide Teilstrahlen auf dasselbe Probenvolumen fokussiert. Hierbei wird durch die Justage darauf geachtet, dass die Strahlengänge jeweils exakt ineinander übergeführt werden. Die Streuwinkel betragen 15° und 165° für die Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuengeometrie. Der Öffnungswinkel für das gestreute Licht beträgt bei voll geöffneter Apertur Ap ca. 15° . Nachdem sichergestellt ist, dass beide Strahlen auf exakt dasselbe Teilvolumen der Probe fokussiert sind, kann dieselbe Justage zur Abbildung dieses Teilvolumens auf das Eingangspinhole des Spektrometers verwendet werden. Zur Selektion der Streugeometrie wird einer der beiden Laserstrahlen unterbrochen. Um für beide Streugeometrien am Ort der Probe identische Bedingungen sicherzustellen, werden beide Teilstrahlen auf dieselbe Intensität abgeschwächt.

Das gestreute Licht wird durch die Linse L2 parallelisiert und nach Durchlaufen des Analysators (Apertur 15×30 mm, Extinktion 10^{-5}) auf das Eingangspinhole fokus-

³Dieser wurde im Laufe der Arbeiten durch ein Glan-Taylor-Prisma mit einer Extinktion von etwa 10^{-4} ersetzt.

⁴Alle verwendeten Linsen sind Achromate. Diese verfügen über bessere optische Eigenschaften als herkömmliche Linsen: kleinerer Fokus, bessere Abbildungseigenschaften, etc.

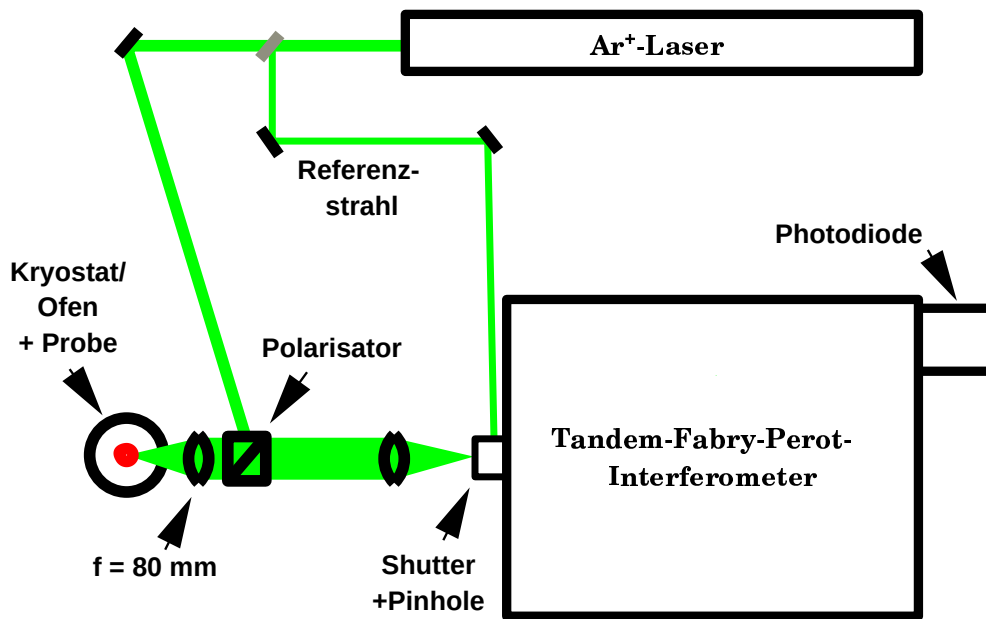


Abbildung 2.2: Exakte Rückstreuung: der Glan-Laser-Polarisator wird als Strahlteiler verwendet, der die depolarisiert gestreute Strahlung selektiert. (Lampe und Nachweiselektronik wie in Abb. 2.1.)

siert. Ist die Orientierung des Analysators parallel zum Polarisator spricht man von polarisierter Streuung (HH-Geometrie); bei gekreuzten Polarisatoren von depolarisierter Streuung (HV-Geometrie).

Die Linse L1 ($f = 400$ mm) ist so angeordnet, dass sie sich zentral auf der optischen Achse befindet und das Eingangspinhole in ihrem Fokus liegt. Der Fokus des Strahls am Probenort wird (vor der Justage des Strahlengangs zur Vorwärtsstreuung) durch Verstellen des kleinen Spiegels M1 auf das Eingangspinhole des Spektrometers abgebildet. Der Aufbau berücksichtigt die Apertur von $f/18$ des Spektrometers.

Dieser Aufbau zur Messung der q -Abhängigkeit wurde für die Messungen an Quarzglas (Suprasil 300 und Heralux, Abb. 4.5) [76], CKN (Abb. 5.1) [30,77,78] und den Polymeren [30,77] verwendet. Durch Entfernung des Strahlteilerwürfels ST geht die Anordnung in einen konventionellen Aufbau zur Fast-Rückwärtsstreuung über.

Abbildung 2.2 zeigt den Aufbau zur exakten Rückstreuung (der Streuwinkel beträgt 180°), der für Messungen an Quarzglas (Suprasil 300, Kapitel 4) [78,79], Toluol [27] und Boroxid [69,80] verwendet wurde. Der Laserstrahl fällt als außerordentlicher Strahl auf den Glan-Laser-Polarisator, wird um ca. 100° abgelenkt und auf die Probe fokussiert. Das gestreute Licht fällt vor dem Eintritt ins Tandem-Interferometer durch dasselbe Prisma, wobei die depolarisierte Komponente transmittiert wird. Die Apertur des Polarisators hat einen Durchmesser von etwa 9 mm. Durch die konfokale Anordnung wird das Streuvolumen optimiert, und die Freiheitsgrade bei der Justage sind reduziert. Somit eignet sich diese Geometrie insbesondere zur Aufnahme schwacher Signale. Es ergibt sich jedoch das Problem, dass keine Vorjustage auf die intensiven Brillouinlinien vorgenommen werden kann. Zur Umgehung des Problems

wird zur Justage eine Probe mit hohem Streusignal verwendet (beispielsweise Toluol bei Raumtemperatur), die anschließend mit der zu messenden Probe vertauscht wird. Aufgrund der konfokalen Anordnung muss auf die zweite Probe nicht nachjustiert werden. Auch geringe Änderungen der Position der Probe, beispielsweise aufgrund der Temperaturänderungen des Kryostaten, beeinträchtigen die Justage nicht.

Gleichzeitig führt die Reduktion der optischen Komponenten zu einer besseren Unterdrückung der polarisierten Komponente des Streusignals. Ein Vergleich der polarisierten und depolarisierten Spektren von Quarzglas zeigt für die longitudinale Brillouinlinie, dass die polarisierte Komponente des Spektrums bei dieser Anordnung um etwa einen Faktor 20 000 unterdrückt ist [81]. Dieser Wert liegt nahe bei den Spezifikationen für die Extinktion des Polarisators und zeigt, dass die Polarisationsverluste durch Linsen, Kryostatenfenster und Probe gering sind.

Für die Experimente unterhalb von Raumtemperatur wird ein dynamischer Kryostat der Firma CryoVac [82] verwendet. Der direkte Kontakt der Proben mit dem kühlenden He-Gas ermöglicht eine schnelle und exakte Temperaturregelung. Der Kryostat besitzt drei Fenster mit einem Öffnungswinkel von jeweils 45° , die sich im Winkel von 90° und 200° befinden. Damit ist jeder beliebige Streuwinkel zugänglich. Die Fenster bestehen aus Suprasil und wurden im Verlauf der Arbeit gegen antireflexbeschichtete Fenster (ebenfalls aus Suprasil) ausgetauscht. Um spannungsinduzierte Doppelbrechung zu minimieren, sind die Kaltfenster spannungsfrei eingeklebt.

Zur Temperaturmessung dienen zwei baugleiche Siliziumdioden (DT-470-LR-13) der Firma Lakeshore. Ein Temperaturfühler ist im Sinterkörper des Kryostaten in unmittelbarer Nähe zum Heizer angebracht und dient der Temperaturregelung; der andere ist am Probenhalter direkt unterhalb der Probe befestigt und dient der Messung der Temperatur am Probenort. Mittels der SoftCal-Funktion des verwendeten Lakeshore Model 330 Temperature Controllers [83] wurde eine Kalibrierung der Temperaturfühler bei Raumtemperatur sowie bei den Siedetemperaturen des flüssigen Heliums und Stickstoffs durchgeführt. Hierbei wurde auch der herrschende Dampfdruck berücksichtigt. Diese Methode der Kalibrierung hat den Vorteil, dass sie in derselben Konfiguration wie die Messungen durchgeführt wird und sich somit die kombinierten Sensor/Messgerät-Fehler kompensieren (Details im Handbuch [83]). Die Genauigkeit dieser Kalibrierung beträgt nach Spezifikation des Herstellers 0,25 K für Temperaturen oberhalb von 30 K und unterhalb davon 0,5 K. Die in der Praxis erreichte Regelgenauigkeit für den verwendeten Kryostaten betrug 0,01 K für Temperaturen oberhalb von 10 K. Temperaturüber- und -unterschreitungen beim Anfahren waren Dank der verwendeten Autotune-Funktion minimal (d. h. deutlich kleiner als 1 K, bei Bedarf auch deutlich unter 0,1 K).

Für Messungen oberhalb von 310 K kamen zwei Öfen zum Einsatz. Die Polystyrolmessungen wurden mit einem Ofen der Firma Jobin-Yvon und einem Temperaturregelgerät der Firma EuroTherm durchgeführt.

Nikolai Bagdassarov stellte für die Hochtemperaturmessungen an Suprasil 300 einen selbstentwickelten Ofen zur Verfügung. Die etwa Kubikmillimeter große Probe befin-

det sich in einem ∞ -förmig gebogenen Platinblech mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einer Länge von etwa 5 mm und wird durch einen Strom geheizt, der durch das Platinblech geleitet wird. Die Temperatur wird durch ein Pt/Rh-Thermoelement gemessen, das direkt an der Probe befestigt ist.

Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um eine Avalanche-Siliziumdiode, die sich durch eine hohe Quantenausbeute (ca. 40 % im Bereich um 514 nm) und eine niedrige Dunkelzählrate auszeichnet. Die Dunkelzählrate wurde wiederholt gemessen und beträgt $2,5 \pm 0,1$ Ereignisse pro Sekunde. In Situationen, in denen eine hohe Genauigkeit erforderlich ist, wird die Dunkelzählrate vor und nach den Messungen unter Experimentbedingungen gemessen – beispielsweise durch Aufnahme des Signals der Anti-Stokes-Seite in einem Temperatur- und Frequenzbereich, für den die Intensität von der Probe verschwindend gering ist.

2.2 Tandem-Fabry-Perot-Interferometer

Der experimentell aufwendigste und wichtigste Schritt für die Aufnahme der Spektren besteht in der Frequenzselektion des Signals durch das Spektrometer. Daher kommt der experimentellen Charakterisierung des Spektrometers große Bedeutung zu. Das verwendete Tandem-Fabry-Perot-Interferometer wird von Sandercock in einer Kleinserie hergestellt. Neben der Bedienung ist auch die Wirkungsweise und Funktion der einzelnen Komponenten ausführlich im Handbuch des Spektrometers [84] beschrieben, so dass nur auf die Besonderheiten und Erweiterungen der Bayreuther Apparatur eingegangen werden muss.

Der optische Aufbau des Tandem-Fabry-Perot-Interferometers ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Das durch das Eingangspinhole einfallende Licht wird durch eine Linse parallelisiert und dreimal durch die Tandemanordnung zweier Fabry-Perot-Interferometer gelenkt. Nach Passage eines Prismas und eines Interferenzfilters wird es auf den Detektor fokussiert.

Am ausgelieferten Spektrometer wurden zwei wesentliche Modifikationen vorgenommen, die nach dem folgenden Abschnitt noch genauer beschrieben werden (vergleiche auch Abbildung 2.3 mit der entsprechenden Abbildung im Handbuch [84]): Vor den Spiegelpaaren der beiden FPI wurden zwei zusätzliche Aperturen eingeführt. Zur zusätzlichen Frequenzselektion wird jeweils ein Interferenzfilter eingefügt, der sich – wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert – als notwendig erweist.

2.2.1 Transmissionseigenschaften des Tandem-FPI

Betrachten wir zunächst die spektralen Eigenschaften des Tandem-FPI genauer. Die Transmission eines einzelnen Fabry-Perot-Interferometers ist durch die Airy-

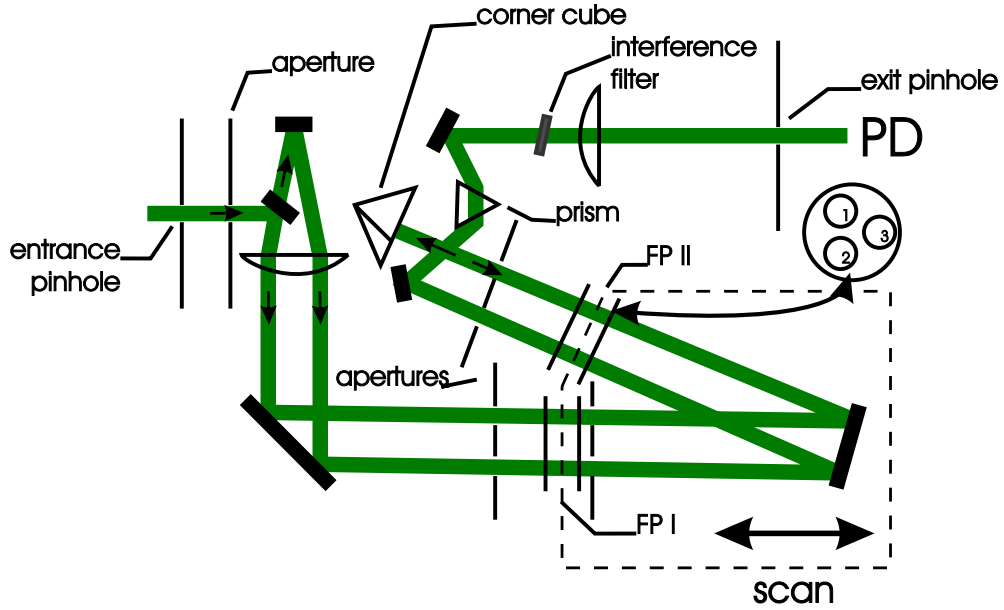


Abbildung 2.3: Das Tandem-Fabry-Perot-Interferometer: gezeigt ist der Strahlengang durch die beiden Fabry-Perot-Interferometer FP I und FP II. Zusätzlich zur ursprünglichen Anordnung [84] sind weitere Aperturen vor und nach den Durchgängen durch die Tandemanordnung sowie Interferenzfilter zwischen dem Prisma und der Linse vor dem Ausgangspinhole angebracht.

Funktion gegeben [73,74]

$$I_t = \frac{I_0}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \cdot \sin^2\left(\frac{2\pi nL}{\lambda}\right)}, \quad (2.1)$$

deren Verlauf in Abbildung 2.4 gezeigt ist. Hierbei bezeichnet F die Finesse und L den Spiegelabstand, der durch $\delta\nu = c/2nL$ mit dem freien Spektralbereich (FSR) $\delta\nu$ verknüpft ist. In der Tandemanordnung sind zwei Fabry-Perot-Interferometer so gekoppelt, dass der Spiegelabstand L_2 von FP II in einem festen Verhältnis zum Abstand L_1 von FP I steht: $L_2/L_1 = 0,95$. Diese Bedingung wird realisiert, indem die beiden FPI auf einem gemeinsamen Schlitten unter einem Winkel ϑ von etwa $18,2^\circ$ ($\cos(\vartheta) = 0,95$) angeordnet sind; die jeweils linken Interferometerspiegel stehen fest, die beiden rechten werden in $\longleftrightarrow$ Richtung gescannt (s. Abb. 2.3).

Dadurch fällt die Transmission beider Interferometer – wie in Abbildung 2.4 gezeigt – nur für eine Ordnung zusammen; die höheren Ordnungen sind unterdrückt (vgl. jedoch Abschnitt 2.2.4, S. 24). Die Transmissionsfunktion der Gesamtanordnung ergibt sich zu

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)^{-1} = \left[1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi\nu}{\delta\nu}\right)\right]^3 \cdot \left[1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \cdot \sin^2\left(0,95 \cdot \frac{\pi\nu}{\delta\nu}\right)\right]^3, \quad (2.2)$$

wobei die Exponenten 3 aus drei Durchgängen pro Interferometer resultieren. Hier wie im Folgenden bezeichnet ν nicht die absolute Frequenz der Strahlung, sondern wie in der Ramanspektroskopie üblich den Frequenzunterschied zum elastisch gestreuten Licht.

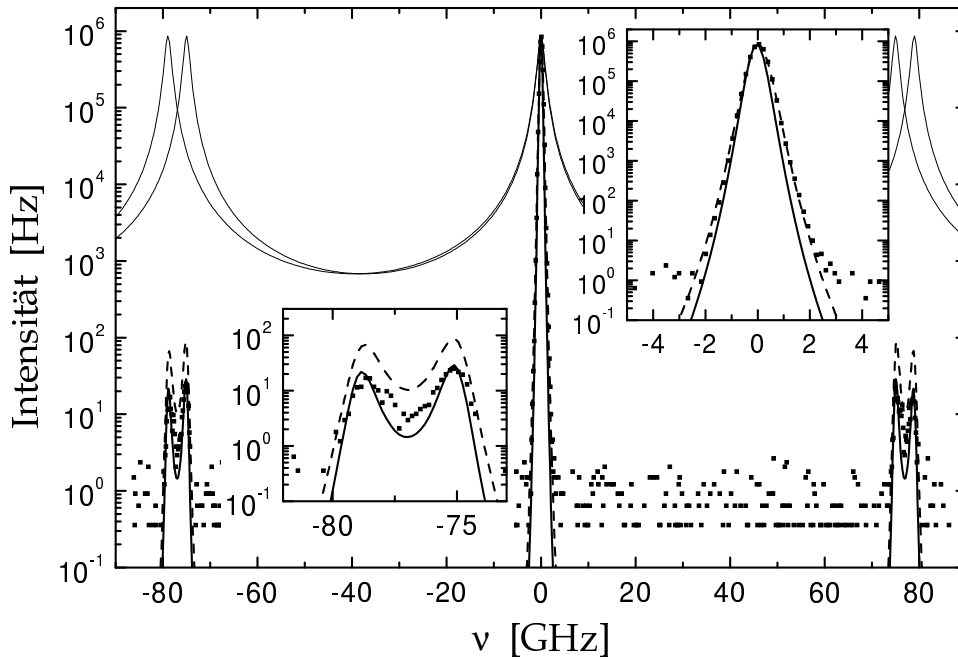


Abbildung 2.4: Vergleich der experimentell bestimmten Transmissionsfunktion des Tandems (FSR = 75 GHz) für monochromatisches Licht (Symbole) mit der Kurve (2.2). Die gestrichelte Linie ist eine Anpassung an die gesamten Daten; die durchgezogene dicke Linie resultiert aus einer Anpassung an das Signal im Bereich der Geister. Die beiden Insets zeigen die Ausschnitte um die zentrale Ordnung bzw. um die Geister. Eingezeichnet sind außerdem die beiden Transmissionsfunktionen der einzelnen FPI für einen Durchgang (dünne Linien). Das scheinbare Signal zwischen der elastischen Linie und den Geistern stammt vom Dunkelrauschen des Detektors.

Durch die spektrale Form der Airyfunktion und die Tatsache, dass die Transmission der ersten Ordnungen für beide FPIs nahe beieinander liegt, ergeben sich im Bereich der ersten Ordnung zwei Peaks. Im Vergleich zum einfachen FPI, bei dem die Transmission aller Ordnungen denselben Wert wie in der nullten Ordnung annimmt, ist die Amplitude dieser „Geister“ stark reduziert. Bei einer Finesse größer als 50 für die beiden Interferometer ist die Intensität der Geister der ersten Ordnungen um mehr als vier Größenordnungen reduziert. Diese Geister sind nicht unerwünscht; sie dienen bei den Messungen der Kalibrierung der Frequenzachsen⁵.

Abbildung 2.4 zeigt einen Vergleich der experimentell erhaltenen Transmissionsfunktion (d. h. es wird nur der Referenzstrahl ins Spektrometer geleitet) mit der Kurve aus Gleichung (2.2). Die Parameter der Anpassung sind die Intensität I_0 und die Finesse F . Es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den Daten und die Anpassung mit Gleichung (2.2) liefert für die Finesse den Wert 46 (für einen Durchgang durch ein FPI). Für die Gesamtfinesse des Spektrometers bei 6 Durchgängen muss man diesen

⁵Es ist zu beachten, dass die Position des ersten Peaks der Geister nicht exakt mit der Position des Transmissionsmaximums des ersten FPI übereinstimmt. Für die Eichung der Frequenzachse wird daher die Position des Minimums zwischen den beiden Peaks der Geister verwendet, die aus den Spektren gut bestimmbar ist.

Wert mit dem Faktor 2,858 multiplizieren [85] und erhält den Wert 131. Es fällt jedoch auf, dass die Daten im Bereich der Geister für diesen Fit des gesamten Spektrums unterhalb der angepassten Kurve liegen. Hält man den so bestimmten Wert von I_0 fest und passt Gleichung (2.2) nur an das Signal im Bereich der Geister an, so erhält man als Wert für die Finesse 56, bzw. 160 für die Gesamtfinesse.

Dieser scheinbare Widerspruch löst sich bei genauerer Betrachtung. Nach der Airyfunktion des Tandems (Gl. 2.2) legt die Finesse F für einen Spiegelabstand (der den FSR bestimmt) die gesamte Transmissionsfunktion fest, weshalb die Bestimmung der Halbwertsbreite der elastischen Linie und die Bestimmung des Kontrastes zwischen elastischer Linie und Geistern zwei unabhängige Verfahren zur experimentellen Bestimmung der Finesse sind. Allerdings wird bei der Anpassung durch Gleichung (2.2) nicht berücksichtigt, dass die Position der elastischen Linie nicht genauer bestimmt sein kann, als sie durch die elektronische Stabilisierung des Spektrometers geregelt wird. Die Stabilisierung des Tandem-FPI kann die spektrale Position der elastischen Linie erst korrigieren, wenn eine Abweichung von mindestens einem Kanal aufgetreten ist. Die experimentell bestimmte Transmissionsfunktion bestimmt sich daher aus einer Faltung der Airyfunktion des Tandem-FPI mit der „Stabilisierungsfunktion“ der Kontrolleinheit des Spektrometers. Eine exakte Berücksichtigung der Linienverbreiterung durch die „Stabilisierungsfunktion“ in der Anpassung ist nicht möglich, da diese nicht bekannt ist. Man würde jedoch erwarten, dass die elastische Linie etwa einen Kanal breiter ist, als durch die Finesse bestimmt wäre. Außerdem erwartet man, dass der Kontrast zwischen elastischer Linie und Geistern von der Stabilisierungsfunktion nicht beeinflusst wird.

Tatsächlich ist die zentrale Linie etwa einen Kanal breiter als die Breite, die sich aus der Anpassung für die Geister ergibt. Damit erklären sich die beiden unterschiedlichen Werte für die Finesse. Interessiert man sich für die spektrale Auflösung der Apparatur, ist die Breite der elastischen Linie der bestimmende Parameter; zur Bestimmung des experimentell zu erwartenden Kontrastes sind die Werte aus der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der elastischen Linie und der Geister heranzuziehen. Letztere sind nicht von der Regelung der Stabilisierung beeinflusst. Da das Ziel der vorliegenden Arbeit in der Aufnahme breitbandiger Spektren auf logarithmischen Frequenzachsen besteht, sind derartige Feinheiten bei der Bestimmung der Finesse unbedeutend.

Zusammenfassend folgt die beobachtete transmittierte Intensität über viele Größenordnungen sehr gut den Erwartungen aus der Anwendung der Airyfunktion. Die experimentell bestimmte Finesse von besser als 131 impliziert, dass die effektiven Abweichungen von der Planparallelität für beide Spiegelpaare der FPI über den verwendeten Durchmesser von etwa 4 cm geringer sind als 4 nm [74].

2.2.2 Bestimmung der Transmissionsfunktion

Zur Messung der Transmissionsfunktion des Tandem-FPI wird vor L1 der optionale Spiegel ML eingefügt, der dazu dient, die Glühwendel einer Halogenlampe auf das Eingangspinhole abzubilden (s. Abb. 2.1). Das Emissionsspektrum der verwendeten Halogenlampe wurde durch Vergleich mit einer kalibrierten Eichlampe bestimmt. Im Frequenzbereich ± 10 THz um die Anregungsfrequenz kann das Spektrum der Lampe durch eine Gerade beschrieben werden, wobei bei einer Frequenz von 1136 GHz eine Abweichung von 1 % vom konstanten Verhalten auftritt. Diese Charakteristik wird bei der Analyse der Daten berücksichtigt.

Bei der Bestimmung der Transmission des Spektrometers wird die Lampe durch geeignete Neutraldichtefilter so weit abgeschwächt, dass das Signal im linearen Bereich des Detektors liegt. Sämtliche verwendeten Filter wurden spektral vermessen; die gefundenen Abweichungen vom konstanten Verhalten sind um mehr als einen Faktor 10 geringer als die des Emissionsspektrums der Lampe. Weiterhin ist zur Bestimmung der Transmission des Spektrometers die spektrale Charakteristik des Detektors zu berücksichtigen. Abschätzungen nach den Spezifikationen des Herstellers ergeben, dass die Abweichungen hier um etwa einen Faktor 5 geringer sind als bei der Emissionsfunktion der Halogenlampe. Letztere beiden Abweichungen vom konstanten Verhalten sind so gering, dass sie bei der Datenanalyse nicht berücksichtigt werden.

Über den mit dem Tandem-FPI zugänglichen geringen spektralen Bereich ($1 \text{ THz} \cong 0,88 \text{ nm}$ bei $\lambda = 514,5 \text{ nm}$) können alle Abweichungen überdies in sehr guter Näherung durch eine Gerade beschrieben werden. Bei der vorgenommenen Mittelung der Spektren über die Stokes- und Anti-Stokes-Seite kompensieren sich die Fehler somit in erster Ordnung. Abweichungen höherer Ordnung sind nach obigen Abschätzungen völlig zu vernachlässigen.

Die Transmission des Spektrometers wird vor und nach jeder Aufnahme eines Messspektrums bestimmt. Alle Messungen werden im linearen Ansprechbereich des Detektors durchgeführt, d. h. bei Zählraten unterhalb von 100 000 pro Sekunde. Die experimentell bestimmte Transmission des Spektrometers hängt vom verwendeten freien Spektralbereich und Interferenzfilter ab und beträgt typischerweise etwa 5–10 %.

2.2.3 Kontrast des Tandem-FPI

Im Rahmen dieser Arbeit wird angestrebt, Relaxationsprozesse in Gläsern zu untersuchen, die eine sehr geringe Amplitude aufweisen. Das quasi-elastische Signal von Quarzglas ist etwa fünf Größenordnungen niedriger als die Intensität am Maximum der Brillouinlinie [81] und etliche Größenordnungen geringer als Signale, die üblicherweise im Temperaturbereich um T_g beobachtet werden. Daher muss der für die Tandem-Fabry-Perot-Interferometrie zugängliche Intensitätsbereich deutlich zu niedrigeren Intensitäten hin erweitert werden. Da das Mess-Signal insbesondere bei tiefen

Temperaturen um viele Größenordnungen geringer ist als das elastische Signal durch Streuung an Inhomogenitäten und Oberflächen, sind auch hohe Anforderungen an den Kontrast der Apparatur zu stellen. Daher wird der Kontrast der Apparatur experimentell bestimmt und mit den theoretischen Erwartungen nach der Airyfunktion (2.2) verglichen. Der für die oben bestimmte Finesse zu erwartende Kontrast des Spektrometers (das Verhältnis maximal transmittierter zu minimal transmittierter Intensität für monochromatisches Licht) ist größer als 10^{18} . Für das Experiment ist jedoch nicht der Wert des Kontrastes entscheidend; um ein Spektrum aufnehmen zu können, müssen die Beiträge der elastischen Streuung über einen größeren Frequenzbereich hinweg niedriger sein als das Messsignal.

Ein für den Kontrast des Tandem-FPI relevanter Faktor ist die Tatsache, dass in der Praxis bei Verwendung von FPIs so genannte Reflexionsgeister⁶ auftreten (siehe z. B. Hernandez [85]). Hierbei handelt es sich um unerwünschte Restreflexionen⁷, die dafür verantwortlich sind, dass Licht auch auf anderen als den vorgesehenen Wegen zum Detektor gelangen kann. Dies äußert sich in zusätzlichen Linien im Spektrum, die insbesondere daraus resultieren, dass Licht zum Detektor gelangt, das nicht exakt senkrecht durch beide FPIs transmittiert wurde. Die zusätzlichen Linien im Spektrum entsprechen etwa der Transmissionsfunktion, sind jedoch in der Frequenz verschoben und weisen eine wesentlich geringere Intensität auf. Insbesondere sind diese zusätzlichen Signale nicht symmetrisch um die elastische Linie. Position und Intensität dieser Artefakte hängen von der Justage des Spektrometers ab und lassen sich somit optimieren. Da die Intensität der Artefakte um viele Größenordnungen geringer ist als die elastische Intensität, wird sie unter normalen Bedingungen für Flüssigkeiten vom quasi-elastischen Signal völlig überdeckt. Relevant können diese „Reflexionsgeister“ jedoch bei den niedrigen Signalamplituden im Glas werden, insbesondere in Gegenwart einer starken Komponente elastisch gestreuten Lichts.

Zur Untersuchung dieser Artefakte ersetzt man am besten die Probe durch einen Stahlzylinder o. ä., so dass ein Großteil des spekulär reflektierten Lichts auf das Eingangspinhole des Spektrometers abgebildet wird. Dabei zeigt sich, dass sich die Reflexionsgeister durch die in Abbildung 2.3 gezeigten zusätzlichen Aperturen, die sich vor bzw. nach dem Durchlaufen der Tandemeinheit befinden, unterdrücken lassen. Diese Aperturen reduzieren den Winkelbereich, für den die FPI transmittieren. Zur experimentellen Bestimmung des Kontrastes wird ein „Spektrum“ des von der Metallstange reflektierten Lichtes aufgenommen. Da es nicht möglich ist, mit der Photodiode Signale über einen so großen Bereich zu messen – die maximale Zählrate im linearen Ansprechbereich liegt bei etwa $10^5/\text{s}$ –, wird die von der Metallstange ins Eingangspinhole des Tandem-FPI reflektierte Intensität des Lichts mit einem Laser-

⁶Diese sind nicht mit den aufgrund der Tandem-Airy-Funktion (2.2) erwarteten und damit gut beschreibbaren Transmissionsgeistern aufgrund der Tandemanordnung zu verwechseln (s. Abschnitt 2.2.1).

⁷Derartige Reflexionen sind durch Antireflexbeschichtungen auf allen Oberflächen mit Ausnahme der Spiegel bereits weitgehend unterdrückt, lassen sich jedoch damit allein nicht vollständig vermeiden.

leistungsmessgerät bestimmt. Mit Ausnahme der teilweise nicht völlig unterdrückbaren Transmissionsgeister folgen Amplitude und spektraler Verlauf bei Verwendung der zusätzlichen Aperturen im Rahmen der Messgenauigkeit den Erwartungen, d. h. der maximale Kontrast ist in der Tat deutlich größer als 10^{10} . Unter Berücksichtigung des spektralen Verlaufs der Airyfunktion (2.2) sowie der stark unterdrückten Reflexionsgeister ist der Kontrast im gesamten Frequenzbereich oberhalb etwa $1/15$ des freien Spektralbereichs besser als 10^{10} . Durch Verwendung unterschiedlicher FSR kann damit sichergestellt werden, dass der Kontrast im gesamten Frequenzbereich oberhalb 1 GHz besser ist als 10^{10} . Bei allen Messungen wurde durch den sorgfältigen Vergleich mit Messungen an einer Metallstange sichergestellt, dass diese Bedingungen erfüllt sind. Hierbei stellt sich heraus, dass es mit dem Bayreuther Tandem-FPI möglich ist, Spektren der Brillouinlinien des Stahls in Gegenwart des starken elastisch reflektierten Signals aufzuzeichnen. Bei Messungen mit kleineren FSR können die Artefakte völlig unterdrückt werden.

Das Tandem-FPI kann somit Signale geringer Intensität selbst in Gegenwart hoher elastischer Signale aufnehmen. Im Zusammenwirken von hoher Transmission und hohem Kontrast, dürfte das Bayreuther Tandem-FPI das derzeit leistungsfähigste optische Spektrometer sein. Der einzig existierende Fünffachmonochromator in Lyon erreicht einen vergleichbar hohen Kontrast [70]; allerdings bei einer um mehrere Größenordnungen geringeren Transmission.

2.2.4 Notwendigkeit zusätzlicher Interferenzfilter

Abbildung 2.5 zeigt Lichtstreudaten des ionischen Glasbildners Kalzium-Kalium-Nitrat ($\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$, CKN) aus der Gruppe von H. Z. Cummins (New York) im Vergleich zu den Ergebnissen aus Bayreuth. Die zur Skalierung der Bayreuther Ergebnisse verwendeten Ramandaten wurden in Berlin gemessen (Sokolov et al., 1993 [87]). Die Probe, die in Abschnitt 2.4.2 beschrieben ist, wurde von A. P. Sokolov zur Verfügung gestellt. Die Amplituden der beiden Datensätze sind so skaliert, dass sie im Bereich der Schwingungen (bei hohen Frequenzen) übereinstimmen. In diesem Bereich, in dem die Spektren mit Doppelmonochromatoren aufgenommen wurden, findet sich eine gute Übereinstimmung. Die New Yorker Daten [18, 86, 88] zeigen bei niedrigen Frequenzen auf der doppellogarithmischen Skala ein „Abknicken“ der Spektren nach unten. Solch ein Verhalten – genauer ein Übergang von einem Potenzgesetzverhalten mit einem Exponenten kleiner Eins bei höheren Frequenzen zu einem Exponenten Eins („weißes Rauschen“) bei niedrigen Frequenzen – wird von der Modenkopplungstheorie für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c vorhergesagt [23, 24]. Dieses Abknicken der Suszeptibilitätsspektren wird als „Knie“ bezeichnet. In der Tat lässt sich die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der New Yorker Daten auch quantitativ sehr gut durch die Modenkopplungstheorie beschreiben [18, 86, 88]. Die Daten wurden daher als wichtige Bestätigung des von der Modenkopplungstheorie vorhergesagten Knies gesehen.

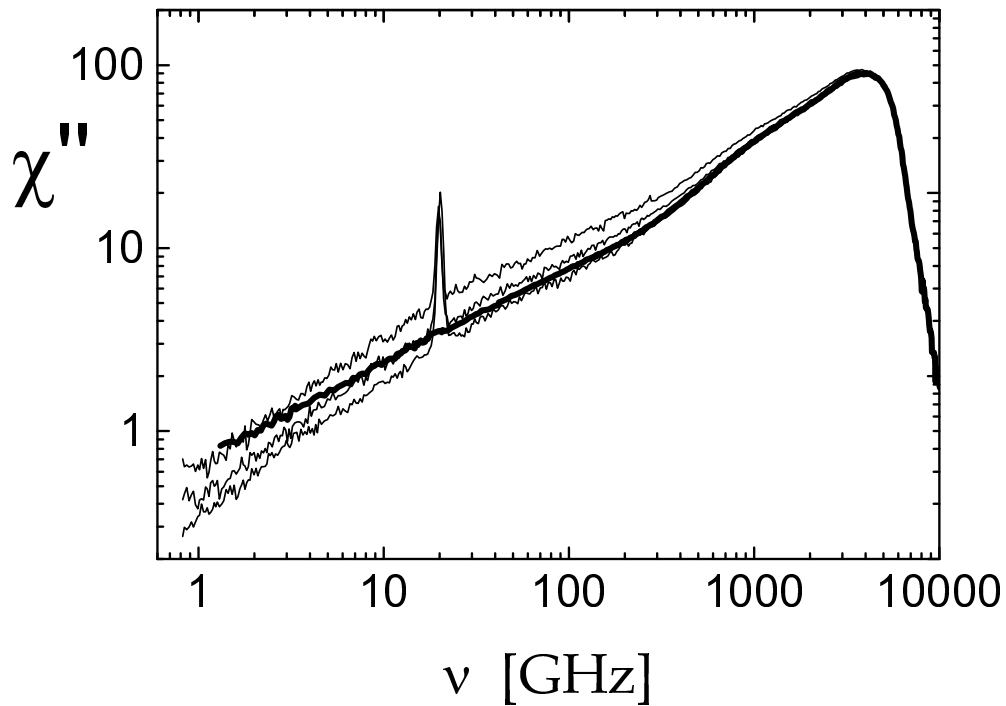


Abbildung 2.5: Vergleich der Daten von KKN aus Bayreuth (dicke Linie: $T = 310\text{ K}$) mit Daten aus der Gruppe Cummins, New York (dünne Linien, von unten: $T = 296\text{ K}$, 318 K , 333 K). Die New Yorker Daten aus [18, 86] wurden freundlicherweise von H. Z. Cummins zur Verfügung gestellt.

Im Gegensatz hierzu lässt sich der Niederfrequenzflügel der Spektren der Bayreuther Daten im gleichen Frequenz- und Temperaturbereich sehr gut durch ein Potenzgesetz mit frequenzunabhängigem Exponenten beschreiben. Es finden sich keine Anzeichen für das erwähnte Knie: auf der doppellogarithmischen Skala erscheint der Niederfrequenzflügel der Spektren als Gerade. Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt sich dieser Unterschied darauf zurückführen, dass beim Bayreuther Experiment zusätzliche Interferenzfilter verwendet wurden, die die New Yorker Autoren [18, 86] nicht benützten. Mittlerweile wurde von den Gruppen in Mainz [89] und in New York [20] unabhängig bestätigt, dass das Auftreten des „Knies“ in KKN auf ein Artefakt bei Messungen ohne Verwendung geeigneter Interferenzfilter zurückzuführen ist.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erläutert, beträgt das Verhältnis der Spiegelabstände der beiden FPI $L_2/L_1 = 0,95$, wodurch die Aufnahme breitbandiger Spektren ermöglicht wird. Diese Wahl der Geometrie unterdrückt benachbarte Transmissionsordnungen der beiden FPI; allerdings ist nach 20 Ordnungen wieder ein ganzzahliges Verhältnis der Spiegelabstände hergestellt und somit Transmission des Tandem-FPI möglich. Im Tandem-FPI von Sandercock ist daher standardmäßig ein Prisma eingebaut [84], um die Transmission von Ramanlinien durch das Interferometer zu verhindern. Die Dispersion eines Prismas ist linear; um breitbandige Spektren wie in Abbildung 2.5 aufzunehmen, muss man die freien Spektralbereiche jedoch auf einer logarithmischen Skala verändern. Deshalb reicht bei kleinen FSR die Dispersion des Prismas in Verbindung mit den verwendeten Pinholes nicht mehr aus, um die Beiträge höherer Ord-

nungen (Vielfache von 20) zu unterdrücken: es sollten weitere Maßnahmen ergriffen werden.

Laut Handbuch [84] beträgt der Bandpass für die Transmission der Pinhole-Prisma-Kombination für das kleinste Ausgangspinhole ($200\text{ }\mu\text{m}$) 3000 GHz (FWHM), was am Bayreuther Spektrometer experimentell bestätigt wurde. Dies entspricht bei einem verwendeten FSR von 15 GHz 200 transmittierten Ordnungen. Da das Tandem-FPI jede 20. Ordnung transmittieren kann, könnten Signale aus etwa 10 zusätzlichen Ordnungen zum Gesamtsignal beitragen⁸. (Wegen justagebedingter Abweichungen von $\cos(\vartheta)$ vom Wert 0,95 erwartet man für höhere 20er Ordnungen jedoch eine geringere Transmission als für die Hauptordnung. Die Zahl der transmittierten Ordnungen hängt von den tatsächlich verwendeten Pinholes ab; hier wurde das kleinste verfügbare Pinhole zugrunde gelegt, das damit die unterste Grenze darstellt.) Ohne ausreichende Unterdrückung trägt auch Signal höherer Frequenzen zum Mess-Spektrum bei; die gemessene Intensität ist dann höher als das eigentliche Signal und wird in der Regel einen falschen spektralen Verlauf vortäuschen. Es ist zu erwarten, dass die Abweichungen des gemessenen Spektrums vom tatsächlichen Verlauf vor allem dann Bedeutung gewinnen, wenn das Intensitätsspektrum mit steigender Frequenz nicht schnell genug abfällt. Wenn andererseits das Spektrum – wie im Falle der Gegenwart der hohen Intensität des α -Prozesses bei höheren Temperaturen – mit steigender Frequenz stark abfällt, sollten die zusätzlichen Beiträge höherer Ordnungen gering sein. Im Glas, bei Temperaturen im Bereich von T_g und unterhalb davon, ist die Amplitude der verbleibenden Relaxationsprozesse so weit abgesunken, dass die Intensität bei kleinen Frequenzen niedriger ist als bei den höheren Frequenzen des Bosonpeaks. Dies ist beispielshalber für Quarzglas in Abbildung 4.2 auf Seite 61 gezeigt. Bei der Aufnahme solch niedriger Signalamplituden im Niederfrequenzbereich kommt der Vermeidung der Beiträge höherer Ordnungen die größte Bedeutung zu.

Zur experimentellen Prüfung der Beiträge höherer Transmissionsordnungen des Tandem-FPI wird die Transmission eines Interferenzfilters unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Bei hinreichend großem freien Spektralbereich kann durch geeignete Wahl der Pinholes ein Beitrag der 20er Ordnungen ausgeschlossen werden. Somit lässt sich mit dem Tandem-FPI die tatsächliche Transmissionsfunktion des schmalbandigen Interferenzfilters bestimmen. Die oberen Linien in Abbildung 2.6 zeigen die Transmission des schmalbandigeren Interferenzfilters (vgl. Abbildung 2.10), die bei einem FSR von 500 GHz erhalten wurde. (Im Bereich der elastischen Linie bzw. der Geister wurde kein Spektrum aufgenommen; daher finden sich dort Lücken.)

⁸Daneben ist zu berücksichtigen, dass auch die Geister zum Signal beitragen könnten. Bei einem Bandpass von 200 transmittierten Ordnungen gibt es 400 „Geisterpeaks“, deren Amplitude jedoch nur für die den 20er Ordnungen benachbarten den Transmissionswert von 10^{-4} erreichen; die nächstbenachbarten werden zu etwa 10^{-6} transmittiert und die Weiteren noch geringer, was sowohl nach Gleichung (2.2) erwartet als auch experimentell beobachtet wird. Die Beiträge, die von den Geistern stammen könnten, sind also so gering, dass sie im Vergleich zu denen der „Hauptordnungen“ vernachlässigt werden dürfen.

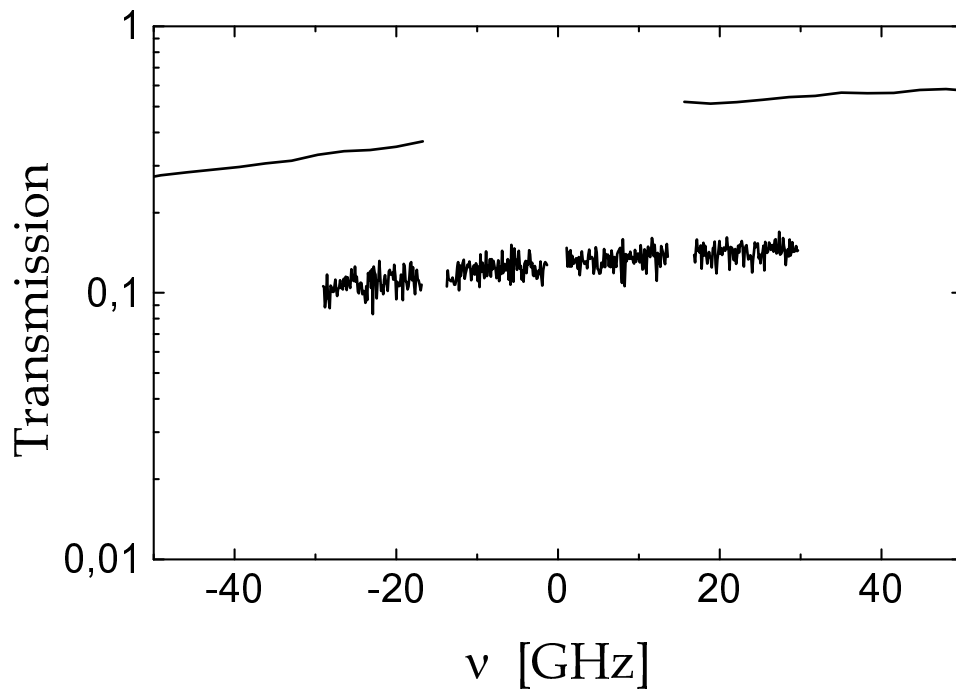


Abbildung 2.6: „Transmission“ eines schmalbandigen Interferenzfilters mit und ohne Unterdrückung der Beiträge höherer Ordnungen. Bei der oberen Kurve (FSR = 500 GHz) unterdrückt die Prisma/Pinhole-Kombination Beiträge von höheren Frequenzen. Beim FSR von 15 GHz der unteren Kurve tragen höhere Ordnungen zur Apparatefunktion des Spektrometers bei; dadurch bestimmt sich die Transmission desselben Filters als einen Faktor 3,4 zu niedrig.

Für die unteren Linien der Abbildung wurde das Experiment mit einem freien Spektralbereich von 15 GHz wiederholt: Die Transmission desselben Filters ist nun um den Faktor 3,4 niedriger als im vorigen Experiment. Da sich das Transmissionsverhalten des Filters nicht geändert haben kann – der Filter befand sich für beide Messungen in derselben Position und bei derselben Temperatur –, ist die Abweichung nur durch einen Fehler im Experiment zu erklären.

Zur Bestimmung der Transmission wird das Spektrum des Filters mit der Apparatefunktion verglichen, d. h. das Spektrum des Filters wird durch das einer Messung ohne Filter geteilt. Da das Transmissionsverhalten des Filters bei beiden Messungen dasselbe ist, muss der Fehler also bei der Bestimmung der Apparatefunktion liegen. Für den großen freien Spektralbereich ist experimentell sichergestellt, dass die 20er Ordnungen auch bei Abwesenheit des Interferenzfilters nicht zum Signal beitragen können. Dies gilt jedoch nicht für den kleinen FSR. Damit zeigen die Ergebnisse, dass bei der Bestimmung der Apparatefunktion (bei der der Interferenzfilter *nicht* verwendet wurde) Beiträge von höheren Ordnungen das Signal um den Faktor 2,4 erhöhen. Im Falle eines Spektrums konstanter Intensität – wie bei der hier verwendeten Halogenlampe – sind die Beiträge höherer Ordnungen wesentlich größer, als das eigentliche Signal! Ein äquivalentes Verhalten findet sich auch für den breiteren Filter aus Abbildung 2.10.

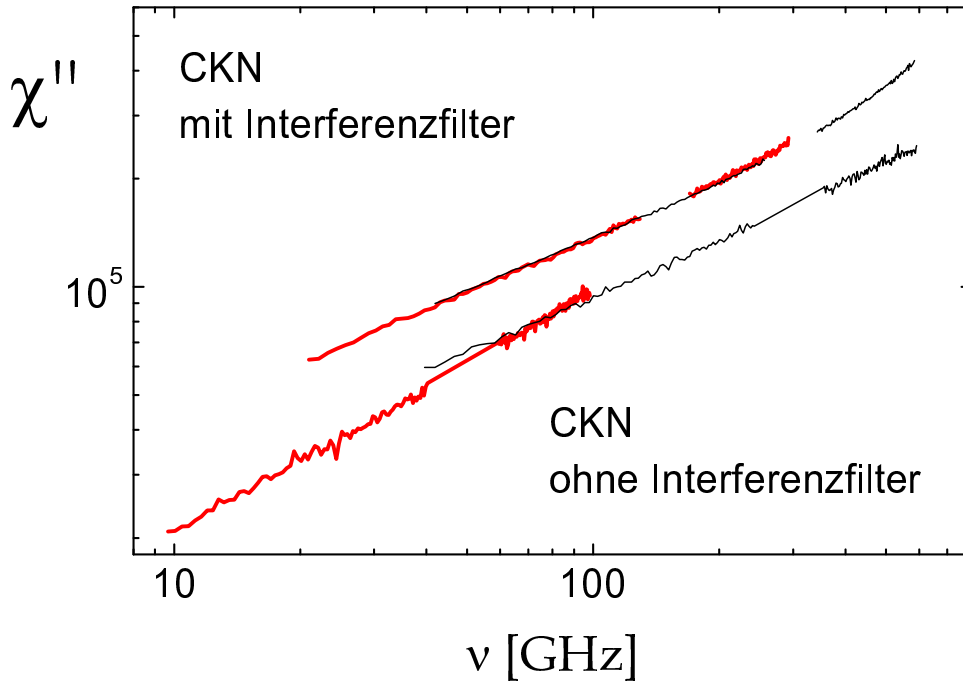


Abbildung 2.7: Vergleich der Ergebnisse bei Verwendung von Interferenzfiltern und ohne Verwendung von Interferenzfiltern. Bei den unteren Messungen der freien Spektralbereiche 50 und 300 GHz lassen sich die Spektren durch Potenzgesetze beschreiben, allerdings mit jeweils unterschiedlichem Exponenten α . Da sich die „Steigungen“ der Spektren im Überlappungsbereich unterscheiden, ist keine sinnvolle Kombination der Spektren möglich. Bei Verwendung von Interferenzfiltern zeigen sich keine Abweichungen, obwohl hier der Überlappbereich ($40 \text{ GHz} < \nu < 280 \text{ GHz}$) größer ist (FSR = 150 und 300 GHz).

Bei Messungen an CKN, für die keine Interferenzfilter verwendet wurden (Abb. 2.7), werden die Spektren in der Suszeptibilitätsdarstellung bei kleineren FSR „steiler“ als bei Verwendung der Interferenzfilter. Im Folgenden wird untersucht, ob sich dieser Befund durch Beiträge höherer Ordnungen erklären lässt. Die Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ bestimmt sich aus der Intensität $I(\nu)$ mit dem Bosefaktor $n(\nu)$ für die Stokes-Seite zu (s. z. B. [90]; s. Abschn. 3.2, S. 42)

$$2\hbar \cdot \chi''(\nu) = \frac{I(\nu)}{n(\nu) + 1} = I(\nu) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] \quad (2.3)$$

$$\approx I(\nu) \frac{h\nu}{k_B T} \quad \text{für } h\nu \ll k_B T.$$

In diesem Temperatur- und Frequenzbereich erhält man damit die spektrale Form der Suszeptibilitätsspektren in guter Näherung, indem man die Intensitätsspektren mit dem Faktor ν/T multipliziert. Bei 310 K zeigt die Niederfrequenzflanke in der Intensitätsdarstellung den Exponenten $-0,48$ und in der Suszeptibilitätsdarstellung den Exponenten $0,52$. Damit nimmt bei einem flacheren Verlauf der Intensität der Exponent der Suszeptibilität zu.

Kombiniert man Messungen, die ohne Interferenzfilter aufgenommen wurden, so

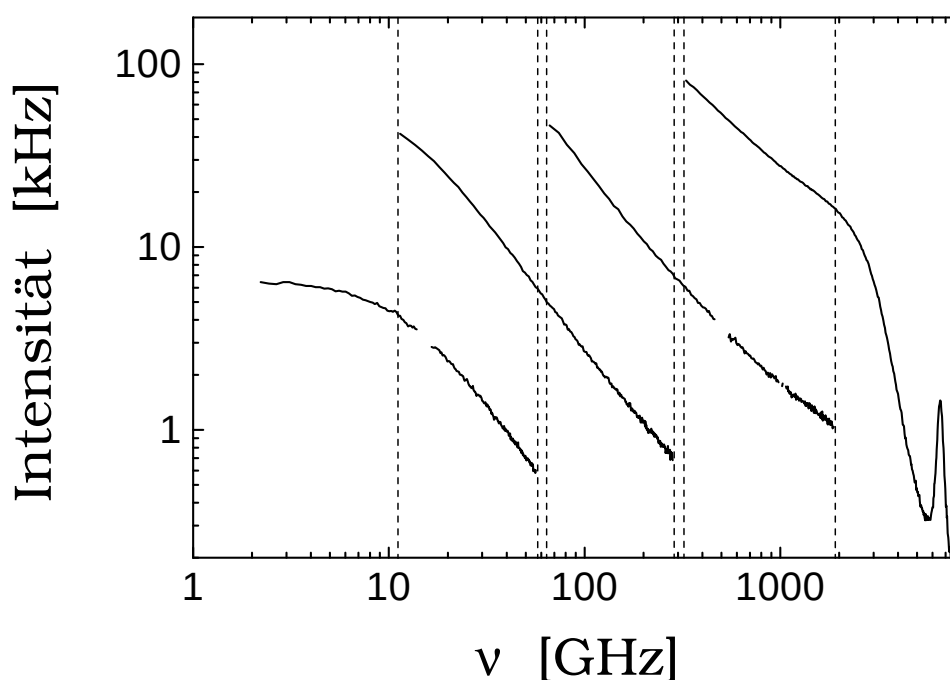


Abbildung 2.8: Toluoldaten für die FSR 15 GHz, 75 GHz, 500 GHz sowie Ramanmessungen, die in Berlin durchgeführt wurden ($T = 250$ K). Es wurden jeweils Spektren über vier Ordnungen beidseits der elastischen Linie aufgenommen. Lücken im Spektrum entsprechen der Position der Geister, die entfernt wurden. Die Intensität ist in Einheiten der tatsächlichen Zählrate des Detektors angegeben, die durch die Transmission des Tandem-FPI mit den jeweiligen Interferenzfiltern korrigiert wurde. Die gestrichelten Linien markieren die Überlappungsbereiche der Daten. Bei Skalierung der Tandemdaten durch Multiplikation mit geeigneten Faktoren zeigen sich im Überlappungsbereich der Spektren keine systematischen Unterschiede (Abb. 2.9).

lässt sich der in der Gruppe von Cummins gefundene spektrale Verlauf reproduzieren. Es zeigt sich dann qualitativ das Verhalten, das man nach der Modenkopplungstheorie erwarten würde: der spektrale Verlauf der Suszeptibilität wird in der doppellogarithmischen Auftragung zu kleineren Frequenzen hin steiler. Dies liegt daran, dass die zusätzlichen Beiträge höherer Ordnungen zu einem flacheren Verlauf der Intensität führen: auf der linearen Frequenzskala der Messung erscheinen die zusätzlichen Beiträge von höheren Frequenzen flacher.

Bei genauer Betrachtung der Spektren äußern sich diese Artefakte außerdem in der fehlenden Übereinstimmung im Überlappungsbereich. Da die Beiträge höherer Ordnungen im allgemeinen für größere FSR geringer sind, unterscheiden sich die Exponenten auch im Überlappungsbereich. In Abbildung 2.7 erscheint das Spektrum des größeren FSR im Überlappungsbereich „flacher“ als das des kleineren FSR.

Bei Verwendung geeigneter Interferenzfilter treten die Probleme im Überlappungsbereich nicht auf. Bei den Messungen an CKN (Abb. 2.7, s. a. Abb. 2.5) beträgt der Überlappungsbereich einen Faktor 7 auf der Frequenzachse. Im Rahmen der statistischen Genauigkeit der Messungen von etwa 2 % lassen sich keine Abweichungen zwischen den Spektren verschiedener FSR feststellen.

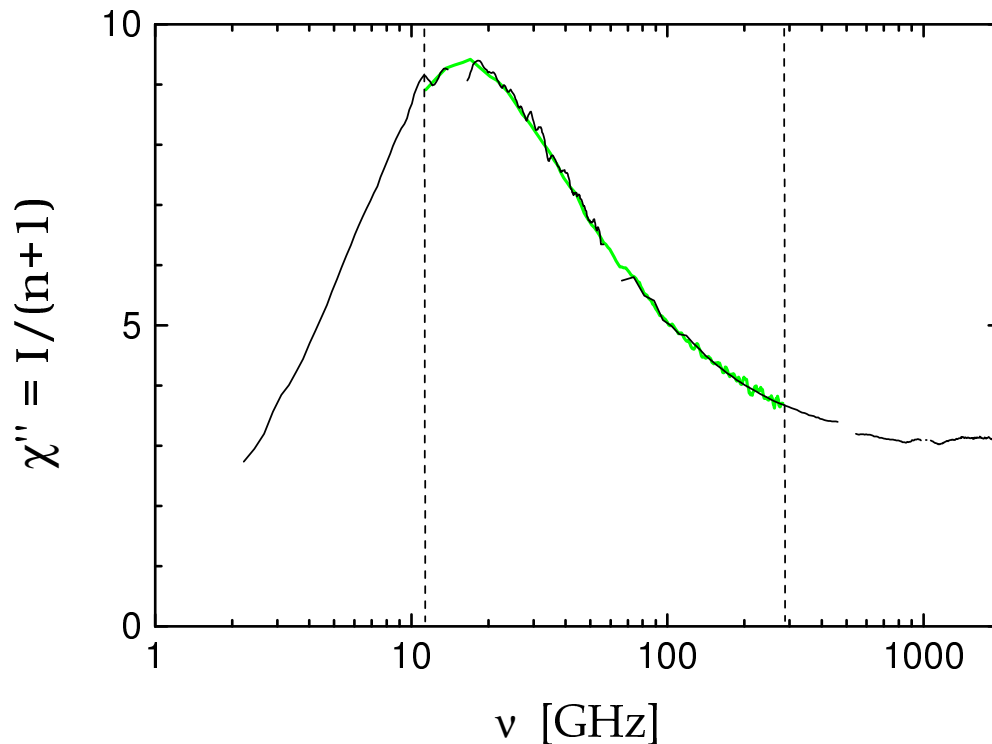


Abbildung 2.9: Die Tandemdaten aus Abbildung 2.8 in der Suszeptibilitätsdarstellung mit geeigneten Faktoren aufeinander skaliert. (Die Daten aus Abb. 2.8 wurden durch Mittelung über 11 Punkte geglättet.) Grau: FSR 75 GHz, schwarz: FSR 15 GHz und 500 GHz. Systematische Abweichungen der Daten aus verschiedenen FSR sind nicht feststellbar und damit geringer als 1 %.

Abbildung 2.8 zeigt verschiedene Tandem-FPI- bzw. Monochromator-Spektren von Toluol; hier ist aufgrund des höheren Signals die statistische Genauigkeit der Spektren besser als ein Prozent. Innerhalb diesen Fehlers stimmen die Tandem-FPI-Daten für die verschiedenen freien Spektralbereiche überein. Scheinbare Abweichungen in der Abbildung beruhen auf einer optischen Täuschung. Dies ist in Abbildung 2.9 gezeigt, wo die Daten in der Suszeptibilitätsdarstellung aufeinander skaliert sind. In dieser Darstellung umfasst die Ordinatenachse nur eine Dekade, so dass eventuelle Abweichungen leichter ersichtlich sind als bei Auftragung der Intensität, die für diesen Bereich 4 Größenordnungen überstreicht. Im Gegensatz hierzu fanden sich bei Nichtverwendung der Interferenzfilter auch für Toluol deutliche Abweichungen der Spektren verschiedener FSR, insbesondere bei tiefen Temperaturen, bei denen der relative Anteil der Relaxationen im Vergleich zu den höherfrequenten Schwingungen abnimmt.

Für das Tandem-FPI stehen zwei schmalbandige Interferenzfilter zur Verfügung, deren Transmissionsprofile in Abbildung 2.10 gezeigt sind. Die Filter haben eine maximale Transmission von 58 % (schmalbandiger), bzw. 61 %. Die Spektren wurden bei einem FSR von 500 GHz aufgenommen, wobei höhere Transmissionsordnungen des Tandem-FPI bei den verwendeten Pinholes (450 μm / 700 μm) durch das Prisma unterdrückt sind. Die Transmission des schmalbandigen Filters lässt sich wahlweise durch

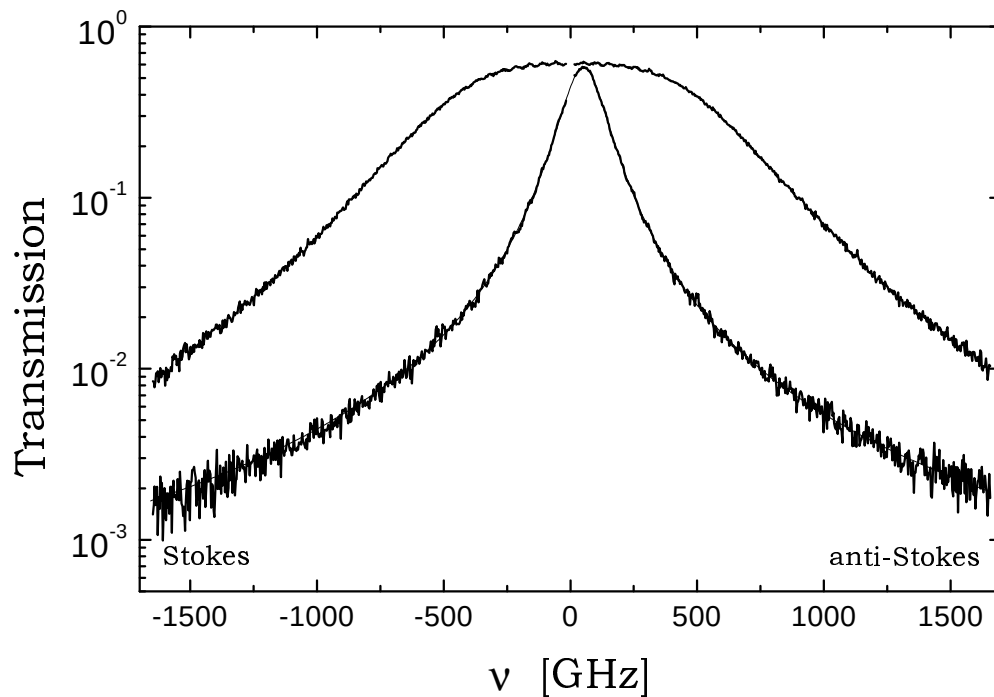


Abbildung 2.10: Transmissionskurven der verwendeten Interferenzfilter. Die Kurve des schmalbandigeren Filters lässt sich mit einer Lorentzfunktion einer Halbwertsbreite von 185 GHz (FWHM) anpassen (dünne Linie). Die Halbwertsbreite des breitbandigeren Filters beträgt etwa 1150 GHz.

eine Lorentzfunktion oder durch eine Airyfunktion anpassen. Die Lorentzfunktion hat eine volle Halbwertsbreite von 185 GHz; aus der Airyfunktion ergibt sich eine Finesse besser 40 sowie für das Verhältnis FSR/Finesse ein Wert von 184 GHz. Das Maximum der Transmission des schmalbandigen Filters ist im Vergleich zur Frequenz des Lasers um ca. 51 GHz ins Rote verschoben. Die Halbwertsbreite des breitbandigeren Filters beträgt etwa 1150 GHz.

Wählt man als Kriterium, dass höhere Ordnungen um mehr als einen Faktor 10 unterdrückt werden, so kann man den schmalbandigen Filter für $\text{FSR} > 15 \text{ GHz}$ und den breitbandigen für $\text{FSR} > 50 \text{ GHz}$ verwenden. Da die Transmission von Interferenzfiltern nicht ganz auf Null abfällt, wird neben den Interferenzfiltern auch der Bandpass aus Pinholes und Prisma zur Unterdrückung hochfrequenter Beiträge verwendet.

Bei sehr großen FSR kommt auch ein noch breitbandiger Interferenzfilter mit einer Breite von etwa 10 nm ($\cong 8,8 \text{ THz}$) zum Einsatz. Diese Breite ist vergleichbar mit den Transmissionsprofilen, die durch die Prisma/Pinhole-Kombination erreicht werden können. Es hängt damit von den experimentellen Bedingungen ab, ob es günstiger ist, mit größeren Pinholes und zusätzlichem Interferenzfilter oder mit passend gewählten Pinholes zu messen.

Außer den vorgestellten CKN-Daten aus der Gruppe von Cummins (New York), gibt es eine Reihe weiterer Untersuchungen, in denen breitbandige Lichtstreuungsspektren mittels Sandercock Tandem-Fabry-Perot-Interferometer vorgestellt wurden und bei denen keine Vorsorge zur Unterdrückung der Beiträge höherer Ordnungen getrof-

fen wurde. Hierzu gehören Arbeiten über die Glasbildner Kalzium-Kalium-Nitrat (CKN) [18, 86], Salol [91], Propylencarbonat [92], Glyzerin [93, 94], Isopropylbenzol [95], ortho-Terphenyl [96–98] (New York) [20]; ortho-Terphenyl [99–101], Epoxidharz (Mainz) [89]; Boroxid [102], Propylenglykol [103] (Göteborg); Propylenglykol [104] (Japan); Toluol [105] (München).

In diesen Arbeiten wurde kein Auftreten des „Knies“ gefunden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass in CKN das niederfrequente Spektrum im Vergleich zu den höherfrequenten Schwingungen (Boson Peak) eine besonders niedrige Amplitude aufweist. In der jüngsten Arbeit der Gruppe Cummins wurde gezeigt, dass die tatsächliche Intensität für CKN bei Verwendung eines Interferenzfilters bei niedrigen Frequenzen um einen Faktor 2 niedriger ist als vorher ohne Verwendung von Interferenzfiltern [20]. Bei Messungen an Toluol bei einer Temperatur von 180 K konnten ohne Verwendung von Interferenzfiltern geringe systematische Abweichungen im Überlappbereich festgestellt werden, obwohl bei dieser Temperatur das Spektrum von der α -Relaxation dominiert wird und die Intensität im Frequenzbereich von 1 bis 1000 GHz um mehr als 3 Größenordnungen abfällt. Obwohl anzunehmen ist, dass die Abweichungen bei anderen bisher untersuchten Glasbildnern geringer sind als im Fall von CKN, kann der Beitrag von Artefakten wohl auch für die anderen Systeme nicht ausgeschlossen werden.

2.3 Zusammenfassung der experimentellen Parameter

Tabelle 2.1 zeigt die wichtigsten experimentellen Parameter des Bayreuther Aufbaus in der Übersicht:

Laserwellenlänge:	514,5 nm
typische Laserleistung am Ort der Probe:	100–500 mW
Finesse (6 Durchgänge):	120–160
Kontrast (für $\nu > 1$ GHz):	$> 10^{10}$
q-Wert (160°-Rückstreuung, Quarzglas: $n = 1,46$):	$3,5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$
dto. 20°-; 180°-Streuung:	0,62; $3,570 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$
Frequenzbereich:	$200 \text{ MHz} \lesssim \nu \lesssim 2 \text{ THz}$
zugänglicher Temperaturbereich (mit Ofen):	$2 \text{ K} < T < 310 \text{ K} (1600 \text{ K})$

Tabelle 2.1: Experimentelle Parameter

2.4 Probencharakterisierung

2.4.1 Quarzglas

Beim verwendeten Quarzglas handelt es sich um die Sorten Heralux und Suprasil 300 der Firma Heraeus. Beide zeichnen sich durch hohe Reinheit aus. Heralux wird aus Quarzeinkristallen geschmolzen, das noch reinere Suprasil 300 durch chemische Dampfabcheidung (CVD: chemical vapour deposition) gewonnen.

Heralux wurde verwendet, weil an einer Probe aus demselben Los bereits Neutronenstreu- und höherfrequente Ramanexperimente durchgeführt wurden [44, 106]. Heralux hat laut Angaben des Herstellers einen Gehalt an OH^- -Ionen von 130–180 ppm.

Für das verwendete Suprasil 300 ist der OH^- -Gehalt auf ≤ 1 ppm spezifiziert, Verunreinigungen anderer Elemente liegen jeweils deutlich unter 0,1 ppm [107]. Für die Wellenlänge 514,5 nm beträgt der Brechungsindex bei 20 °C 1,46156. Die Dichte bei Raumtemperatur beträgt 2,201 g/cm³, die Schallgeschwindigkeit 5720 m/s [107]. Quarzglas hat eine Glasübergangstemperatur $T_g = 1480$ K [108]. Die Suprasil-300-Probe wurde von der Firma MGT Mikro-Glastechnik GmbH, Hartheim, bezogen. Es handelt sich um einen Quader der Maße 10×8×5 mm³, wobei die vier großen Flächen poliert sind.

2.4.2 CKN

Kalzium-Kalium-Nitrat ($\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$, CKN) ist ein ionischer Glasbildner, der durch Mischung der reinen Salze gewonnen wird. Da CKN hygroskopisch ist, wurde die Probe wasserfrei präpariert und in einer dickwandigen Glasampulle versiegelt. Glasbildner haben eine Neigung bei Abkühlen unterhalb von T_g zu springen; dies führt zu starker elastischer Streuung an den Grenzflächen. Um dies zu verhindern, wurde die Probe (von höheren Temperaturen kommend) im Bereich der Glasübergangstemperatur sehr langsam und über viele Stunden hinweg abgekühlt [109]. Die Probe wurde von A. P. Sokolov zur Verfügung gestellt und ist in Referenz [87] beschrieben, in der höherfrequente Ramanmessungen an dieser Probe vorgestellt werden.

Die Glasübergangstemperatur von CKN beträgt $T_g \simeq 333$ K; die kritische Temperatur $T_c \simeq 370 - 380$ K [14, 91].

Kapitel 3

Relaxationsprozesse in Gläsern

Dieses Kapitel präsentiert die Beschreibung von Relaxationsprozessen in Gläsern und beschränkt sich damit auf den Temperaturbereich unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Hierbei sollen die bereits in Kapitel 1 erwähnten Modelle vorgestellt werden. Die Darstellung orientiert sich exemplarisch am wohl bestuntersuchten System, Quarzglas, an dem viele der bekannten Phänomene erstmalig beobachtet wurden. Zunächst betrachten wir die Tieftemperatureigenschaften, die sich im Rahmen des Tunnelmodells erklären lassen und anschließend mit einer Erweiterung dieses Modells zu höheren Temperaturen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Lichtstreudaten vorgestellt und anhand der hier eingeführten Modellvorstellungen analysiert. Die Modelle erlauben einen Vergleich der in Kapitel 1 gezeigten und weiter experimenteller Befunde mit den Ergebnissen der quasi-elastischen Lichtstreuung.

3.1 Tiefe Temperaturen: das Tunnelmodell

3.1.1 Zwei-Niveau-Systeme

Aus der Unordnung im atomaren und molekularen Aufbau der Gläser folgert man, dass die Potentialstruktur im Konfigurationsraum ebenfalls ungeordnet ist und über eine Vielzahl lokaler Minima verfügt. Beim Abkühlen friert ein Glas mehr oder minder willkürlich in einem der vielen lokalen Minima ein. Greift man zwei benachbarte Minima heraus, so bilden diese die kleinste Unterteilung des Konfigurationsraums, die den Aspekt der Unordnung enthält. Dies modelliert man mit einer Potentialstruktur wie in Abbildung 3.1, einem asymmetrischen Doppelmuldenpotential, einem ADWP (asymmetric double well potential). Unter der Annahme, dass sich das System in beiden Potentialmulden jeweils im tiefsten Zustand befindet (eine Voraussetzung, die bei hinreichend tiefen Temperaturen erfüllt ist), bilden diese beiden Zu-

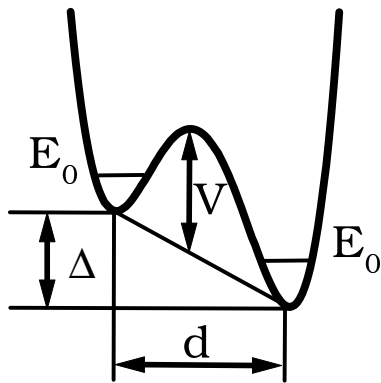


Abbildung 3.1: Ein asymmetrisches Doppelmuldenpotential (ADWP) mit der Barrierrhöhe V , dem Asymmetrieparameter Δ , dem Muldenabstand d und der Grundzustandsenergie E_0 . Bei tiefen Temperaturen sind nur die beiden untersten Niveaus $E_0 = \hbar\Omega$ besetzt und man spricht auch von einem Zweiniveausystem (TLS).

stände ein so genanntes Zwei-Niveau-System (TLS: Two-Level-System)¹. Ein Relaxationsprozess entspricht einem Übergang zwischen diesen beiden Zuständen. Man nimmt an, dass die Barriere zwischen den beiden Potentialmulden bei hinreichend tiefen Temperaturen nur durch Tunnelübergänge überwunden werden kann². Bei höheren Temperaturen finden diese Übergänge als thermisch aktivierte Prozesse statt.

Anschaulich versucht man sich ein ADWP so vorzustellen, dass einzelnen Atomen oder Gruppen von Atomen im Festkörper zwei (oder möglicherweise mehrere) Positionen zugänglich sind. Beim Übergang im ADWP lagern sich lokal einzelne Atome oder Atomgruppen um. Diese Vorstellung wird in einigen Modellsimulationen bestätigt [112–114]³. Obwohl die Zahl der simulierten Atome beschränkt ist, wurden in diesen Simulationen TLS gefunden, die aus bis zu Hunderten von Atomen bestehen. Mittlerweile kann man sowohl das Tunnelmodell als auch seine Erweiterung durch das Soft Potential Modell auf einer mikroskopischen Basis rechtfertigen (Heuer, 1998 [115]).

Der Abbildung 3.1 kann man die Parameter entnehmen, die ein ADWP oder ein TLS charakterisieren. Dies ist der Abstand der beiden Mulden d , die Höhe der Potentialbarriere zwischen den Mulden V und die Energiedifferenz der beiden Mulden Δ . Bei hinreichend tiefen Temperaturen genügt es, die jeweils niedrigsten Energieniveaus $E_0 = \hbar\Omega$ zu betrachten. Ω ist die Frequenz der Schwingung in einem isolierten Potentialtopf. Der Tunneleffekt erklärt sich aus der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des tunnelnden Teilchens im benachbarten Minimum. In einer halbklassischen Näherung erhält man als Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im benachbar-

¹Im Folgenden kann nur ein kurzer Überblick gegeben werden. Dabei wird versucht, die physikalischen Zusammenhänge klar zu machen ohne dabei allzu tief ins Detail gehen zu können. Ausführlichere Darstellungen finden sich u. a. in den bereits zitierten Übersichtsartikeln und Monographien [34, 51, 62], eine kurze Einführung im Lehrbuch von Elliott [8].

²Aufgrund der Kohärenz ist die Tunnelbewegung eines Teilchens von einer Seite der Barriere zur anderen *kein* Relaxationsprozess. Für die korrekte Beschreibung eines Relaxationsmechanismus müsste man zunächst die Eigenzustände des Systems betrachten, die die Tunnelübergänge beschreiben und die Schwingungen der umgebenden Matrix (das Phononenbad) vernachlässigen. Die Kopplung des Felds der Phononen an diese Tunnelzustände induziert Übergänge durch „phononenassistiertes Tunneln“. Dieser Vorgang führt zu einer Änderung der Besetzungszahlen und wirkt damit als Relaxationsprozess [110, 111]. Daher dürfen wir Tunnelübergänge als Relaxationsprozesse behandeln.

³Schober et al., 1993; Heuer und Silbey, 1993; Dab et al., 1995.

ten Potentialtopf den Tunnelparameter $\lambda = d/\hbar \sqrt{2mV}$, wobei m die fiktive Masse des tunnelnden Systems bezeichnet. Die beiden niedrigsten Energieniveaus eines asymmetrischen Doppelmuldenpotentials haben unter Berücksichtigung der Energieaufspaltung des Grundzustands durch den Tunneleffekt die Energien $\pm E/2$ mit

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2},$$

wobei Δ_0 die Tunnelaufspaltung ist, also die Energiedifferenz für den symmetrischen Fall. Δ_0 ist mit den Parametern des ADWPs verknüpft: $\Delta_0 = \hbar\Omega e^{-\lambda}$.

Aus der Berechnung des Matrixelements des Hamiltonoperators (Jäckle, 1972 [110]) kann man mittels der goldenen Regel die Ein-Phonon-Relaxationsrate τ_{TS}^{-1} (auch als longitudinale Relaxationsrate τ_1^{-1} bezeichnet) eines Tunnelsystems (TS) als Funktion von Energieunterschied E und Tunnelaufspaltung Δ_0 herleiten (Phillips [116] und Nittke et al. [117]):

$$\tau_{\text{TS}}^{-1} = \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5} + \frac{2\gamma_t^2}{v_t^5} \right) \frac{\Delta_0^2 E}{2\pi\rho\hbar^4} \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Hier bezeichnet ρ die Dichte, $v_{l,t}$ die longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit und $\gamma_{l,t}$ die Kopplungsenergie der TLS an longitudinale bzw. transversale Schallwellen.

Bisher haben wir einen isolierten Defekt betrachtet. Makroskopische Eigenschaften von Gläsern kann man hieraus nur ableiten, wenn man die Zustandsdichte $P(\Delta, \lambda)$ der ADWPs kennt. Natürlich könnte man allgemein die Verteilung dieser Parameter aus dem Experiment entnehmen. Das Standardtunnelmodell verwendet hingegen eine konstante Verteilung der TLS bezüglich der Asymmetrie Δ und des Tunnelparameters λ :

$$\begin{aligned} P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda &= \bar{P} d\Delta d\lambda \\ \text{oder äquivalent} \quad P(\Delta, \Delta_0) d\Delta d\Delta_0 &= \frac{\bar{P}}{\Delta_0} d\Delta d\Delta_0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

und berechnet daraus die makroskopischen Eigenschaften. In der Regel werden die experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen aus diesem Standardtunnelmodell verglichen.

Nur für die Wahl bezüglich der Asymmetrie Δ kann hierbei eine anschauliche Begründung gegeben werden: Einer Temperatur von 1 K entspricht eine Energie von etwa 10^{-4} eV. In diesem Temperaturbereich sind also nur Werte von Δ aus diesem Bereich zugänglich: $0 \lesssim \Delta \lesssim k_B T$. Die Verteilung der Energiedifferenzen in der amorphen Matrix ist dagegen bestimmt durch die bei der Glasübergangstemperatur T_g vorhandenen thermischen Energien. Für den Fall, dass die Temperatur weit unterhalb von T_g liegt, bilden die zugänglichen Systeme also nur einen kleinen Ausschnitt in der Mitte des Bereichs der im Material vorkommenden Werte von Δ , und eine flache Verteilung $f(\Delta) = f_0$ scheint gerechtfertigt.

λ hingegen hängt von m , d und V ab, und im Prinzip sollte man Verteilungen über alle drei Parameter betrachten. Als vereinfachte Annahme könnte man V in Bezug zu d setzen: $V \propto d^2$, was bedeutet, dass sich die Barrierenhöhe durch die gegenseitige Verschiebung zweier äquivalenter harmonischer Potentiale ergibt. In diesem Fall (und unter Vernachlässigung der Verteilung von m) entspricht die flache Verteilung von λ einer flachen Verteilung von V (Keil et al., 1993 [40]).

Um ein Gefühl für die auftretenden Energien zu bekommen, kann man den Wert für die Tunnelaufspaltung Δ_0 abschätzen. Für eine Masse m von 50 Protonenmassen, eine Barrierenhöhe $V/k_B = 300$ K und einen Muldenabstand d von $0,2 \text{ \AA}$ ergibt sich für den Tunnelparameter $\lambda = 5$. Mit einer Schwingungsfrequenz $\Omega = 800$ GHz findet sich $\Delta_0/k_B = 0,3$ K. Mit größeren Abständen, Massen und Potentialbarrieren können sich noch wesentlich kleinere Tunnelenergien ergeben. Für $V/k_B = 3$ K erhält man ceteris paribus $\Delta_0/k_B = 23$ K.

Es sei noch angemerkt, dass an Relaxationsprozessen hauptsächlich die stark asymmetrischen Potentiale beteiligt sind. Für die Beiträge bei Relaxationsprozessen kann man daher in guter Näherung Δ durch E ersetzen (Tielbürger et al., 1992 [4]).

3.1.2 Schallabsorption von Quarzglas: Tunnelübergänge

Betrachten wir die beobachteten Phänomene anhand der in Abbildung 1.3 auf Seite 6 gezeigten Schallabsorptionsmessungen genauer. Die Prozesse, mit denen die Tunnelsysteme bei tiefen Temperaturen ($T < 1$ K) elastische Energie umsetzen und die resultierende Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung kann man in zwei Grenzfällen betrachten [41, 118]. Im extremen Tieftemperaturlimit ist die maximale Relaxationsrate $\tau_{\max}^{-1}$ klein im Vergleich zur Frequenz des anliegenden Verzerrungsfeldes ($\tau_{\max}^{-1} \ll \nu$) und die Besetzung der Tunnelsysteme kann der Modulation durch die Schallwellen nicht folgen. Dies führt zu einer T^3 -Abhängigkeit der inneren Reibung. Bei höheren Temperaturen relaxieren die TLS schnell genug, um während der Zeitskala der Modulation ins thermische Gleichgewicht zu gelangen ($\tau_{\max}^{-1} \gg \nu$) und die innere Reibung ist eine Konstante [41, 118]:

$$Q_0^{-1} = \frac{\pi^4}{96} C_{l,t} \left(\frac{T}{T_{\text{co}}} \right)^3 \quad \text{für } T \ll T_{\text{co}} \quad (3.3)$$

$$Q_0^{-1} = \frac{\pi}{2} C_{l,t} \quad \text{für } T \gg T_{\text{co}}, \quad (3.4)$$

$$\text{wobei } C_{l,t} = \frac{\bar{P} \gamma_{l,t}^2}{\rho v_{l,t}^2}.$$

Hier bezeichnet ρ die Dichte und $v_{l,t}$ die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit. Der „cross over“ zwischen den beiden Regimes ist mit T_{co} bezeichnet. Q_0^{-1} ist der „Plateauwert“ der inneren Reibung, die Konstante $C_{l,t}$ wird Tunnelstärke genannt (die Indizes bezeichnen den Typ der Messung: longitudinal oder transversal) und wird als Fitparameter für den Plateaubereich betrachtet.

Bei tiefen Temperaturen findet sich in Abbildung 1.3, S. 6, der vorhergesagte Übergang zu einem T^3 -Verhalten. Die Frequenzabhängigkeit des Abknickens vom Plateau ist etwa proportional zur Drittpotenz der Messfrequenz und stimmt daher mit den Vorhersagen des Tunnelmodells gut überein [41]. Erweitert man die Messungen mit hoher Genauigkeit zu tieferen Temperaturen, zeigt sich in neueren Arbeiten der Gruppe in Heidelberg, dass das Verhalten im Temperaturbereich unterhalb von etwa 30 mK nur mit Exponenten kleiner als 3 beschrieben werden kann ($330 \text{ Hz} < \nu < 14 \text{ kHz}$) [37]⁴.

Der Absolutwert des Plateaus, das sich bei etwas höheren Temperaturen anschließt, sollte nach dem Tunnelmodell frequenzunabhängig sein; in den Daten zeigt sich ein Anstieg des Plateauwerts mit wachsender Messfrequenz, der im Rahmen des Standardtunnelmodells nicht erklärt wird. Ein Vergleich verschiedener Messungen vom kHz-Bereich bis etwa 10^8 Hz zeigt für Quarzglas einen Anstieg des Plateauwerts um mehr als einen Faktor 2 (Topp und Cahill, 1996 [41]). Für Polymethylmetacrylat (PMMA) zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wobei der Anstieg etwas geringer ist [41]. Die Werte von $C_{l,t}$ aus Schallabsorptionsmessungen stimmen mit denen, die man aus der Wärmeleitfähigkeit gewinnt, ebenfalls bis auf etwa einen Faktor 2 überein [41].

Abbildung 1.3 zeigt die obere Grenze des Temperaturbereichs, in dem das Tunnelmodell zur Beschreibung der Daten zur Anwendung kommt: Oberhalb von wenigen Grad Kelvin findet sich der steile Anstieg vom Plateauwert zum „50 K-Peak“, dessen Frequenzabhängigkeit thermisch aktivierte Prozesse nahe legt (vgl. Abb. 1.4). Dieser Bereich wird unten in Abschnitt 3.6 beschrieben.

3.1.3 Erweiterungen des Standardtunnelmodells

Obwohl viele experimentelle Befunde mit diesen Annahmen qualitativ und quantitativ gut erklärt werden können, ist die Verteilung $P(\Delta, \lambda)$ des Standardtunnelmodells in der Literatur nicht unumstritten. Burin und Kagan (1994/95) [119–121] betrachten eine (dipolare) Wechselwirkung der Tunnelsysteme. Dies führt unter anderem dazu, dass die Annahme einer flachen Verteilung von P in Δ und λ fallen gelassen wird.

Experimentelle Abweichungen vom Standardtunnelmodell deuten auf eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung zwischen den TLS hin. Obwohl sich keine quantitative Übereinstimmung mit dem Modell von Burin und Kagan findet, interpretieren Classen et al. [37] die Abweichungen vom T^3 -Verhalten der inneren Reibung bei sehr tiefen Temperaturen, $T \lesssim 30 \text{ mK}$, als Beleg für eine Wechselwirkung der Tunnelsysteme. Maier et al. (1995) [122, 123] beschreiben das Langzeitverhalten (bis etwa 10^6 s) ihrer Lochbrennexperimente durch die Verteilungsfunktion

$$P_c(\Delta, \Delta_0) d\Delta d\Delta_0 = \bar{P} \left[\frac{1}{\Delta_0} + \frac{A}{\Delta_0^2} \right] d\Delta d\Delta_0, \quad (3.5)$$

⁴Classen, Burkert, Enss und Hunklinger (2000)

wobei sie einen neuen empirischen Parameter A einführen, der den Anteil wechselwirkender TLS charakterisiert.

Insgesamt lassen sich viele Eigenschaften im Verhalten von Gläsern bei Temperaturen im Bereich unterhalb von 1 K gut durch das phänomenologische Tunnelmodell mit seinen einfachen Annahmen beschreiben. Exemplarisch wurden in Abbildung 1.3 verschiedene Messungen der inneren Reibung vorgestellt und deren Tieftemperaturverhalten in Abschnitt 3.1.2 mit dem Tunnelmodell verglichen. Es ist nicht weiter überraschend, dass bei genauerem Studium realer Systeme auch Abweichungen vom vorhergesagten, „idealen“ Verhalten auftreten. Anhand der bisherigen Befunde kann nicht abschließend geklärt werden, welche der möglichen Erweiterungen des Modells zu einer besseren Beschreibung *aller* experimentellen Befunde führt. Zu den diskutierten Erweiterungen zählen die Annahme einer starken Kopplung zwischen den TLS und Phononen (Kassner und Silbey [124]); die Annahme einer Wechselwirkung der TLS untereinander (Burin und Kagan [119, 120]) und das „Soft Potential Model“ ([125, 126], Übersichtsartikel von Ramos und Buchenau [127]).

3.2 Fluktuationen, Lichtstreuung, weitere Messgrößen

In den folgenden Abschnitten wird versucht, zwei im Wesentlichen voneinander unabhängige Fragestellungen zu beantworten:

- (i) Wie kann man entscheiden, ob den Ergebnissen von verschiedenen Messmethoden dieselben physikalischen Prozesse zugrunde liegen? Unabhängig vom konkreten Modell ist es interessant zu wissen, ob den Ergebnissen verschiedener Experimente dieselben physikalischen Mechanismen zugrunde liegen.
- (ii) Welche Voraussagen kann man für die Ergebnisse von Lichtstreuung, Schallabsorption und anderen Messmethoden treffen, wenn man annimmt, dass Relaxationen in Gläsern bei höheren Temperaturen ($T \gtrsim 5$ K) thermisch aktivierte Übergänge in denselben Doppelmuldenpotentialen sind, die auch für die Tunnelphänomene bei tieferen Temperaturen verantwortlich gemacht werden?

Betrachten wir im Folgenden allgemein, wie Fluktuationen zum Lichtstreusignal und zur Schallabsorption beitragen. Nach Einstein (1910) [128] führen lokale Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten des Mediums zur Streuung von Licht. Eine Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts ergibt sich nur für den Fall, dass sich die räumliche Fouriertransformation der dielektrischen Fluktuation bzw. der dielektrischen Suszeptibilität⁵ $\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \equiv \delta\chi(\mathbf{q}, t)$ zeitlich verändert. Die Spektraldichte für die Lichtstreuung ist gegeben durch (Berne und Pecora, 1976 [129], Kap. 3; Jäckle,

⁵In der Elektrizitätslehre ist der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r und der Suszeptibilität χ definiert durch $\epsilon_r = 1 + \chi$. Betrachtet man Fluktuationen der Größen, ist die Betrachtung der Suszeptibilität also völlig äquivalent zur Betrachtung der Fluktuation der Dielektrizitätskonstanten.

1981 [59])

$$S_{\text{LS}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{I_0 k_f^4}{16 \pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, t) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \rangle dt, \quad (3.6)$$

wobei $\delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t)$ die Komponente des Fluktuationstensors der Dielektrizitätskonstanten ist, die längs der Polarisation der einfallenden bzw. gestreuten Welle liegt. $\mathbf{q}$ bezeichnet den Wellenvektor des Streuprozesses; ω den Frequenzunterschied zwischen einfallender und gestreuter Lichtwelle, $\omega = \omega_i - \omega_f$. Lichtstreuung misst also die Fouriertransformierte einer Autokorrelationsfunktion.

Nun ist die interessante Frage die, wie man entweder aus einem (mikroskopischen) Modell die Korrelation $\langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, t) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \rangle$ erhält oder als Experimentator aus dem gemessenen Lichtstreusignal Rückschlüsse auf die (mikroskopische) Natur der Prozesse schließen kann, die zu Lichtstreuung beigetragen haben. Die allgemeine (d. h. Lehrbuch-) Literatur zur Lichtstreuung (z. B. Kerker, 1969 [130]; Berne und Pecora, 1976 [129]; Chu, 1991 [131]) beschränkt sich in der Regel darauf, nach Herleitung des Zusammenhangs (3.6) nur spezielle Anwendungen – wie Flüssigkeiten oder Gase aus sphärischen oder anisotropen Molekülen – zu diskutieren. Die Literatur zur Ramanstreuung hingegen beschränkt sich auf die Betrachtung von Schwingungsanregungen, also ebenfalls auf einen Spezialfall der Lichtstreuung. Zur Herleitung von Gleichung (3.6) wird auf die oben genannte Literatur verwiesen, in der sich auch ausführliche Diskussionen wichtiger Spezialfälle finden. Stattdessen wird versucht, etwas genauer auf die (allgemeinen) Eigenschaften der Korrelationsfunktion der Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten einzugehen. In Abschnitt 3.3 wird das Lichtstreusignal für ein konkretes mikroskopisches Modell hergeleitet.

$\delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t)$ ist wie bereits erwähnt die räumliche Fouriertransformation einer Fluktuation. Aus der Lichtstreuung kann man daher durch Bestimmung der $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit (in der Regel über eine Variation des Streuwinkels) Informationen über die räumliche Korrelation von statischen und dynamischen Fluktuationen gewinnen. Da die Streuvektoren $\mathbf{q}$ der Lichtstreuung klein sind, genügt es in der Regel, den Grenzfall $q\xi \ll 1$ zu betrachten, wobei ξ die Korrelationslänge des Prozesses ist. In dieser Näherung ist die Korrelationslänge wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts; man sagt auch, der Prozess ist auf der Mess-Skala des Lichts lokalisiert. Für derartige Prozesse ist das Lichtstreusignal unabhängig vom q -Wert, wie man am einfachsten sieht, wenn man beispielsweise annimmt, dass die Korrelation räumlich exponentiell zerfällt: $\propto e^{-x/\xi}$. Das Lichtstreusignal ist proportional zum Realteil der Fouriertransformation dieses Ausdrucks, also $\propto \frac{\xi}{1+q^2\xi^2}$. Für $q\xi \ll 1$ ist die $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit damit durch eine Konstante gegeben, d. h. das Lichtstreusignal ist unabhängig vom $\mathbf{q}$ -Wert. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch für andere Formen der räumlichen Korrelationsfunktion (Surovtsev et al., 1998, [106]). Für Prozesse, die auf der Längenskala der Lichtstreuung lokalisiert sind, muss man die $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit nicht explizit berücksichtigen, und man kann schreiben: $S_{\text{LS}}(\mathbf{q}, \omega) \equiv S_{\text{LS}}(\omega)$.

Laut Fluktuations-Dissipations-Theorem von Nyquist (1928) [132] in der Form von Callen und Welton (1951) [133] ist die Spektraldichte aus Gleichung (3.6) mit dem Imaginärteil der Suszeptibilität χ'' verknüpft [90]:

$$\chi''(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{2\hbar} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{k_B T}\right) \right] \cdot S(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{2\hbar} \frac{S(\mathbf{q}, \nu)}{n(\nu) + 1}. \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet

$$n(\nu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

den Bosefaktor ($\omega = 2\pi\nu$). Gleichung (3.7) gilt allgemein für den Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktionen $S(\mathbf{q}, \nu)$ und den zugeordneten Suszeptibilitäten $\chi''(\mathbf{q}, \nu)$, weshalb die Indizes LS für die Lichtstreuung weggelassen sind⁶. Im einfachsten Fall, wenn die Suszeptibilität temperaturunabhängig ist – beispielsweise für eine harmonische Schwingung oder für einen Relaxationsprozess mit temperaturunabhängiger Relaxationszeit –, beschreibt Gleichung (3.7) die Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung bzw. entsprechender anderer Autokorrelationsfunktionen.

Der Faktor $[1 - \exp(-\frac{\hbar\nu}{k_B T})]$ wird in der Literatur oft durch die Näherung für $\hbar\nu \ll k_B T$, also $\frac{\hbar\nu}{k_B T}$ ersetzt. Bei 300 K und der Frequenz von 1 THz weicht diese Näherung jedoch bereits um etwa 8 % vom tatsächlichen Wert ab. Da in dieser Arbeit insbesondere auch niedrigere Temperaturen vermessen wurden, wird auf die Anwendung dieser Näherung konsequent verzichtet.

Vergleichen wir nun das Ergebnis der Lichtstreuung mit anderen Messgrößen, beispielsweise der Schalldämpfung. Die Schalldämpfung ist gegeben durch die Korrelationsfunktion der Fluktuationen der Komponenten e_k der elastischen Verzerrung (k bezeichnet die Polarisierung, longitudinal oder transversal) (Jäckle, 1981 [59])

$$S_{e_k}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle e_k^*(\mathbf{q}, t) e_k(\mathbf{q}, 0) \rangle dt. \quad (3.8)$$

Dieser Ausdruck ist der Form nach sehr ähnlich zum Ergebnis für die Lichtstreuung, Gleichung (3.6). Aus Gleichung (3.8) ergibt sich – wiederum als Konsequenz des Fluktuations-Dissipations-Theorems – für den Absorptionskoeffizienten⁷ α_k der

⁶Genau genommen ist der Vorfaktor $\frac{I_0 k_f^4}{16 \pi^2 R^2 \epsilon_0^2}$ vor dem Integral (3.6) nicht Bestandteil der Definition der Spektraldichte, sondern berücksichtigt die spezielle Wahl des Experiments wie die Anregungswellenlänge des Lichts etc.

⁷Der Absorptionskoeffizient α definiert sich durch den exponentiellen Abfall der Intensität der Schallwellen: $I/I_0 = e^{-\alpha x}$. Diese ist durch $Q^{-1} = \Gamma/\nu = \alpha v/\omega$ mit der inneren Reibung Q^{-1} verknüpft. Die Breite der Brillouinlinie ist Γ , deren Position ν , v bezeichnet die Schallgeschwindigkeit und $\omega = 2\pi\nu$ die Frequenz. Wegen der vergleichsweise geringen Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit v , entspricht ein Maximum im Absorptionskoeffizienten α einem Maximum der inneren Reibung Q^{-1} . Zwischen Raumtemperatur und 1 K variiert die Schallgeschwindigkeit von Quarzglas ($v_l(\text{RT}) = 5865 \text{ m/s}$) nur etwa 1–2 % [3,4].

propagierenden Welle [59,62]:

$$\alpha_k(\omega) = \frac{\rho v_k \omega}{2\hbar} \frac{S_{e_k}(\mathbf{q}, \omega)}{n(\omega) + 1}, \quad (3.9)$$

wobei v_k die Schallgeschwindigkeit für die Polarisation k ist. ρ bezeichnet die Dichte.

Wenn quasi-elastische Streuung und Schallabsorption die gleiche physikalische Ursache haben, wenn man also annehmen kann, dass die gleichen inneren Freiheitsgrade eines Prozesses zur zeitabhängigen Fluktuation der Dielektrizitätskonstante bzw. der elastischen Verzerrung führen, sind die Suszeptibilitäten und die Spektraldichten für beide Größen proportional: $\chi''_{LS}(\mathbf{q}, \omega) \propto \chi''_{e_k}(\mathbf{q}, \omega)$ und $S_{LS}(\mathbf{q}, \omega) \propto S_{e_k}(\mathbf{q}, \omega)$.

Die Voraussetzungen für diese Proportionalität sind beispielsweise erfüllt, wenn ein Relaxationsprozess eine kleine Verschiebung der Atompositionen verursacht. Diese Verschiebung führt dann in erster Näherung zu einer linearen elastischen Verzerrung und zu einer linearen Änderung der Dielektrizitätskonstanten. Wenn diese Näherungen der linearen Antworttheorie nicht erfüllt sind, gelten andererseits bereits die Zusammenhänge zwischen Suszeptibilität und Spektraldichte nicht mehr. Umgekehrt kann man durch Überprüfung dieses Zusammenhangs testen, ob quasi-elastische Lichtstreuung und Schallabsorption den gleichen physikalischen Ursprung haben. Dieser Vergleich ist unabhängig vom spezifischen physikalischen Mechanismus, der zur Lichtstreuung bzw. Schallabsorption beiträgt, und daher selbst möglich, wenn der spezifische physikalische Mechanismus nicht bekannt ist [59].

Im akustischen Fall ergibt sich aus einem Vergleich von (3.7) und (3.9) eine Proportionalität der Suszeptibilität und der inneren Reibung $Q^{-1} = \alpha_k v_k / \omega$:

$$\chi''_{e_k}(\omega) \propto \frac{Q^{-1}(\omega)}{\rho v_k^2}. \quad (3.10)$$

Die Dispersionsbeziehung ist linear, d.h. es wurde experimentell nachgewiesen, dass beispielsweise die Schallgeschwindigkeit von Quarzglas für Frequenzen bis zu 400 GHz frequenzunabhängig ist [62,118]. Damit ist die Lichtstreuungsuszeptibilität proportional zur inneren Reibung (Tensorkomponenten seien der Einfachheit halber zunächst vernachlässigt, in Abschnitt 3.4 kommen wir nochmals darauf zurück):

$$\chi''_{LS}(\omega) \propto Q^{-1}(\omega). \quad (3.11)$$

Im Rahmen der Theorie der linearen Antwort gilt für lokalisierte Prozesse, dass die Suszeptibilitäten verschiedener Messgrößen einander proportional sind.

Die Ausführungen dieses Abschnitts gelten allgemein für Prozesse, die über den dynamischen Strukturfaktor mit der Messgröße wechselwirken und damit sinngemäß auch für den Vergleich mit dielektrischer Spektroskopie, NMR oder Neutronenstreuung.

3.3 ADWP im externen Feld: Relaxation

In Kapitel 3.1 wurde das Tunnelmodell vorgestellt, das die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern durch Tunnelprozesse in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen beschreibt. Bevor wir im folgenden Abschnitt die Antwort eines solchen ADWP-Systems auf die einfallende Lichtwelle betrachten, wird zunächst allgemein die Kopplung eines Zweizustandssystems an externe Felder beschrieben. Diese Betrachtungen gelten allgemein für den Einfluss eines externen Feldes auf die Besetzung eines ADWPs. Der Unterschied zwischen Tunnelübergängen und thermisch aktivierter Überwindung der Potentialbarriere besteht in den jeweils unterschiedlichen Relaxationszeiten (s. u., [111]). In diesem und den folgenden Abschnitten wird den Darstellungen von Theodorakopoulos und Jäckle [58, 59], Jäckle, Piché, Arnold und Hunklinger [111], Gilroy und Phillips [3, 62] sowie Topp und Cahill [41] gefolgt.

Man betrachte ein Zweizustandssystem mit einem Doppelmuldenpotential wie in Abbildung 3.1. Da die Summe der Gleichgewichtspopulationen der beiden Zustände $p_1 + p_2 = 1$ ist, genügt es nur einen der beiden Zustände zu betrachten. Die Annahme, dass die Gleichgewichtspopulation der beiden Zustände, $p_1^{(0)}$ und $p_2^{(0)}$, proportional zum Boltzmannfaktor ist, $p_i^{(0)} \propto \exp(-E_i/k_B T)$ führt mit dem Energieunterschied $E = E_1 - E_2$ der Niveaus zur Gleichgewichtspopulation des höheren Niveaus

$$p_1^{(0)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1} =: h(E). \quad (3.12)$$

Die Zeitabhängigkeit der Besetzung der beiden Zustände kann mit der Ratengleichung

$$\frac{dp_1(t)}{dt} = -p_1(t) w_{12}(t) + p_2(t) w_{21}(t) \quad (3.13)$$

beschrieben werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten $w_{12}(t)$ und $w_{21}(t)$ sind als zeitabhängig angenommen, weil sie sich bei Anlegen einer äußeren Störung zeitlich ändern könnten.

Da wir uns – wie anhand der Ergebnisse, Kapitel 4, klar wird – insbesondere für das Verhalten bei höheren Temperaturen interessieren, soll nun zusätzlich angenommen werden, dass die Übergänge zwischen den beiden Zuständen thermisch aktiviert erfolgen, wie man es für Temperaturen $T \gtrsim 10$ K erwartet und wie es von der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung und des dielektrischen Verlusts nahegelegt wird (vgl. Abschn. 3.6.2 u. Abb. 1.4). Dann kann man für die Relaxationsraten der Übergänge über die Potentialbarriere V zwischen den beiden Zuständen schreiben:

$$w_{12} = \tau_{10}^{-1} \exp\left(-\frac{V - E/2}{k_B T}\right); \quad (3.14)$$

$$w_{21} = \tau_{20}^{-1} \exp\left(-\frac{V + E/2}{k_B T}\right). \quad (3.15)$$

Aus der Bedingung des detaillierten Gleichgewichts ($p_2 = p_1 \cdot \exp[E/k_B T]$) folgt, dass die beiden Versuchsraten τ_{10}^{-1} und τ_{20}^{-1} gleich sind, da

$$p_1 w_{12} - p_2 w_{21} = p_1 (\tau_{10}^{-1} - \tau_{20}^{-1}) \exp\left(\frac{-V + E/2}{k_B T}\right) \equiv 0. \quad (3.16)$$

Die Versuchsrates $\tau_0^{-1} := \tau_{10}^{-1} = \tau_{20}^{-1}$ sei temperaturunabhängig, da wir Arrheniusprozesse betrachten. Damit erhalten wir die Relaxationszeit

$$\tau := \frac{1}{w_{12} + w_{21}} = \tau_0 \frac{\exp\left(\frac{V}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{-E}{2k_B T}\right) + \exp\left(\frac{E}{2k_B T}\right)} = \tau_0 \exp\left(\frac{V}{k_B T}\right) \operatorname{sech}\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (3.17)$$

Für Tunnelübergänge ist die Relaxationszeit τ_{TS} durch Gleichung (3.1) gegeben, die übrigen Ausführungen gelten analog [111].

Im Weiteren interessieren wir uns für die Kopplung des Zweizustandssystems an ein äußeres Feld G . Im Allgemeinen kann G ein beliebiges Feld sein, das mit dem Zweizustandssystem wechselwirkt; konkret könnte es sich um ein elastisches Verzerungsfeld (einer Schallwelle) oder ein elektrisches Feld handeln. Diese Störung führt zu einer Veränderung des Potentialverlaufs des ADWPs. Im einfachsten Fall kann dies durch eine Änderung des Energieunterschieds der Potentiale

$$E(G) = E + kG \quad (3.18)$$

beschrieben werden, wobei k die Kopplungskonstante der Störung ist. E bezeichnet nach wie vor den Energieunterschied der beiden Niveaus des ungestörten Systems. Zur Vereinfachung ist hier der Tensorcharakter der Störung vernachlässigt. Dies stellt die einfachste Näherung dar; außerdem ist über die mikroskopische Natur der ADWPs nicht genug bekannt, um physikalisch sinnvolle Annahmen zu machen. Bei Betrachtung des Depolarisationsverhältnisses der Lichtstreuung kommen wir auf die Berücksichtigung des Tensorcharakters zurück (s. u., Gl. (3.30)).

Die Störung ändert damit die aktuellen, instantan angestrebten Besetzungszahlen für das Gleichgewicht p_1^G und p_2^G , die erreicht würden, wenn das Störfeld unendlich lange anläge:

$$p_1^G(t) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E+kG}{k_B T}\right) + 1} = h[E(G)] = h[E] + kG \frac{dh[E]}{dE} + \text{h. O.}$$

Der letzte Ausdruck ist eine Entwicklung nach kG , die nach dem ersten Term in kG abgebrochen wurde. Es wird also angenommen, dass die Störung klein ist. Damit erhält man für den Unterschied zwischen p_1^G und $p_1^{(0)}$

$$\frac{p_1^G - p_1^{(0)}}{G} = k \frac{dh(E)}{dE} = -\frac{k}{k_B T} p_1^{(0)} (1 - p_1^{(0)}) = -\frac{k}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) =: -\chi(0). \quad (3.19)$$

Gleichung (3.19) beschreibt für den statischen Fall die Änderung der Besetzungszahl p_1 durch ein Störfeld G .

Zu jedem Zeitpunkt zielen Relaxationsprozesse darauf hin, das statische Gleichgewicht herzustellen, wobei für dieses wiederum das detaillierte Gleichgewicht $p_1^G(t) w_{12}(t) = p_2^G(t) w_{21}(t)$ gilt. Die Ratengleichung 3.13 kann damit als

$$\frac{dp_1}{dt} = -w_{12}(p_1 - p_1^G) + w_{21}(p_2 - p_2^G) = (w_{12} + w_{21})(p_1^G - p_1) \quad (3.20)$$

geschrieben werden. Im Folgenden interessieren wir uns für die Abweichung δp_1 vom (ungestörten) Gleichgewichtswert: $\delta p_1 = p_1 - p_1^{(0)}$, womit wir die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt} \delta p_1 = \frac{p_1^G - p_1^{(0)} - \delta p_1}{\tau} = \frac{-\delta p_1 + \chi(0) \cdot G}{\tau} \quad (3.21)$$

erhalten.

Für ein periodisches Störfeld $G(t) = G_0 \exp(-i\omega t)$ lautet die stationäre Lösung der Differentialgleichung⁸:

$$\delta p_1(t) = \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau} \cdot G_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.23)$$

Dies definiert eine komplexe Suszeptibilität $\chi = \delta p_1 / G(t)$:

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.24)$$

deren Real- und Imaginärteil durch

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{k}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (3.25)$$

und

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau \cdot \chi(0)}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{k}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (3.26)$$

gegeben sind. (k bezeichnet die Kopplungskonstante des konkreten Störfeldes.)

Dieses Ergebnis gilt allgemein für die Wechselwirkung eines Systems im asymmetrischen Doppelmuldenpotential mit äußeren Feldern, solange die Störung in linearer Ordnung betrachtet werden kann. Gleichungen (3.25) und (3.26) unterscheiden sich für thermisch aktivierte Prozesse und Tunnelübergänge nur durch die unterschiedlichen Relaxationszeiten τ gemäß Gleichung (3.17) und (3.1). Für unterschiedliche Störfelder (elektrische Felder, Verzerrungsfelder...) ergeben sich natürlich unterschiedliche Kopplungskonstanten k . Die spektrale Form wie die Temperaturabhängigkeit sollten sich jedoch – gemäß der Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt – für die unterschiedlichen Störungen und/oder Messmethoden nur durch die Proportionalitätskonstante k unterscheiden.

⁸Eine allgemeine Lösung lautet

$$\delta p_1(t) = e^{-t/\tau} + \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau} \cdot G_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.22)$$

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (3.7) verbindet diese komplexe Suszeptibilität mit den Messgrößen wie z. B. der Lichtstreuintensität. Für den Fall der Lichtstreuung wird im folgenden Abschnitt aus der hier erhaltenen Suszeptibilität das Lichtstreuungssignal der ADWP-Defekte hergeleitet.

3.4 Lichtstreuszeptibilität durch Relaxationen in ADWPs

Im Folgenden wird eine weitere Herleitung der Lichtstreuszeptibilität $\chi''(\nu)$ betrachtet, wiederum für den Fall, dass sie durch Relaxationen von ADWP-Defekten hervorgerufen wird. Anhand der Diskussion im Abschnitt 3.2 erhält man ähnliche Ergebnisse für die Betrachtung der Ergebnisse anderer Methoden (s. Abschn. 3.5).

Betrachten wir nochmals einen ADWP-„Defekt“ bzw. -„Zustand“ aus Abbildung 3.1, bei dem also eine strukturelle Umlagerung in einem asymmetrischen Doppelmuldenpotential stattfindet. Der Zustand eines einzelnen Defekts lässt sich alternativ zu den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt mit einer Pseudospinvariablen S_j beschreiben, wobei S_j die diskreten Werte $+1/2$ und $-1/2$ annehmen kann. Unter der Annahme, dass beide Konfigurationen einen unterschiedlichen Polarisierbarkeitstensor α aufweisen, ist der zeitabhängige Teil des Polarisierbarkeitstensors des j -ten Defekts durch die Pseudospinvariable und durch den Unterschied des Polarisierbarkeitstensors der beiden Zustände gegeben⁹. Bringt man den Unterschied der Polarisierbarkeiten in Diagonalform, so erhält man

$$\begin{pmatrix} \Delta\alpha_j^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\alpha_j^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\alpha_j^{(3)} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

$\Delta\alpha_j^{(i)}(t) = \Delta\alpha_j^{(i)} S_j(t)$ beschreibt die Zeitabhängigkeit der Tensorkomponenten. Betrachtet man den einfachsten Fall, so ist nur eine Komponente des Tensors (3.27) ungleich Null, $\Delta\alpha_j^{(i)} = 0$ für $i \neq 1$.

Wie bereits in Abschnitt 3.2 erläutert, hängt das Lichtstreuungssignal von der zeitabhängigen Autokorrelationsfunktion der Fluktuationen des Polarisierbarkeitstensors (bzw. der tensoriellen Suszeptibilität) ab [58,62]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \Delta\alpha_j(t) \Delta\alpha_j(0) \rangle = (\Delta\alpha_j)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_j(t) S_j(0) \rangle =$$

⁹Die makroskopischen Größen ϵ und χ sind durch einen linearen Zusammenhang mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit α verknüpft. Damit ist die lokale Fluktuation der Dielektrizitätskonstanten mit der Polarisierbarkeit verknüpft: $\delta\epsilon \propto \delta\alpha$. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass es keine Wechselwirkung der „polarisierbaren Teilchen“ gibt. Genauer findet sich beispielsweise in Kapitel 4.5 von Jackson, 1975 [134]. Im Gegensatz zu oben wird hier die mikroskopische Größe verwendet.

$$\begin{aligned}
&= \frac{(\Delta\alpha_j)^2}{3} \frac{\chi(0)}{1 - i\omega\tau_j} \\
\text{mit } \chi(0) &= \frac{1}{k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right),
\end{aligned} \tag{3.28}$$

wobei die zweite Zeile aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem folgt [58] (vgl. Gl. 3.7). Es ist dabei angenommen, dass die Korrelationsfunktion $\langle S_j(t) S_j(0) \rangle$ exponentiell mit der Zeitkonstanten τ_j zerfällt, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde. τ_j entspricht der Relaxationszeit, die in Gleichung (3.17) definiert wurde. Der Term $\chi(0)$ ist die statische Suszeptibilität aus Gleichung (3.19), die die Änderung der Besetzung $S_j(t)$ durch ein statisches elektrisches Feld beschreibt. Die Kopplungskonstante k ist hier durch $(\Delta\alpha_j)^2$ gegeben. Der Faktor 3 resultiert aus der Mittelung über die Orientierungen der Defekte. τ_j entspricht der Relaxationszeit, die in Gleichung (3.17) definiert wurde. Für Tunnelübergänge ist τ_j durch τ_{TS} aus Gleichung (3.1) zu ersetzen.

Bisher haben wir einen isolierten Defekt betrachtet; um zum Gesamtmittel des Lichtstreuensignals zu gelangen, führen wir $(\Delta\alpha)^2$ als mittlere Polarisierbarkeitsänderung für alle $(\Delta\alpha_j)^2$ ein und integrieren über die Verteilungsfunktionen der Potentialbarrieren $g(V)$ und der Asymmetrien $f(E)$. Da die Lichtstreuung keine Absolutwerte des Signals liefert, ziehen wir $(\Delta\alpha)^2$ mit den anderen Vorfaktoren zu einer Konstante A zusammen und erhalten für den Relaxationsbeitrag zur depolarisierten Lichtstreuungsuszeptibilität, d. h. für den Imaginärteil aus Gleichung (3.28)¹⁰

$$\chi_r''(\nu) = \frac{A}{k_B T} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) f(E) g(V) dE dV. \tag{3.29}$$

Hierbei wurde zusätzlich angenommen, dass sich alle Sites j durch dasselbe τ_0 beschreiben lassen. Andernfalls müsste man eine zusätzliche Integration über die Verteilung der Versuchszeiten einführen. Da die Relaxationszeiten für thermisch aktivierte Übergänge exponentiell von der Barrierenhöhe V abhängen, erwartet man, dass der Einfluss der Breite der Verteilung $g(V)$ eine mögliche Verteilung der τ_0 dominiert.

Bei Betrachtung von Tunnelübergängen ist es zweckmäßiger, andere Verteilungen zu verwenden. Hier ist der die Relaxationszeit dominierende Parameter nicht die Barrierenhöhe V , sondern der Tunnelparameter Δ_0 . Da wir im Weiteren nur thermisch aktivierte Übergänge betrachten wollen, genügt es bezüglich der Behandlung von Tunnelübergängen auf die Literatur zu verweisen [4, 34, 51, 62, 111].

Die polarisierte Lichtstreuungsuszeptibilität erhält man analog, wobei ein zusätzlicher Faktor 3 auftritt [58, 59]. Das Modell sagt damit das Depolarisationsverhältnis $I_{VH}/I_{VV} = 1/3$ voraus. Im allgemeinen Fall, wenn mehr als eine Komponente des Po-

¹⁰ A ist eine Proportionalitätskonstante mit $A \propto I_0(\Delta\alpha)^2 \left(\frac{2\pi\nu_0}{c}\right)^4 \left(\frac{\epsilon+2}{3}\right)^2$ [58].

larisierbarkeitstensors (3.27) ungleich Null sind, bestimmt sich das Depolarisationsverhältnis zu [58, 135]

$$\frac{I_{VH}}{I_{VV}} = \frac{1}{2} \frac{\gamma - 1}{1 + \frac{2}{3}\gamma}, \quad \text{wobei} \quad \gamma = \frac{3 \sum_{i=1}^3 (\Delta\alpha^{(i)})^2}{\left(\sum_{i=1}^3 \Delta\alpha^{(i)} \right)^2}. \quad (3.30)$$

Da γ zwischen 1 und ∞ liegt, kann das Depolarisationsverhältnis zwischen Null und $\frac{3}{4}$ variieren. Da Defekte mit ähnlicher Struktur auch die gleiche Art an Depolarisationsunterschieden haben sollten (Gl. (3.27)), sollte das Depolarisationsverhältnis auf die Art der Defekte hinweisen [58]. Der experimentelle Wert für Quarzglas liegt bei $0,30 \pm 0,03$ (Winterling, 1975 [42]) und damit innerhalb des Fehlers bei dem Wert für nur eine Komponente der Polarisierbarkeit. Im Gegensatz zu anderen Gläsern (wie z. B. Boroxid) kann die niederfrequente Lichtstreuung von Quarzglas unter Vernachlässigung des Tensorcharakters der Polarisierbarkeitsunterschiede der Defekte erklärt werden [58, 59].

3.5 Schallabsorption und dielektrischer Verlust

Analog zu Gleichung (3.29) kann die Rechnung auch für die innere Reibung und für den dielektrischen Verlust durchgeführt werden [3, 59]. Aufgrund der Diskussion von Seite 43 sind diese Größen proportional zur Suszeptibilität der Lichtstreuung:

$$Q^{-1} = \frac{\gamma^2}{Y k_B T} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) f(E) g(V) dE dV \quad (3.31)$$

und

$$\epsilon_r'' = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 k_B T} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) f(E) g(V) dE dV, \quad (3.32)$$

wobei γ die elastische Kopplungskonstante, Y der Young-Modulus und p_0 das Dipolmoment sind. Für die Schalldämpfung wie für den dielektrischen Fall ist auch der Realteil der Größen experimentell bestimmbar, also die Variation der Schallgeschwindigkeit

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\gamma^2}{2Y k_B T} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) f(E) g(V) dE dV \quad (3.33)$$

und der Realteil der Dielektrizitätskonstanten

$$\Delta\epsilon_r' = \frac{p_0^2}{3\epsilon_0 k_B T} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) f(E) g(V) dE dV. \quad (3.34)$$

3.6 Höhere Temperaturen: thermisch aktivierte Übergänge

Wie bereits erwähnt, erklärten Anderson und Bömmel 1955 Relaxationen in Quarzglas mit thermisch aktivierten Prozessen, die eine breite Verteilung von Relaxationszeiten aufweisen [38]. Dies bestätigte sich in einer Reihe von Messungen sowohl der Schallabsorption wie auch des dielektrischen Verlusts [36, 39], siehe Abbildung 1.4. Als Winterling 1975 in niederfrequenten Ramanmessungen ebenfalls Relaxationsbeiträge fand [42], konnten diese von Theodorakopoulos und Jäckle in Übereinstimmung mit den übrigen Befunden erklärt werden [58].

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ausgeführt, erwartet man für den Fall, dass der Lichtstreuung und der Schallabsorption der gleiche physikalische Mechanismus zugrunde liegt, eine Proportionalität der Suszeptibilität χ''_{LS} und der inneren Reibung Q^{-1} (Abschn. 3.2). In den Abschnitten 3.3 und 3.4 wurde allgemein die aus Relaxationen in asymmetrischen Doppelmulden resultierende Suszeptibilität berechnet. Als Ergebnisse für die verschiedenen Messmethoden erhält man bis auf die unterschiedlichen Proportionalitätskonstanten die gleichen Doppelintegrale über die Verteilungen der Parameter E und V der Doppelmuldenpotentiale.

Die Herleitungen der vorangegangenen Abschnitten wurden bewusst möglichst allgemein gehalten. So sind die wichtigsten Punkte der Herleitung unabhängig von der speziellen Wahl der Messmethode. Für thermisch aktivierte Prozesse oder Tunnelübergänge zwischen den Potentialmulden unterscheiden sich die Ergebnisse nur durch die unterschiedlichen Relaxationszeiten τ bzw. τ_{TS} . Damit sollte es im Rahmen des Modells möglich sein, die innere Reibung und die Variation der Schallgeschwindigkeit, die komplexe Dielektrizitätskonstante und die quasi-elastischen Lichtstreuungsmessungen von Gläsern auf Grundlage derselben strukturell relaxierenden Zweizustandsdefekte zu beschreiben [58, 59].

In diesem Abschnitt werden nun einige Näherungen vorgestellt, die explizit für thermisch aktivierte Übergänge durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Näherungen werden anschließend mit bisherigen experimentellen Ergebnissen an Quarzglas verglichen.

3.6.1 Näherungen für $f(E)$ und $g(V)$

Um aus Gleichung (3.29) die Lichtstreuungsuszeptibilität $\chi''_r(\nu)$ zu erhalten, benötigt man die Verteilungsfunktionen $f(E)$ und $g(V)$. Da die folgenden Überlegungen analog für die innere Reibung und den dielektrischen Verlust gelten, genügt es, die Rechnungen nur einmal durchzuführen (s. Abschn. 3.2). Entsprechende Ergebnisse erhält man auch für den Realteil (vgl. Gl. (3.33)f.) [3]. Im Allgemeinen ist die Integration nur numerisch lösbar; mit geeigneten Vereinfachungen kann man auch analytische

Lösungen erhalten. Wie sinnvoll die Näherungen sind, wird sich im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigen.

Flache Verteilung $f(E)$

Allgemein ist klar, dass die Verteilungsfunktion $f(E)$ symmetrisch ist, da weder die rechte noch die linke Potentialmulde bevorzugt ist. Die Breite der Verteilung sollte von derselben Größenordnung sein wie die thermischen Energien, die bei der Glasübergangstemperatur zugänglich sind [62]. Gilroy und Phillips [3] schränken ihr Modell auf Temperaturen deutlich unterhalb von T_g ein und nehmen daher an, dass $f(E)$ näherungsweise konstant und gleich f_0 ist. Dies ist dieselbe Verteilung, die auch in der Standardform des Tunnelmodells verwendet wird [60,61] (s. a. Abschnitt 3.1).¹¹

Unter der Annahme $f(E) = f_0$ kann die Integration von Gleichung (3.29) näherungsweise bestimmt werden. Der Ausdruck $\text{sech}^2(E/2k_B T)$ führt zu einem effektiven Abschneiden¹² der Integration über E bei etwa $2k_B T$. Physikalisch resultiert dieses Abschneiden daraus, dass das System für Werte von E , die wesentlich größer sind als $2k_B T$, im tieferen Potential verbleibt. Übergänge finden nur für die „symmetrischeren“ Potentiale statt. Somit fällt der Vorfaktor $1/k_B T$ aus Gleichung (3.29) weg¹², und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\chi_r''(\nu) \simeq 2A f_0 \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} g(V) dV. \quad (3.36)$$

Hier ist die Relaxationszeit durch $\tau = \tau_0 \exp(V/k_B T)$ gegeben. Mit dieser Vereinfachung für die Sekanshyperbolikusfunktion und der Annahme einer flachen Vertei-

¹¹Im Rahmen des Standardtunnelmodells wird eine konstante Verteilung der Asymmetrieparameter Δ angenommen (s. Gl. (3.2)). Aufgrund der Abschätzungen und der Diskussion im Anschluss an Gleichung (3.2), S. 37, macht man nur einen kleinen Fehler, wenn man E mit Δ identifiziert.

¹²Unter Annahme thermisch aktivierter Prozesse lautet Gleichung (3.29) unter Einsetzen von (3.17)

$$\chi_r''(\nu) = \frac{A}{k_B T} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau_0 \text{sech}^3\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \exp\left(\frac{V}{k_B T}\right)}{1 + (2\pi\nu\tau_0)^2 \text{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \exp\left(\frac{2V}{k_B T}\right)} f(E) g(V) dE dV. \quad (3.35)$$

Mit der Abkürzung $x = \frac{E}{2k_B T}$ und $f(E) = f_0$ transformiert sich dies zu

$$\chi_r''(\nu) = 2A f_0 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau_0 \text{sech}^3(x) \exp\left(\frac{V}{k_B T}\right)}{1 + (2\pi\nu\tau_0)^2 \text{sech}^2(x) \exp\left(\frac{2V}{k_B T}\right)} g(V) dx dV.$$

Die Sekanshyperbolikusfunktion ist symmetrisch, hat als Maximum $y = 1$ und fällt stärker ab als eine Parabel [136]. Nähert man also die sech-Funktion durch ein effektives Abschneiden der Integration bei etwa 1 und setzt $\text{sech}(x) = 1$ für $x < 1$ und $\text{sech}(x) = 0$ sonst, erhält man für die Suszeptibilität den Ausdruck in Gleichung (3.36).

Bei numerischen Berechnungen (s. Kap. 4.3.4) ergeben sich nur im Bereich $2\pi\nu\tau_0 \simeq 1$ geringfügige Abweichungen zwischen den Lösungen der Gleichungen (3.29) und (3.36).

lung $f(E) = f_0$ vereinfachen sich die Ausdrücke für thermisch aktivierte Relaxationen also zu der Form, die man für symmetrische Doppelmulden erhält.

Wenn die Verteilung $f(E)$ nicht flach ist, führt dies zu einer Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Suszeptibilität.

Exponentielle Verteilung $g(V)$

Das Integral (3.36) kann man analytisch lösen, wenn man spezielle Formen der Verteilung $g(V)$ annimmt [3]. In der Literatur werden Gaußverteilungen [3,36,39] oder exponentielle Verteilungen [3] diskutiert. Betrachten wir die exponentielle Verteilungsfunktion

$$g(V) = \frac{1}{V_0} \exp\left(-\frac{V}{V_0}\right), \quad (3.37)$$

wobei V_0 eine Energie der Größenordnung $k_B T_g$ ist, da man erwartet, dass kaum Potentiale existieren, deren Barriere höher ist als die thermische Energie im Bereich der Glasübergangstemperatur. Einsetzen von (3.37) in (3.36) führt zur Lösung [3]

$$\chi_r''(\nu) \simeq \frac{\pi A f_0 k_B T}{V_0} (2\pi\nu\tau_0)^\alpha \int_{2\pi\nu\tau_0}^{\infty} \frac{x^{-\alpha} dx}{\sqrt{1+x^2} [1 + \sqrt{1+x^2}]}, \quad (3.38)$$

wobei $\alpha = k_B T/V_0$ und $x = 2\pi\nu\tau$.

Für kleine Frequenzen führt dies schließlich zu einem Potenzgesetzverhalten der Suszeptibilität [3]

$$\chi_r''(\nu) \simeq \pi A f_0 \alpha (2\pi\nu\tau_0)^\alpha \quad \text{für } \nu \ll (2\pi\tau_0)^{-1}. \quad (3.39)$$

Da τ_0 die Relaxationszeitenverteilung abschneidet, folgt aus (3.38) ein Debyeverhalten für höhere Frequenzen

$$\chi_r''(\nu) \simeq \frac{\pi A f_0 \alpha}{\alpha + 1} (2\pi\nu\tau_0)^{-1} \quad \text{für } \nu \gg (2\pi\tau_0)^{-1}. \quad (3.40)$$

Das Modell sagt über einen weiten Bereich ein Potenzgesetzverhalten des Relaxationsspektrums voraus, wobei der Exponent proportional zur Temperatur ist $\alpha = k_B T/V_0$. Außerdem unterscheiden sich die Voraussagen für die Lichtstreuung $\chi_r''(\nu)$, die innere Reibung Q^{-1} und den dielektrischen Verlust ϵ_r'' nur durch unterschiedliche Proportionalitätsfaktoren.

Barrierenverteilung durch Reskalierung der Daten

Es ist nicht unbedingt nötig, spezielle Annahmen über die Form der Verteilung $g(V)$ zu machen. Aus dem Integral (3.36) kann man die Verteilung $g(V)$ bestimmen, wenn man annimmt, dass diese Verteilung breit ist im Vergleich zu dem Debyeterm $\frac{2\pi\nu\tau}{1+(2\pi\nu\tau)^2}$ im Integral (3.36). Setzt man im Debyeterm thermisch aktivierte Prozesse

$\tau = \tau_0 \exp(V/k_B T)$ an, so bildet dieser für $\nu \ll (2\pi\tau_0)^{-1}$ eine schmale Funktion mit dem Maximum bei $V = -k_B T \ln(\nu/\nu_0)$ mit $\nu_0 = (2\pi\tau_0)^{-1}$. Für eine breite Verteilung $g(V)$ beschreibt das Integral also eine Faltung einer schmalen Funktion (Debyeterm) mit einer breiten. Damit kann man für die Integration $g(V)$ näherungsweise durch den Wert am Maximum des Debyeterms ersetzen und erhält [41] (s. a. Abschn. 3.5)

$$\chi_r''(\nu) \propto Q^{-1} = \frac{\pi\gamma^2 f_0}{Y} \cdot k_B T g(V) \quad \text{mit} \quad V = -k_B T \ln(\nu/\nu_0). \quad (3.41)$$

Wenn die Verteilung $g(V)$ festliegt, sagt Gleichung (3.41) damit sowohl die Frequenz- als auch die Temperaturabhängigkeit der thermisch aktivierten Relaxationen voraus.

Anmerkung: Obgleich Gleichung (3.41) der allgemeinere Ausdruck ist, kann man als Ansatz in diese Gleichung $g(V) = 1/V_0 \exp(-V/V_0)$ einsetzen. Damit erhält man für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und der inneren Reibung

$$\chi_r''(\nu) \propto Q^{-1} = \frac{aT}{V_0} \exp\left[\frac{k_B T}{V_0} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)\right], \quad (\nu \ll \nu_0), \quad (3.42)$$

wobei a die Vorfaktoren zusammenfasst. Um für die innere Reibung oder den dielektrischen Verlust einen Zusammenhang zwischen der Temperatur, bei der das Maximum (d. i. der 50 K-Peak) auftritt, und der Messfrequenz aufzustellen, betrachten wir die Ableitung dieser Gleichung nach der Temperatur:

$$\frac{d}{dT} Q^{-1} = \frac{a}{V_0} \exp\left[\frac{k_B T}{V_0} \ln\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)\right] \cdot \left[1 - \frac{k_B T}{V_0} \ln\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)\right]. \quad (3.43)$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich Null, so erhält man als Bedingung für das Maximum: $\nu = \nu_0 \exp(k_B T/V_0)$, also ein Arrheniusverhalten.

Die Amplitude der inneren Reibung ist damit am Maximum gegeben durch

$$Q_{\max}^{-1} = \frac{\pi\gamma^2 f_0 k_B}{Y V_0 e} \cdot T_{\max}. \quad (3.44)$$

Solch ein linearer Zusammenhang zwischen $Q_{\max}^{-1}$ und $T_{\max}$ wird experimentell auch beobachtet [4]. In Abbildung 1.3, Seite 6 ist dieser Zusammenhang durch die gestrichelte Linie aufgezeigt (s. a. im nächsten Abschn.).

Allgemeiner folgt für jede Verteilung $g(V) \propto \exp(-(V/V_0)^c)$ mit $c \geq 1$ ein Arrheniusverhalten der Temperaturabhängigkeit des Maximums. Dies gilt also insbesondere auch für eine Gaussfunktion, die um die Null zentriert ist.

Unter den Annahmen, dass Relaxationen thermisch aktiviert erfolgen und dass $g(V)$ temperaturunabhängig ist, kann man mit Gleichung (3.41) die Barrierenhöhenverteilung direkt aus den Suszeptibilitätsspektren erhalten, indem man die Achsen mit der Temperatur skaliert. Explizit multipliziert man die logarithmische Frequenzachse mit der Temperatur und teilt die Suszeptibilität bzw. die innere Reibung durch die Temperatur. Dies wird für die Lichtstreuendaten wie die Schallabsorptionsdaten aus der Literatur in der Diskussion im Abschnitt 4.3.1, S. 74 durchgeführt.

Dieses Modell, wie es von Anderson und Bömmel [38], Hunklinger [36, 39], Theodorakopoulos, Jäckle [58, 59] und Gilroy, Phillips [3] und anderen entwickelt wurde, versucht, das Tunnelmodell (vgl. Kapitel 3.1) mit physikalisch sinnvollen Annahmen zu höheren Temperaturen zu erweitern. In diesem Bereich sollten thermisch aktivierte Prozesse das Verhalten dominieren. In der speziellen Näherung einer flachen Verteilung von $f(E)$ ergibt die Integration über $f(E)$ eine Konstante, und das Modell berücksichtigt nur die Verteilung von Barrierenhöhen $g(V)$. Wie wir später sehen werden, könnte die Tatsache, dass nicht alle untersuchten Systeme dem einfachen Modell folgen, daraufhin deuten, dass für manche Substanzen die Verteilung $f(E)$ für den untersuchten Bereich nicht flach ist.

Zusammenfassung der verwendeten Annahmen und Näherungen

Folgende Annahmen sind in die Herleitung für das Modell thermisch aktivierter Relaxationen in Doppelmuldenpotentialen eingegangen:

- (i) Die Potentiale in Gläsern unterhalb von T_g zeigen als Aspekt der Unordnung einen Verlauf, der durch asymmetrische Doppelmuldenpotentiale beschrieben werden kann. Die Verteilung der Parameter $f(E)$ und $g(V)$ dieser ADWPs zeigt einen „glatten“ Verlauf; sie ist zeit- und temperaturunabhängig.
- (ii) Übergänge in diesen Potentialmulden erfolgen (bei Temperaturen $T \gtrsim 10$ K) als thermisch aktivierte Prozesse.
- (iii) Die Übergänge führen zu einer (lokalen) Änderung des Polarisierbarkeitstensors. Es wird angenommen, dass sich die lokalen Änderungen $(\Delta\alpha_j^{(i)})^2$ durch einen mittleren Wert $(\Delta\alpha)^2$ beschreiben lassen: die Verteilung der Unterschiede der Polarisierbarkeiten $\Delta\alpha$ ist unabhängig von E und V .
- (iv) In der Vereinfachung des Modells (Gl. (3.36)ff.) wird angenommen, dass die Verteilung $f(E)$ flach ist, d. h. $f(E) = f_0$. Damit vereinfachen sich die Doppelintegrale über E und V zu einem Einfachintegral.
- (v) Die Versuchszeit τ_0 ist für alle „Sites“ dieselbe, und die Verteilung der Relaxationszeiten stammt damit von der Verteilung der Barrierenhöhen V . Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Relaxationszeiten von V dominiert eine endliche Breite der Verteilung von V eine mögliche Verteilung von τ_0 .

Das Modell, dem diese Annahmen zugrunde liegen, wird im Rahmen dieser Arbeit als „ADWP-Modell“ bezeichnet. Aufgrund der Einfachheit des Modells kann man wohl nicht erwarten, dass für ein reales System alle Annahmen gut erfüllt sind. Die hier zusammengefassten Annahmen und Näherungen mögen bereits Aufschlüsse geben, wie man das Modell erweitern könnte, um Abweichungen vom vorhergesagten Verhalten zu erklären. Darüberhinaus sind natürlich auch die Erweiterungen des Tunnelmodells (s. Ende von Abschnitt 3.1) zu betrachten.

3.6.2 Schallabsorption von Quarzglas: thermisch aktivierte Übergänge

Bevor im nachfolgenden Kapitel die Lichtstreuerggebnisse gezeigt und diskutiert werden, stellt dieser Abschnitt kurz die experimentellen Befunde aus Schallabsorptionsmessungen vor, da die Lichtstreudaten auch mit Ergebnissen der inneren Reibung verglichen werden sollen. Eine gute Übersicht über Schallabsorptionsexperimente nicht nur an Quarzglas und eine Diskussion im Rahmen des Modells von Theodorakopoulos/Jäckle und Gillroy/Phillips [3, 58] findet sich in der Arbeit von Topp und Cahill [41]. Hier findet sich ein breiter Vergleich von „klassischen“ Gläsern, Polymeren und ungeordneten Kristallen; darüber hinaus werden die Ergebnisse mit Wärmeleitfähigkeitsmessungen verglichen. Die Tieftemperatureigenschaften, die durch Tunnelübergänge beschrieben werden, wurden bereits im Abschnitt 3.1.2 diskutiert.

Bei höheren Temperaturen ($T \gtrsim 5$ K) erklärt man das Verhalten – beispielsweise der inneren Reibung in Abbildung 1.3 auf Seite 6 – durch thermisch aktivierte Prozesse mit einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien [36, 38, 39]. Aus der Arrheniusauftragung der Messfrequenz gegen die Temperatur des Maximums des Verlusts erkennt man das typische Verhalten für thermisch aktivierte Prozesse, d. h. $\tau = \tau_0 \exp(V/k_B T)$. Abbildung 1.4 auf Seite 7 liefert für dielektrische und akustische Daten übereinstimmend die Versuchsfrequenz $\nu_0 = 30$ THz ($\tau_0 = 5 \times 10^{-15}$ s) und eine Barrierenhöhe von etwa $V = k_B \cdot 600$ K [36]. Abbildung 1.4 verdeutlicht, dass die beobachteten Prozesse für akustische und dielektrische Experimente dieselben sind. Es zeigt sich, dass die dielektrischen Daten eine bessere Übereinstimmung mit dem Arrheniusverhalten zeigen als die akustischen Daten.

Betrachtet man die Breite des Verlustmaximums genauer (s. Abb. 1.3), so stellt sich heraus, dass man die Breite des Maximums auf der Temperaturachse nicht mit einer einzelnen Aktivierungsenergie erklären kann. Nur eine breite Verteilung $g(V)$ von Barrierenhöhen kann die Breite des Maximums erklären [36, 38, 39].

Hunklinger konnte die innere Reibung Q^{-1} durch die Annahme einer gaußschen Verteilung $g(V) \propto \exp -[(\frac{V-V_m}{V_0})^2 + (\frac{C}{V})^2]$ beschreiben [39]. Die angepasste gaußsche Form der Verteilungsfunktion hat eine Breite von etwa $k_B \cdot 400$ K [36]. Tielbürger et al. [4] verwenden fünf Parameter, um die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung und der Variation der Schallgeschwindigkeit zu beschreiben. Der Temperaturbereich erstreckt sich hierbei von den tiefsten zugänglichen Temperaturen im Tunnelbereich bis zur Hochtemperaturflanke des 50 K-Peaks (10 mK $\lesssim T \lesssim 100$ K). Gilroy und Phillips [3] beschreiben ihre Daten mit einer exponentiellen Verteilung $g(V) = 1/V_0 \exp(-V/V_0)$ mit $V_0/k_B = 470$ K, wobei sie als kürzeste Relaxationszeit $\tau_0 = 10^{-13}$ s verwenden.

Im Rahmen des ADWP-Modells thermisch aktivierter Übergänge ist die Amplitude des Maximums mit der Messfrequenz verknüpft: $Q_{\max}^{-1} \propto T_{\max}$ (vgl. Gl. 3.44), wie es für die innere Reibung auch beobachtet wird [4]. Die gestrichelte Linie in Abbildung 1.3 entspricht $Q_{\max}^{-1} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot T_{\max}$. Die Daten folgen der Proportiona-

lität, wobei allerdings die Streuung der verschiedenen Daten etwa einen Faktor 2 (in der Amplitude bzw. der Temperatur) ausmacht. Dies wird deutlicher, wenn man die aus verschiedenen Datensätzen erhaltenen Werte von $Q_{\max}^{-1}$ gegen $T_{\max}$ aufträgt, wie Tielbürger et al. demonstrieren [4]. Die Streuung der Ergebnisse ist nicht weiter verwunderlich, weil sie mit ganz unterschiedlichen Verfahren an verschiedenen Proben gewonnen wurden.

Da Relaxationsprozesse nach Gleichung (3.33) auch zu einer Variation der Schallgeschwindigkeit $\Delta v/v$ führen, stellt die Messung der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit ein unabhängiges Verfahren dar, um τ_0 zu bestimmen. Tielbürger et al. [4] (1992) vergleichen $\Delta v/v$ aus verschiedenen Experimenten im Temperaturbereich $5\text{ K} < T < 25\text{ K}$ und erhalten damit $\tau_0 \simeq 10^{-13}\text{ s}$, in guter Übereinstimmung zur Arrheniusauftragung.

Obwohl man nicht davon ausgehen kann, dass alle oben ausgeführten Näherungen für ein reales System gut erfüllt sind, gestattet das Modell eine gute Beschreibung der experimentellen Befunde von Quarzglas.

Kapitel 4

Quasi-elastische Lichtstreuung von Quarzglas

Durch die Verfeinerung der experimentellen Methoden (Kapitel 2) ist es erstmals möglich, mittels Tandem-Fabry-Perot-Interferometer auch die wesentlich geringeren Signale im Glas bei niedrigen Frequenzen zu messen. Bisher beschränkte sich die Tandem-Fabry-Perot-Interferometrie auf die Untersuchung von Glasbildnern im Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Hier lag das Augenmerk auf der experimentellen Überprüfung der Modenkopplungstheorie und konzentrierte sich auf das Verhalten um die kritische Temperatur T_c . Im Rahmen dieser Arbeit gelingt es erstmals, Relaxationsprozesse weit unterhalb von T_g über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich systematisch zu untersuchen.

Relaxationen in Quarzglas weisen eine so geringe Amplitude auf, dass sie bisher mit kaum einer experimentellen Methode über einen größeren Bereich spektral aufgelöst gemessen wurden. Die einzige Ausnahme stellen niederfrequente heterodyne Lichtstremessungen dar, die die große Streulänge von Glasfasern (~ 100 m) ausnutzen, um die niedrigen Signale aufzulösen [137, 138]. Wie in Abschnitt 4.3.3 diskutiert wird, weisen diese Messungen jedoch eine im Vergleich zu allen anderen Methoden abweichende Temperaturabhängigkeit des Signals auf, weshalb die Ergebnisse wohl in der Literatur verhältnismäßig wenig diskutiert werden. Das Lichtstreusignal von Quarzglas (die Bayreuther Ergebnisse entstanden an „Bulk“-Material) unterhalb von Raumtemperatur ist im Niederfrequenzbereich um Größenordnungen niedriger als das von anderen Systemen, die bisher mit der Tandem-Fabry-Perot-Spektroskopie aufgenommen wurden¹. Daher müssen einerseits die Spektren über lange Zeiten ak-

¹In der Tat ist auch das Signal von Luft (Rotationsübergänge) in unserem Messbereich um mehrere Größenordnungen höher. Es ist bereits mit bloßem Auge zu erkennen, dass die Gesamtamplitude des gestreuten Lichts in Luft deutlich höher ist als in Quarzglas. Diese Beiträge zum Signal (in Form scharfer Linien) werden vermieden, da sich die Probe während der Messung in der He-Atmosphäre des Kryostaten befindet.

Das geringe Lichtstreusignal von Quarzglas trägt natürlich zu den guten optischen Eigenschaften dieses Materials bei.

kumuliert werden, während der Laser und Spektrometer stabil laufen müssen; andererseits ist es schwierig, auf die geringen Signale zu justieren. Außerdem hat sich im experimentellen Teil gezeigt, dass gerade bei geringen quasi-elastischen Signalen besondere Vorsicht angebracht ist, um Artefakte durch Beiträge höherer Transmissionsordnungen des Tandem-FPI zu vermeiden.

Obwohl die Messungen an CKN, Toluol, Boroxid und einigen Polymeren (s. Kapitel 5 sowie Ref. [27,30,69,77,78,80,139]) nach Inbetriebnahme des Bayreuther Tandem-FPIs früher möglich waren als die für die wesentlich geringeren Intensitäten von Quarzglas, beginnen wir die Diskussion mit letzterem, weil für dieses System die meisten Messungen mit anderen Methoden existieren (s. Abschn. 3.1.2 und 3.6.2). Anhand dieses paradigmatischen Glasbildners werden die Lichtstreuergebnisse vorgestellt und im Zusammenhang mit weiteren verfügbaren experimentellen Befunden und theoretischen Modellen diskutiert (s. Kapitel 3). Daran schließen sich die weiteren Ergebnisse an, die an den bereits eingeführten Beschreibungen diskutiert werden.

4.1 Ergebnisse

Depolarisierte Lichtstremessungen an Quarzglas wurden in zwei unabhängigen Messreihen an einer Probe Quarzglas (Heralux, Heraeus, 130 ppm OH⁻-Gruppen, aus geschmolzenen Quarzkristallen hergestellt) und einer Probe synthetischen Quarzglas (Suprasil 300, Heraeus, <1 ppm OH⁻-Gruppen) durchgeführt. Die Messungen an Heralux erfolgten in der Fast-Rückstreugeometrie (wie Abb. 2.1), die an Suprasil 300 in exakter Rückstreuung (s. Abb. 2.2).

Im Frequenzbereich um 30 GHz wird das polarisierte Lichtstreupektrum von der intensiven Brillouinlinie dominiert. Da wir uns nicht für diese Phononenbeiträge interessieren, sondern für den quasi-elastischen Untergrund, wurde die depolarisierte Geometrie gewählt, bei der die Beiträge der Phononen unterdrückt sind. Aus den Messungen von Winterling [42] ist bekannt, dass sich die Signale von polarisierter und depolarisierter Lichtstreuung im Frequenzbereich oberhalb von etwa 120 GHz um etwa einen Faktor 3 unterscheiden. Die spektrale Form der Spektren ist jedoch bis etwa 3500 GHz für beide Streugeometrien dieselbe.

4.1.1 Messungen in der 180°-Rückstreugeometrie

Für die Justage und den Erhalt der Ausrichtung über längere Zeiten hat es sich bewährt, Messungen in exakter Rückstreugeometrie (180°-Rückstreuung) durchzuführen (Abbildung 2.2). Dies gilt vor allem für Messungen bei geringen Signalamplituden und in Situationen, in denen eine gute Unterdrückung der polarisierten Beiträge erforderlich ist – wie im Fall von Quarzglas. Die Suprasilmessungen wurden mit

den freien Spektralbereichen (FSR) 150 GHz und 1000 GHz über zwei FSR auf beiden Seiten der elastischen Linie aufgenommen. Die experimentell bestimmte Finesse bei diesen Messungen ist besser als 120 und typischerweise besser als 140. Zur Unterdrückung der höheren Ordnungen (s. Abschnitt 2.2.4) wurde das Prisma in Verbindung mit Interferenzfiltern einer spektralen Breite von $10 \text{ nm} \cong 11 \text{ THz}$ (FSR 1000 GHz) bzw. 1150 GHz verwendet. Der Kontrast des Spektrometers wird mit einer Metallstange im Fokus der Probenlinse bestimmt und ist für alle Frequenzen besser als 10^9 .

Aufgrund der niedrigen Signalamplitude ist es nötig, die Spektren über lange Zeiten zu akkumulieren. Typischerweise beträgt die Akkumulationszeit pro Spektrum 10–20 Stunden. Für die gleiche Zeitdauer wird in einer Messung ohne Probe das Untergrundsignal aus dem Dunkelrauschen des Detektors und möglichen Beiträgen durch die Kryostatenfenster oder weiterer optische Komponenten bestimmt. Außerdem wird vor und nach jeder Aufnahme eines Spektrums die Transmission des Spektrometers bestimmt. Während der Messreihe wird der tatsächliche Kontrast des Spektrometers wiederholt experimentell überprüft. Insgesamt wurden zur Erstellung von Abbildung 4.2 etwa 250 Spektren verwendet; die gesamte Akkumulationszeit dieser Spektren liegt im Bereich von Monaten. Da es aufgrund der niedrigen Signalamplituden nicht möglich ist, auf die Probe nachzujustieren, stellt eine derartige Messreihe extreme Anforderungen an die Justage der gesamten Apparatur sowie an die Langzeitstabilität der Justierung. Die Qualität der Justage und des Aufbaus bestätigt sich darin, dass die absolute Amplitude des Mess-Signals – die von der Justage des Spektrometers, des Lasers und des äußeren Aufbaus abhängt – über den gesamten Zeitraum hinweg bis auf Abweichungen von etwa 25 % konstant bleibt.

Bei den Messungen wird besondere Sorgfalt darauf verwendet, Beiträge von den Kryostatenfenstern und vom Polarisatorprisma zu vermeiden. Daher werden für alle Temperaturen und freien Spektralbereiche Spektren mit und ohne Probe aufgenommen. Abgesehen von der Dunkelzählrate von etwa 2,5 Ereignissen pro Sekunde beträgt der Untergrund für alle Spektren etwa 10 % des Signals und lässt sich damit im Wesentlichen auf einen Beitrag von den Kaltfenstern des Kryostaten zurückführen. Diese Fenster sind recht nahe am Fokus des Lasers, haben praktisch dieselbe Temperatur wie die Probe und sind aus demselben Material wie die Probe. Bei den tiefsten Temperaturen ist der Untergrund insbesondere auf der Anti-Stokesseite etwas höher; es ist also auch ein geringer Beitrag von den Warmfenstern enthalten. Abbildung 4.1 zeigt das Messsignal, den Untergrund und das tatsächliche Spektrum (Mitte) für die Temperatur 200 K und den kleineren FSR = 150 GHz. Die beiden scharfen Linien im Bereich von 150 GHz stammen von den Transmissionsgeistern des Tandem-FPI. Es wurde weder beim Signal noch beim Untergrund die Dunkelzählrate des Detektors (etwa 2,5 Hz) berücksichtigt. Das eigentliche Untergrundsignal ist mit Ausnahme der Brillouinlinien und der Geister kaum höher als das Dunkelrauschen.

Der auffallendste Bereich des Untergrundes besteht aus der Brillouinlinie bei 46 GHz, die wohl auf einen Beitrag des Polarisatorkristalls zurückzuführen ist. Die Intensi-

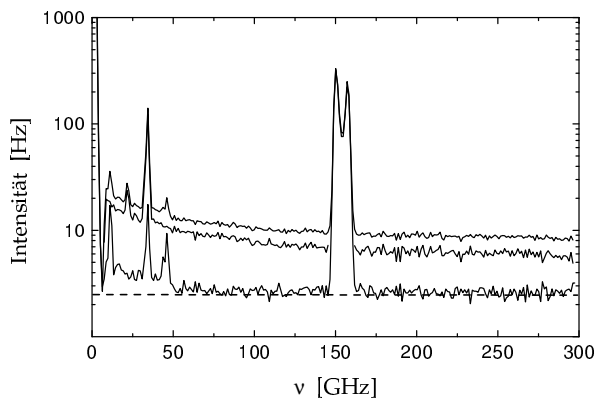


Abbildung 4.1: Das Untergrundsignal bei den 180° -Rückstreuungen von Quarzglas ($T = 200$ K, FSR = 150 GHz). Von oben nach unten: Messsignal der Probe, tatsächliches Signal der Quarzglasprobe, Untergrundmessung nach Entfernen der Probe. Die gestrichelte Linie markiert die Dunkelzählrate des Detektors.

tät dieser Linie beträgt ein Vielfaches des Untergrundsignals in diesem Bereich; die Tatsache, dass der Beitrag dieser Linie bei allen Temperaturen nach Subtraktion des Untergrundes aus dem Spektrum verschwindet, zeigt die Zuverlässigkeit des Verfahrens der Untergrundkorrektur.

Wie weiter unten (Abschnitt 4.1.3) beschrieben, wurden auch Messungen an Heraflux durchgeführt. Hier wurde eine Fast-Rückstreugeometrie verwendet, bei der die Beiträge von den Fenstern etc. vermieden werden. Wie wir sehen werden, stimmen diese Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Ergebnissen an Suprasil 300 überein.

Um mögliche Beiträge durch die Transmission höherer Ordnungen des TFPI oder durch die elastische Linie auszuschließen, wurden für beide FSR Spektren bei einer tiefen Temperatur, $T = 6$ K, aufgenommen. Bei dieser Temperatur sollte der Anti-Stokes-Beitrag des Spektrums für den FSR 1000 GHz fast Null sein, da für diese Temperatur entweder der Bosefaktor oder das Signal selbst sehr niedrig ist. In der Tat zeigt die Anti-Stokes-Seite der Spektren innerhalb der (statistischen) Genauigkeit von etwa 0,1 Hz kein Signal. Das Untergrundsignal (Summe aus Dunkelzählrate und Hintergrundsignal der Fenster etc.) beträgt bei dieser Messung frequenzabhängig etwa 3,1 bis 3,8 Hz. Beiträge von höheren Ordnungen sind insbesondere für den kleinen FSR auszuschließen, weil hier für tiefe Temperaturen das Signal bei Vielfachen von 20 des FSR wesentlich höher ist als im interessierenden Bereich: das Signal nimmt mit höherer Frequenz zu – insbesondere bei tiefen Temperaturen, bei denen der Relaxationsbeitrag klein ist (s. Abb. 4.2). Für das 6 K-Spektrum beträgt die Summe aus Signal und möglichen Beiträgen höherer Ordnungen 0,4 Hz, wobei hier aufgrund des niedrigeren Signals die statistische Genauigkeit geringer ist als für den größeren FSR². Da der Schwingungsbeitrag bei höheren Frequenzen (im Bereich des Bosonpeaks) langsamer mit der Temperatur zunimmt als das niederfrequente Signal im Bereich der Relaxationen, ist damit klar, dass zusätzliche Beiträge von höheren Ordnungen

²Das Spektrum zeigt einen geringen Anstieg des Signals bei kleinen Frequenzen, was darauf hindeutet, dass das verbleibende Signal von auch in diesem Bereich nicht zu vernachlässigenden Relaxationsbeiträgen stammt. Anhand von Abbildung 4.2 erwartet man das Minimum der Intensität im Bereich von wenigen hundert GHz.

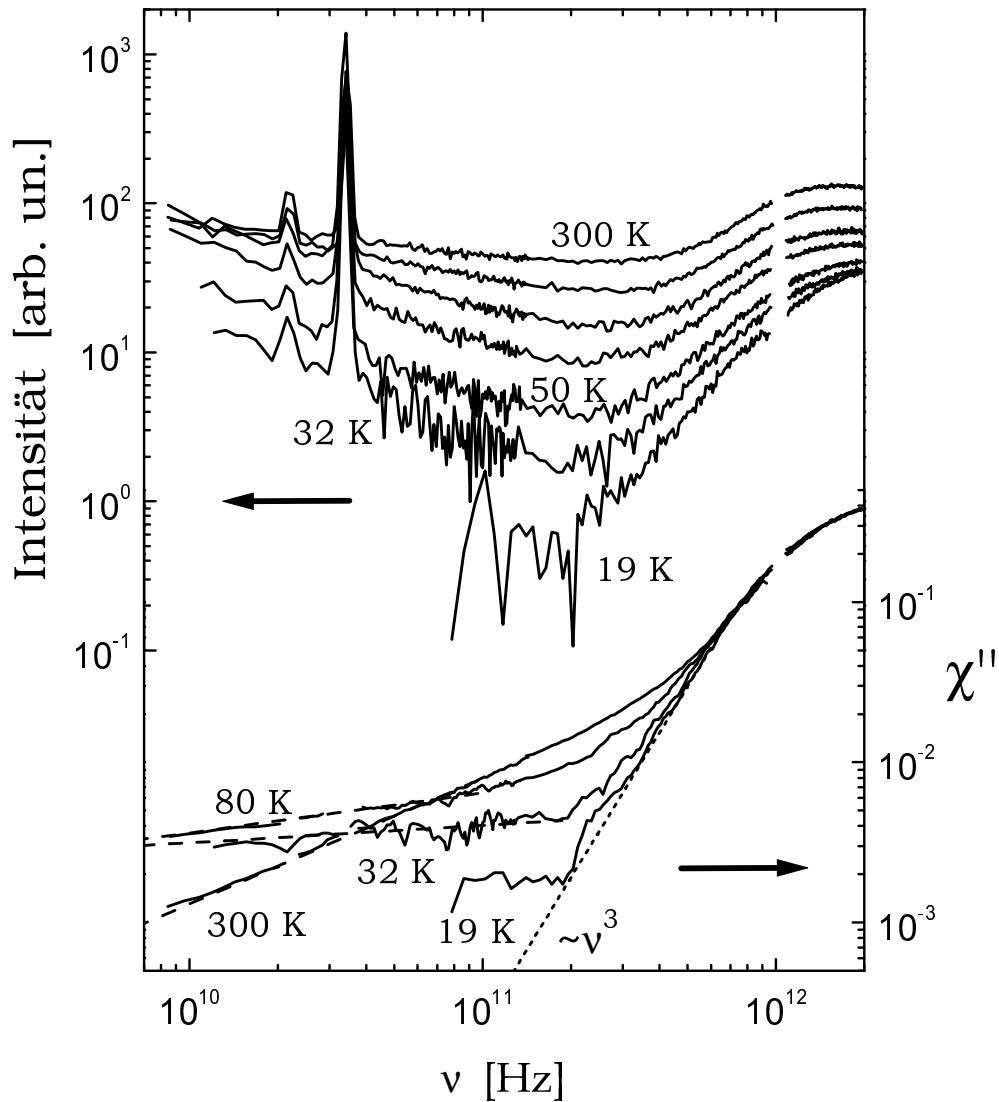


Abbildung 4.2: Lichtstreuungsspektren von Quarzglas (Suprasil 300): Intensitätsspektren für die Temperaturen 300 K, 200 K, 125 K, 80 K, 50 K, 32 K und 19 K (von oben nach unten, linke Skala: für den FSR 1000 GHz bezeichnet die Intensität in etwa die Zählrate in Hz, für den kleineren FSR ist sie etwa einen Faktor fünf geringer) und Suszeptibilitätsspektren $\chi''(\nu)$ für die Temperaturen 300 K, 80 K, 32 K und 19 K (unten, rechte Skala, Glättung über 5 Punkte). Die gestrichelten Linien resultieren aus einer Potenzgesetzanpassung an die Daten im Niederfrequenzbereich. Für die niedrigste Temperatur lässt sich das Spektrum im steilsten Bereich gut durch ein ν^3 -Gesetz beschreiben.

das Signal nicht verfälschen.

Der obere Teil von Abbildung 4.2 zeigt die Intensität der depolarisierten Rückstreuungsspektren von Quarzglas. Bei den höchsten Frequenzen findet sich der Bosonpeak. Das Signal geht durch ein Minimum und zeigt bei niederen Frequenzen einen Zentralpeak. Bei den Frequenzen 33 GHz und 20 GHz finden sich zwei schmale Linien, die von den longitudinalen und transversalen Brillouinlinien stammen. Sie resultieren aus der nicht perfekten Depolarisation des Lichts bzw. aus der endlichen Apertur.

Mit Ausnahme dieser Brillouinlinien zeigt der Zentralpeak ein Potenzgesetzverhalten, wobei sich die Form des Spektrums mit der Temperatur deutlich ändert.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren aufgrund des Bosefaktors $n(\nu, T)$ wird durch die Umrechnung in die Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ berücksichtigt (vgl. Gl. (3.7) in Abschn. 3.2):

$$\chi''(\nu) = \frac{I(\nu)}{n(\nu) + 1} \quad \text{für die Stokes-Seite mit} \quad n(\nu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (4.1)$$

Für die Anti-Stokes-Seite gilt entsprechend: $\chi''(\nu) = I(\nu)/n(\nu)$. Um die Streuung der Daten zu reduzieren wurden die Suszeptibilitätsspektren über 5 Punkte mit benachbarter Mittelung („adjacent averaging“) geglättet. Da bereits aus der Literatur bekannt ist, dass das Lichtstreusignal für Frequenzen größer als etwa 600 GHz mit dem Bosefaktor skaliert [42, 55–57, 140], wurden die Daten in diesem Bereich aufeinander skaliert. Wie bereits erwähnt, konnte aufgrund der niedrigen Signalintensität während der gesamten Messreihe nicht nachjustiert werden; die maximalen Abweichungen der Intensitäten, die sich aus geringen Änderungen der Justage für die verschiedenen Temperaturen ergeben, betragen etwa 25 %.

Die Gegenwart von zwei verschiedenen Beiträgen zum niederfrequenten Lichtstreuungsspektrum zeigt sich anhand ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit (vgl. auch Winterling, 1975 [42]): Die Schwingungsbeiträge, die bei hohen Frequenzen dominieren, skalieren mit dem Bosefaktor, d. h. die Suszeptibilität ist temperaturunabhängig; das Relaxationsspektrum, das bei niedrigen Frequenzen dominiert, ändert sich hingegen qualitativ und quantitativ mit der Temperatur. Wie durch die Überschneidung der Spektren bei verschiedenen Temperaturen deutlich wird, ist dies nicht einfach auf ein Anwachsen des Signals durch anharmonische Beiträge zurückzuführen, wie man es für Streuprozesse höherer Ordnung erwarten würde. Dies bestätigt die Interpretation von Winterling, dass das Lichtstreuungsspektrum bei niedrigen Frequenzen durch Relaxationsprozesse bestimmt ist.

In einer jüngsten Arbeit von Fontana et al. (1999) [140], wird mittels Raman- und Neutronenstreuung gezeigt, dass die Amplitude des Bosonpeaks³ zwischen 50 K und 1100 K um etwa 30 % abnimmt. Für den uns hauptsächlich interessierenden Bereich unterhalb von 200 K ist die Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ im Rahmen unserer Genauigkeit im Bereich des Bosonpeaks temperaturunabhängig.

Für alle Temperaturen zeigt der Niederfrequenzflügel der Spektren ein Potenzgesetzverhalten, wobei der Exponent mit der Temperatur zunimmt⁴. Für alle Temperaturen oberhalb von 32 K erstreckt sich das Potenzgesetzverhalten über mehr als eine Größenordnung in der Frequenz. Die Temperaturabhängigkeit des Exponenten $\alpha(T)$ des Niederfrequenzflügels der Suszeptibilität ist in Abbildung 4.3 gezeigt: unterhalb von

³Ramanstreuung: $I(\nu)/[(n+1)\nu]$, Neutronenstreuung: $g(\nu)/\nu^2$.

⁴Es wurde überprüft, dass die Glättung der Daten keinen Einfluss auf die Werte der Exponenten hat.

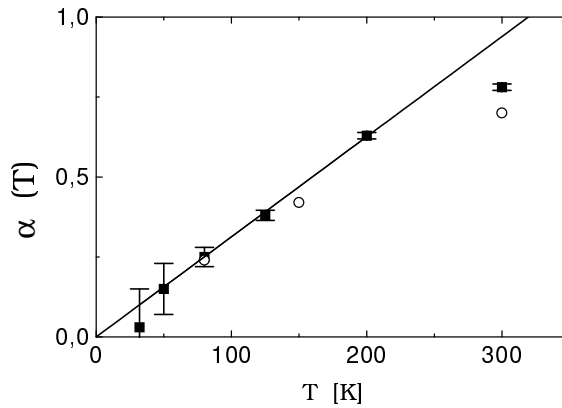


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des Exponenten $\alpha(T)$ des Niederfrequenzflügels der LS-Suszeptibilität von Quarzglas (Suprasil: volle Quadrate mit Fehlerbalken, Heralux: offene Kreise). Die Linie ist eine Anpassung mit $\alpha = T/319 \text{ K}$ an die Suprasildaten unterhalb von 200 K.

200 K ist α proportional zur Temperatur mit $\alpha = T/319 \text{ K}$; bei 300 K ist der Wert etwas geringer als nach der Proportionalität erwartet.

Dieses Ergebnis ist für Temperaturen unterhalb von 200 K in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen des Modells für thermisch aktivierte Übergänge in ADWPs mit einer exponentiellen Verteilung von Barrierenhöhen $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$ mit $V_0/k_B = 319 \text{ K}$ (vgl. Gl. (3.38)). Die ausführlichere Diskussion der Ergebnisse findet sich in Abschnitt 4.2.

4.1.2 Messungen bei hohen Temperaturen

Die Hochtemperaturmessungen im Bereich von Raumtemperatur bis 1600 K wurden mit einem Platinofen in 180°-Rückstreugeometrie durchgeführt. Die Messungen werden durch das geringe Heizvolumen des Ofens und die damit geringen Probenabmessungen erschwert. Die Proben bestehen aus Suprasil 300 und sind etwa 3 mm lang. Die Fläche der Stirnseiten ist kleiner als 1 mm^2 und weist eine schlechte Oberflächenqualität auf, was zu einem hohen elastischen Beitrag zum Streusignal führt. Diese Faktoren limitieren die Messungen auf den Frequenzbereich von etwa 50 GHz bis 2 THz. Die Messungen erfolgten mit einem FSR von 500 GHz über 4 FSR beidseits der Laserfrequenz.

Bei hohen Temperaturen trägt auch die plancksche Strahlung der Probe zum Signal bei. Daher wurden bei Messungen im Ofen auch Spektren aufgenommen, ohne die Probe durch den Laser zu beleuchten. Der somit erhaltene Beitrag der Hintergrundstrahlung ist von den Spektren abgezogen.

Die ungenügende Abdichtung des Probenraums führte trotz Spülens mit Argon-schutzgas dazu, dass für einige Temperaturen ein Beitrag von Rotationsübergängen der Luft nicht zu verhindern war. Diese scharfen Linien wurden aus den Spektren entfernt.

Da zwar bekannt ist, dass sich die Amplitude des Schwingungsbeitrags im Frequenzbereich des Bosonpeaks in dem uns zugänglichen Temperaturbereich mit steigender Temperatur abnimmt (Fontana et al., 1999 [140]), in der zitierten Arbeit jedoch nicht

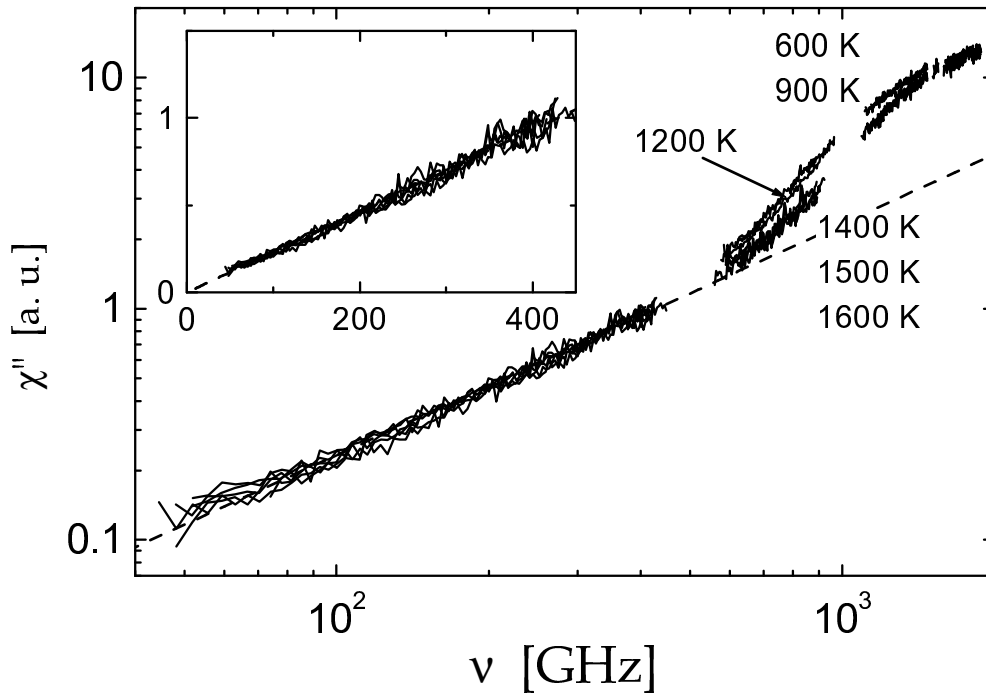


Abbildung 4.4: Hochtemperaturmessungen von Quarzglas (Suprasil 300) für die Temperaturen 600 K, 900 K, 1200 K, 1400 K, 1500 K und 1600 K. Der Bosonpeak verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen. Der Niederfrequenzflügel zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Temperaturen eine Proportionalität zur Frequenz: $\chi''(\nu) \propto \nu$ (gestrichelte Linie). Der Einschub zeigt das Niederfrequenzverhalten im linearen Maßstab.

angegeben ist, wie die Spektren normalisiert wurden, ist eine Skalierung der Datensätze für die verschiedenen Temperaturen nicht möglich. Da wir uns im Folgenden vor allem für die spektrale Form des Relaxationsanteils interessieren, spielen diese Einschränkungen nur eine geringe Rolle.

Abbildung 4.4 zeigt die Hochtemperaturmessungen für Suprasil 300. Das Spektrum für 300 K ist nicht gezeigt; es unterscheidet sich nicht von den Messungen im Kryostat. Der Schwingungsbeitrag im Bereich des Bosonpeaks verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen; dabei signifikant zwischen 300 K und 600 K und vor allem zwischen 1200 K und 1400 K. Oberhalb von 1400 K findet sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit der Form der Spektren.

Unterhalb von etwa 500 GHz zeigen die Spektren ein Potenzgesetzverhalten mit einem Exponenten $0,97 \leq \alpha \leq 1$, der im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von 1 zu unterscheiden ist. Dies wird im Einschub von Abbildung 4.4 verdeutlicht, der den Niederfrequenzbereich der Spektren im linearen Maßstab zeigt. Es sei bemerkt, dass der Exponent für Relaxationsprozesse nicht größer als Eins werden kann: ein Zentralpeak charakterisiert sich dadurch, dass die Intensität mit steigender Frequenz abnimmt oder zumindest konstant bleibt. Für die Suszeptibilität heißt dies gerade, dass der Exponent kleiner oder gleich Eins sein muss.

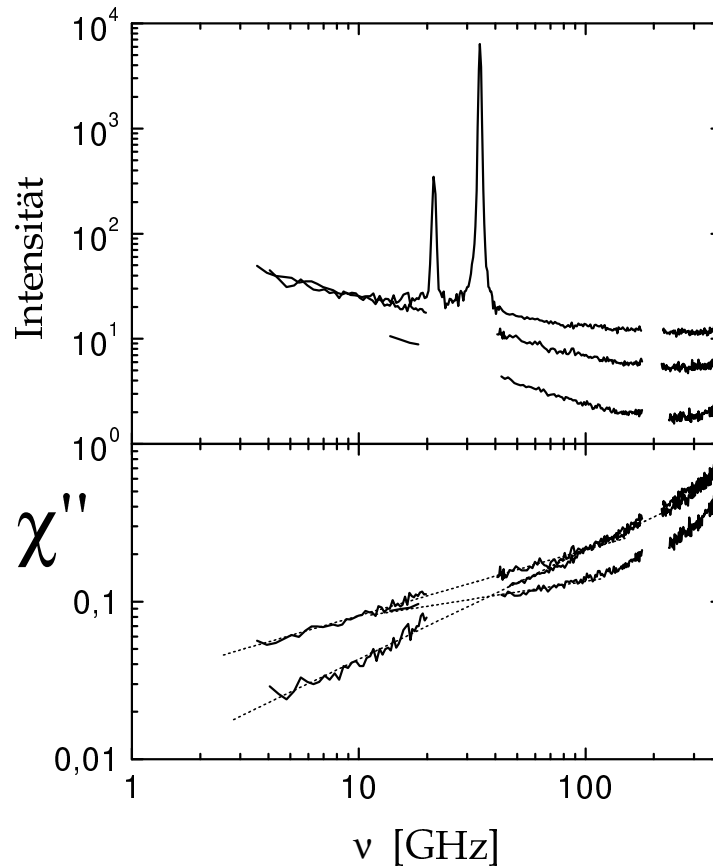


Abbildung 4.5: Lichtstreuenspektren von Quarzglas (Heralux) aus der Fast-Rückstreu-geometrie: Intensitätsspektren für die Temperaturen 300 K, 150 K und 80 K (von oben nach unten) und Suszeptibilitätsspektren $\chi''(\nu)$ für dieselben Temperaturen. Die Datensätze sind nicht skaliert, da keine höherfrequenten Daten existieren, für die die Schwingungsbeiträge dominieren. Die scharfen Linien, die aus der unvollständigen Unterdrückung der longitudinalen und transversalen Brillouinlinien resultieren, wurden aus einem Teil der Spektren entfernt. Die gepunkteten Linien zeigen die Potenzgesetzanpassungen an die Daten, deren Exponenten in Abbildung 4.3 gezeigt sind.

Insgesamt nimmt der Exponent α des Niederfrequenzflügels unterhalb von 200 K linear mit der Temperatur zu: $\alpha = T/319 \text{ K}$; oberhalb von 600 K ist er konstant Eins; bei Raumtemperatur findet sich der Übergang zu dieser „Sättigung“.

Interessanterweise ist die Temperaturabhängigkeit für die Amplitude der Relaxationen dieselbe wie für den Bosonpeak bei etwa 2 THz.

4.1.3 Fast-Rückstreumessungen

Es wurden Messungen an einer weiteren Quarzglasprobe durchgeführt, um zu sehen inwiefern sich verschiedene Proben unterscheiden. Heralux wird durch Schmelzen von Quarzkristallen gewonnen und weist mit 130–180 ppm einen deutlich höheren Anteil an OH^- -Ionengehalt auf.

Die Messungen an Heralux wurden in der Fast-Rückstreugeometrie – ähnlich wie für die q -Abhängigkeit (vgl. Abb. 2.1) – aufgenommen. Der Vorteil dieser Anordnung ist die Vermeidung von Beiträgen der Fenster etc., der durch eine erschwerte Justage und ein niedrigeres Signal erkauft wird. In der 180° -Rückstreuung wie im vorhergehenden Abschnitt entfällt mit dem Spiegel zur Rückstreuung die Justage der Fokusse für das einfallende und gestreute Licht; einfallendes und gestreutes Licht haben automatisch denselben Fokus. Dies optimiert das Streuvolumen, vereinfacht die Justage auf die geringen Signale und hilft, die Justage auch über längere Zeit stabil zu halten. Dennoch wurden – als Kreuztest – die aufwendigeren Messungen in der Fast-rückstreugeometrie an der Heralux-Probe durchgeführt. Hier waren die Akkumulationszeiten länger als bei den anderen Messungen und betrugen bis zu über 40 Stunden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Der Messbereich für diese Daten umfasst keine Frequenzen oberhalb von 400 GHz, und daher kann keine Skalierung der Intensitäten vorgenommen werden. Die Daten erstrecken sich zu etwas niedrigeren Frequenzen als die Suprasilmessungen. Innerhalb des Fehlers zeigen die Heralux-Daten dasselbe Verhalten wie die Suprasil-Messungen; insbesondere findet sich dieselbe Temperaturabhängigkeit der Exponenten des Niederfrequenzflügels (vgl. Abb. 4.3). Diese Übereinstimmung der Daten zeigt außerdem, dass die bei den Messungen in totaler Rückstreuung erfolgte Untergrundkorrektur zu den richtigen Ergebnissen führt und dass Beiträge der Kryostatenfenster und des Polarisators die Ergebnisse nicht verfälschen.

4.1.4 Zusammenfassung der experimentellen Befunde

Experimentelle Befunde für das Lichtstreuungsspektrum von Quarzglas:

- (i) Das hochfrequente Ramanspektrum von Quarzglas zeigt einen stark polarisierten Charakter [42]; für den Frequenzbereich unterhalb von etwa 3600 GHz (120 cm^{-1}) fand Winterling hingegen, dass die spektrale Form des Ramanspektrums unabhängig von der Polarisation ist. Das Depolarisationsverhältnis $I_{\text{VH}}/I_{\text{VV}}$ hat im Frequenzbereich oberhalb von etwa 200 GHz den Wert $0,30 \pm 0,03$ [42]. Im Bereich des Bosonpeaks wird angenommen, dass das Signal von hochfrequenten Schallwellen stammt, wobei der Streumechanismus durch die strukturelle Unordnung induziert ist ([2,42,59] und Referenzen darin). Für Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur skaliert das Lichtstreuungssignal damit mit dem Bosefaktor ($\nu \gtrsim 600 \text{ GHz}$) [42]. Bei höheren Temperaturen nimmt die Amplitude des Bosonpeaks ab und die Position des Bosonpeaks verschiebt sich zu höheren Frequenzen (Abb. 4.4; Fontana et al., 1999 [140]).
- (ii) Bei niedrigeren Frequenzen zeigt die Intensität ein Minimum; um die elastische Linie findet sich ein Zentralpeak. In diesem Niederfrequenzbereich wird das Spektrum von nicht-harmonischen Beiträgen dominiert. Die hier vorgestellten

Daten zeigen – über den bisher zugänglichen Bereich (Winterling, 1975 [42]) hinaus – klar, dass diese Beiträge zumindest nicht ausschließlich auf anharmonische Schwingungen zurückzuführen sind: die Suszeptibilitätsspektren verschiedener Temperaturen schneiden sich. Dies bestätigt die Interpretation von Winterling, der das zusätzliche Signal Relaxationsbeiträgen zuschreibt.

- (iii) Der Niederfrequenzflügel der Spektren $\chi''(\nu)$, d. h. des Relaxationsbeitrags der Suszeptibilität, zeigt ein Potenzgesetzverhalten mit einem Exponenten $\alpha \leq 1$. Für Temperaturen kleiner 200 K ist der Exponent des Potenzgesetzverhaltens proportional zur Temperatur: $\alpha = T/319 \text{ K}$; bei höheren Temperaturen wird er temperaturunabhängig $\alpha = 1$. Das Gewicht der Relaxationsbeiträge verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen: bei niedrigen Frequenzen nimmt die Amplitude ab, bei höheren nimmt sie zu.

4.2 Diskussion der Ergebnisse

4.2.1 Allgemeine Beiträge zum quasi-elastischen Lichtstreusignal

Nach Vorstellung der experimentellen Ergebnisse in den vorangegangenen Abschnitten stellt sich die Frage, wie sich das niederfrequente Lichtstreusignal – und insbesondere das Potenzgesetzverhalten bei niedrigsten Frequenzen – erklären lässt. Man sollte diese Beiträge nicht sofort dem amorphen Charakter der untersuchten Proben zuschreiben, sondern zunächst überprüfen, ob nicht allgemeinere Beiträge – die beispielsweise auch in Kristallen, Flüssigkeiten oder Gasen auftreten – die beobachteten Spektren erklären können. Hierzu zählen insbesondere die Wärmeleitfähigkeit, Ionenleitung und Zwei- bzw. Mehrphononenprozesse.

Da die Wärmeleitfähigkeit κ von Gläsern unterhalb von T_g gering ist, sollte sie zu einer verhältnismäßig schmalen elastischen Linie führen. Schätzen wir die nach dem Temperaturleitvermögen D_T erwartete Linienbreite ab: Die Breite der Rayleighlinie ergibt sich zu $\Delta\Gamma/2\pi = D_T q^2 = \frac{\kappa}{\rho c} q^2$ mit der thermischen Leitfähigkeit κ , der Dichte ρ und der spezifischen Wärme c ([141], S. 453). Mit den Parametern für Quarzglas bei Raumtemperatur ($\kappa = 0,0138 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [142], $c = 0,71 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [143], $\rho = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$) ergibt die Abschätzung für unseren Streuvektor von $3,6 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ (Rückstreuung) $\Delta\Gamma \simeq 180 \text{ MHz}$. Da sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die spezifische Wärme bei Temperaturen oberhalb von wenigen Grad Kelvin durch Phononen mit Frequenzen im Bereich des Bosonpeaks bestimmt werden (vgl. z. B. [87]), erwartet man für den elastischen Beitrag aus den thermischen Eigenschaften (Rayleigh-Peak) die spektrale Form einer Lorentzlinie [129, 141]. Durch die konventionelle Rayleighlinie lassen sich damit weder die Breite der quasi-elastischen Beiträge aus Abbildung 4.2 noch deren spektraler Verlauf erklären.

Die ionische Leitfähigkeit von Quarzglas ist bei und unterhalb von Raumtemperatur verschwindend gering und kann den beobachteten Zentralpeak ebenfalls nicht erklären. Bei 20°C beträgt der spezifische elektrische Widerstand von Quarzglas (Suprasil 300) $10^{16} \Omega\text{m}$ [107].

Für Zwei- oder Mehrphononenprozesse erwartet man eine Temperaturabhängigkeit $\propto T^2$ (genauer $I \propto n(\nu) [n(\nu) + 1]$ [59]) oder stärker. Das heißt, die Suszeptibilität sollte bei fester Frequenz zumindest linear mit der Temperatur zunehmen. Der Befund, dass sich die Spektren verschiedener Temperaturen schneiden und die Suszeptibilität bei niedrigen Frequenzen mit zunehmender Temperatur abnimmt, lässt sich nicht durch Zwei- oder Mehrphononenprozesse erklären (vgl. Abb. 4.2).

Es ist daher angebracht die Ursache für die Signale im quasi-elastischen Bereich in Beiträgen zu suchen, die von der ungeordneten Struktur der Gläser stammen. Es liegt nahe, die für Gläser charakteristischen Relaxationsprozesse – die, wie wir gesehen haben, auch weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g experimentell bestimmbar sind – für das Auftreten des Zentralpeaks verantwortlich zu machen.

In den folgenden beiden Unterabschnitten wird versucht, aus der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Schwingungs- und Relaxationsbeiträge zusätzliche Information zu gewinnen. Durch einen Vergleich der Ergebnisse der Lichtstreuung und der inneren Reibung kann versucht werden, die Resultate der verschiedenen Methoden konsistent zu erklären.

4.2.2 Schwingungsbeiträge

Wie bereits gesagt, beinhaltet das gemessene Lichtstreuungsspektrum sowohl Beiträge von Relaxationen als auch von Schwingungen. Experimentell können beide Beiträge nicht direkt getrennt werden. Bei Frequenzen, die höher sind als einige hundert Gigahertz, ist die Suszeptibilität essentiell temperaturunabhängig und zeigt damit das erwartete Verhalten für Streuung an harmonischen Schwingungen.

Im Gegensatz hierzu zeigen die Relaxationsbeiträge, die bei niedrigeren Frequenzen dominieren, eine starke Temperaturabhängigkeit. Weil die Intensität der Relaxationsbeiträge (bei hohen Frequenzen) mit sinkender Temperatur stärker abnimmt als der Bosefaktor, ist es möglich, die Schwingungsbeiträge bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Bei der niedrigsten Temperatur, $T = 19 \text{ K}$, aus Abbildung 4.2 ist die Intensität der Relaxationsbeiträge so weit abgesunken, dass kein Minimum im Übergangsbereich zwischen den Relaxations- und Schwingungsbeiträgen ersichtlich ist. Man kann daher annehmen, dass der Beitrag der Relaxationen für dieses Spektrum zu vernachlässigen ist. Der Niederfrequenzflügel dieses Spektrums lässt sich in der Suszeptibilitätsdarstellung durch ein Potenzgesetz $\chi'' \propto \nu^3$ beschreiben (s. Abb. 4.2). Dies entspricht, wie gleich gezeigt wird, genau den Erwartungen für durch Unordnung induzierte Lichtstreuung an hochfrequenten Schallwellen [144] (s. a. Referenz [42] und Referenzen darin).

Shuker und Gammon (1970) [2] haben gezeigt, dass man die Lichtstreuungsuszeptibilität aufgrund von Schwingungen allgemein als

$$\chi_v''(\nu) = \frac{C(\nu)g(\nu)}{\nu} \quad (4.2)$$

schreiben kann. $C(\nu)$ bezeichnet die Kopplungskonstante von Licht an die Vibrationen und $g(\nu)$ die Zustandsdichte der Schwingungen. Nach Gleichung (4.2) ist die Temperaturabhängigkeit des Signals die gleiche wie die von harmonischen Schwingungen: Die Intensität skaliert mit dem Bosefaktor, und die Suszeptibilität $\chi_v''(\nu)$ ist temperaturunabhängig. Für Schallwellen erwartet man im Kontinuumslimit ($2\pi/q \gg \xi$ mit der Korrelationslänge $\xi \simeq 6,4 \text{ \AA}$ für Quarzglas [42]), dass die Kopplungskonstante $C(\nu)$ proportional zu q^2 ist. Für lineare Dispersion, $\nu \propto q$, erhält man damit im Modell von Martin und Brenig [42,144]

$$C(\nu) \propto \nu^2. \quad (4.3)$$

Für eine Zustandsdichte, die ein debyesches Verhalten, $g(\nu) \propto \nu^2$, zeigt, erwartet man für die Suszeptibilität eine kubische Frequenzabhängigkeit $\chi_v''(\nu) \propto \nu^3$, also genau das beobachtete Verhalten. Ein solches ν^3 -Verhalten des niederfrequenten Ramanpektrums wurde erstmals von Lannin an amorphem Silizium beobachtet [145]. Sokolov et al. [63] (1993) finden für verschiedene Substanzen ähnliche Ergebnisse und vergleichen diese mit der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen. Hier wird erstmals gezeigt, dass sich die niederfrequenten Schwingungen von Quarzglas zumindest qualitativ im Rahmen eines Kontinuumsmodells, d. h. ähnlich wie für langwellige Phononen in Kristallen beschreiben lassen.

Anmerkung: Fontana et al. haben in einer neueren Arbeit (1999, [140]) die Kopplungskonstante $C(\nu)$ für Quarzglas durch einen direkten Vergleich von Ramanstreuung und Neutronenstreuung bestimmt. Sie fanden für den Frequenzbereich $\nu > 200 \text{ GHz}$, dass die Kopplungskonstante $C(\nu)$ *linear* mit der Frequenz zunimmt, also kein Potenzgesetzverhalten zeigt und insbesondere nicht das erwartete ν^2 -Verhalten zeigt. Die Folgerung aus diesen Ergebnissen war:

This result seems to contradict a well-established, and textbook-reported, idea: „At wavelengths λ , much higher than the interatomic distance a and the local order correlation length ξ , the sound wave feels the disordered system as homogeneous and all happens as in a continuous elastic medium“. The present results indicate that this picture needs to be revised at a microscopic level. Even when λ/ξ is large, the modes are not pure plane waves: the local disorder still implies nonregular local atomic displacements.

Mit der (longitudinalen) Schallgeschwindigkeit für Quarzglas $v_l = 5896 \text{ m/s}$ findet sich nach der zitierten Arbeit das lineare Verhalten im Wellenlängenbereich $30 \text{ \AA} \lesssim \lambda \lesssim 300 \text{ \AA}$. Allerdings liegen die höchsten von den Autoren beobachteten

Frequenzen im Bereich des Bosonpeaks, also in einem Bereich, in dem die Zustandsdichte bereits vom Debyeverhalten $g(\nu) \propto \nu^2$ abweicht. Das Maximum des Bosonpeaks liegt selbstverständlich bei Frequenzen, die höher sind als die, für die man die Zustandsdichte mit dem Debye-Verhalten beschreiben kann. Damit erwartet man nicht, dass sich die Schallwellen in diesem Bereich im Kontinuumsbild beschreiben lassen.

Aus Abbildung 1.c) der Arbeit [140] ist aus den Unterschieden der Ramanspektren für 12 und 51 K ersichtlich, dass bei der höheren Temperatur im Niederfrequenzbereich Relaxationen zum Signal beitragen (vgl. auch Abb. 4.2). Weiterhin ist 51 K die niedrigste Temperatur für die $C(\nu)$ bestimmt wurde. Es ist damit klar, dass die selbst gestellte Anforderung, nach der $C(\nu)$ aus der Extrapolation $T \rightarrow 0$ des Verhältnisses der Raman- zu den Neutronenspektren folgt, nicht erfüllt ist. Die Ergebnisse sollten daher nur für den Bereich größer als etwa 700 GHz verwendet werden, also für den Bereich, in dem Beiträge von Relaxationsprozessen zu vernachlässigen sind.

Die hier vorgestellten Ergebnisse, die bei niedrigeren Temperaturen und Frequenzen erhalten wurden, bestätigen die Vorstellung, dass sich Schallwellen großer Wellenlängen ($100 \text{ GHz} < \nu < 700 \text{ GHz}$ oder $\lambda > 80 \text{ \AA}$) für Gläser im Kontinuumsbild beschreiben lassen. Abweichungen vom ν^3 -Verhalten finden sich für Frequenzen oberhalb von etwa 700 GHz. Dies ist genau in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Fontana et al., aus deren Beobachtungen nur ersichtlich ist, dass die Kontinuumsbetrachtung im Bereich des Bosonpeaks, also bei Frequenzen oberhalb etlicher hundert GHz und $\lambda \lesssim 80 \text{ \AA}$ nicht mehr gültig ist⁵. Es wäre daher wünschenswert, die Neutronenstreuemessungen zu tieferen Temperaturen und Frequenzen zu erweitern, um zu überprüfen, wie sich die Beobachtungen von Fontana et al. in diesem Bereich fortsetzen. Nur Neutronenstreuemessungen bei Temperaturen unterhalb von etwa 20 K können entscheiden, ob sich die von den hier vorgestellten Lichtstreuemessungen implizierte Erwartung, $C(\nu) \propto \nu^2$, für Frequenzen unterhalb etlicher hundert GHz bestätigt und ob damit langwellige Schallwellen von Quarzglas tatsächlich im Rahmen der Kontinuumsstheorie beschrieben werden können.

4.2.3 Relaxationsbeiträge

Um einen besseren Eindruck über den spektralen Verlauf der Relaxationen zu gewinnen, wäre es wünschenswert, Relaxationsbeiträge und Schwingungsbeiträge zu trennen. Experimentell ist dies mittels Lichtstreuung nicht möglich. Im vorangegangenen Abschnitt wurde jedoch gezeigt, dass bei hinreichend tiefen Temperaturen nur Schwingungen zum Spektrum beitragen. Aufgrund der bekannten – bei höheren Frequenzen experimentell bestätigten – Temperaturabhängigkeit der Schwingungen

⁵Winterling (1975) [42] hat bereits abgeschätzt, dass die Kontinuumsbeschreibung nur für Frequenzen unterhalb von etwa 600 GHz gelten sollte, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist.

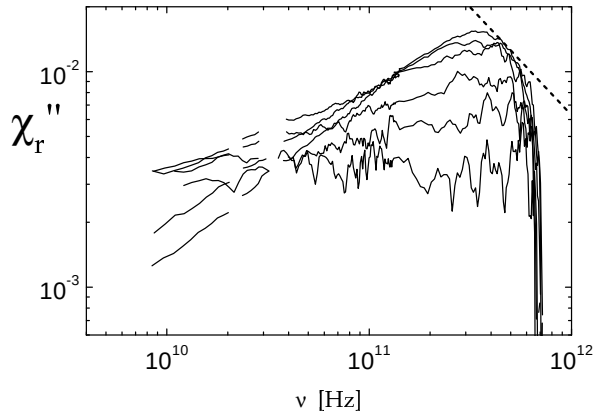


Abbildung 4.6: Der Relaxationsbeitrag zur Lichtstreuungsempfindlichkeit nach Subtraktion des Schwingungsbeitrages für die Temperaturen 300 K, 200 K, 125 K, 80 K, 50 K und 32 K (im Bereich des Maximums von oben nach unten). Die gepunktete Linie zeigt ein Debyeverhalten $\chi_r''(\nu) \propto \nu^{-1}$.

kann man versuchen, die Relaxationsbeiträge zu erhalten, indem man das bei tiefen Temperaturen erhaltene Schwingungsspektrum von den bei höheren Temperaturen erhaltenen Spektren abzieht.

Dieses Verfahren ist gerechtfertigt, wenn Relaxations- und Schwingungsbeiträge voneinander völlig unabhängig sind oder wenn die Relaxationen schwach sind. Völlig unabhängig bedeutet hier, dass dasselbe „Teilchen“ nicht gleichzeitig an Schwingung und Relaxation beteiligt ist. Experimentell wird gefunden, dass die Gesamtzahl der Relaxatoren beispielsweise für Quarzglas etwa bei 1 % der Atome liegt (Buchenau et al., 1988 [43]), so dass die Annahme von unabhängigen Prozessen nicht unabwegig scheint.

Andererseits ist diese Subtraktion auch gerechtfertigt, wenn Schwingungen und Relaxationen spektral getrennt sind, d. h. wenn die Frequenz der Relaxationen wesentlich geringer ist als die der Schwingungen (Novikov et al., 1997 [146]). Gochiaev et al. [147] und Novikov et al. [146] nehmen an, dass das quasi-elastische Lichtstreuungsspektrum daraus resultiert, dass Lichtstreuung an Schwingungen (Schallwellen) stattfindet, die durch Relaxationen gedämpft sind. Im Rahmen dieses Modells können Schwingungs- und Relaxationsbeiträge als unabhängig angesehen werden, wenn die Dämpfung der Schwingungen durch die Relaxationsbeiträge klein ist. Diese Voraussetzung ist unterhalb von T_g erfüllt: die Relaxationsbeiträge sind in Gläsern wesentlich geringer als in Flüssigkeiten ($T > T_g$), und die Gesamtamplitude der Relaxationen ist im Glas geringer als die der Schwingungen [146].

Näherungsweise sind die Schwingungsbeiträge temperaturunabhängig und können damit durch das Spektrum bei tiefen Temperaturen beschrieben werden, für das die Beiträge von Relaxationsprozessen zu vernachlässigen sind. Unter Umständen sollte man berücksichtigen, dass sich der Schwingungsbeitrag mit steigender Temperatur geringfügig spektral verschiebt und/oder seine Amplitude ändert. Im Fall von Quarzglas sind für den Temperaturbereich unterhalb von Raumtemperatur beide Änderungen vernachlässigbar. Daher wird für die Schwingungsbeiträge das Tieftemperaturspektrum von Quarzglas verwendet. Um diese Beiträge auch für niedrigere Frequenzen zu erhalten (hier liegt das Signal der Tieftemperaturmessung unter der Nachweisgrenze), wird das Spektrum mit dem bei höheren Frequenzen gefundenen

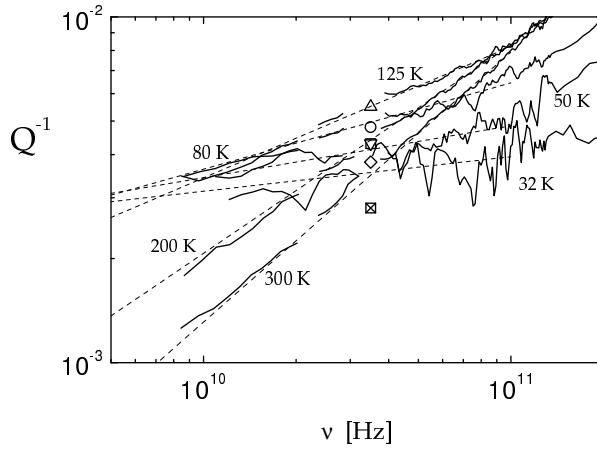


Abbildung 4.7: Vergleich der Lichtstreuuszeptibilität mit der inneren Reibung aus der Brillouinstreuung. Linien zeigen die Lichtstreuemessungen, gestrichelte Linien die Potenzgesetzanpassungen an diese Daten. Bei den Brillouindaten aus [46] entspricht das offene Quadrat der Temperatur von 300 K, der Kreis 200 K, das Dreieck nach oben 125 K, das Dreieck nach unten 80 K, die Raute 50 K und das volle Quadrat 32 K.

Potenzgesetz $\chi_v''(\nu) \propto \nu^3$ extrapoliert. Im Bereich dieser Extrapolation ist die Amplitude der Schwingungsbeiträge so gering, dass die Gültigkeit dieser Annahme die erhaltenen Relaxationsspektren nicht beeinflusst.

Abbildung 4.6 zeigt die Relaxationsbeiträge der Spektren, die durch Subtraktion des Schwingungsanteils vom Gesamtspektrum erhalten wurden. Bei niedrigen Frequenzen dominiert der Relaxationsbeitrag so stark, dass sich die erhaltenen Relaxationsspektren nicht von den gemessenen unterscheiden (s. a. Abb. 4.14). Der Relaxationsbeitrag zeigt ein Maximum bei einigen hundert Gigahertz, dessen Position praktisch temperaturunabhängig ist. Die Amplitude im Bereich des Maximums nimmt mit der Temperatur zu, während die Beiträge bei tieferen Frequenzen abnehmen. Bei Frequenzen oberhalb des Maximums wird ein etwas steilerer Abfall als für einen Debye-prozess beobachtet. Dies steht im Widerspruch zum Verhalten, das man für Relaxationsprozesse erwarten kann, und kann nur als Mangel des Subtraktionsverfahrens erklärt werden. In diesem Bereich können Schwingungen und Relaxationen wohl nicht als streng unabhängig voneinander angesehen werden.

4.2.4 Vergleich mit der inneren Reibung

Wie in Abschnitt 3.2 ausführlich dargelegt, erwartet man, dass Relaxationsprozesse für verschiedene experimentelle Methoden gleichermaßen in Erscheinung treten (vgl. Gl. (3.29) und (3.31)): $\chi_r''(\nu) \propto Q^{-1}$. Durch den Vergleich der Lichtstreuuszeptibilität mit der inneren Reibung bei einer Frequenz, die beiden Methoden zugänglich ist, kann die Proportionalitätskonstante eliminiert werden.

Abbildung 4.7 zeigt die Lichtstreudaten im Bereich der transversalen Brillouinlinie (für die Rückstreugeometrie bei etwa 35 GHz) im Vergleich zur inneren Reibung, die sich bei dieser Frequenz aus der Breite der Brillouinlinie ergibt. Die Brillouindaten wurden in der Gruppe Vacher/Pelours [46] erhalten. Im Rahmen der Fehler der beiden Messungen zeigen beide Verfahren die gleiche Temperaturabhängigkeit, und ein

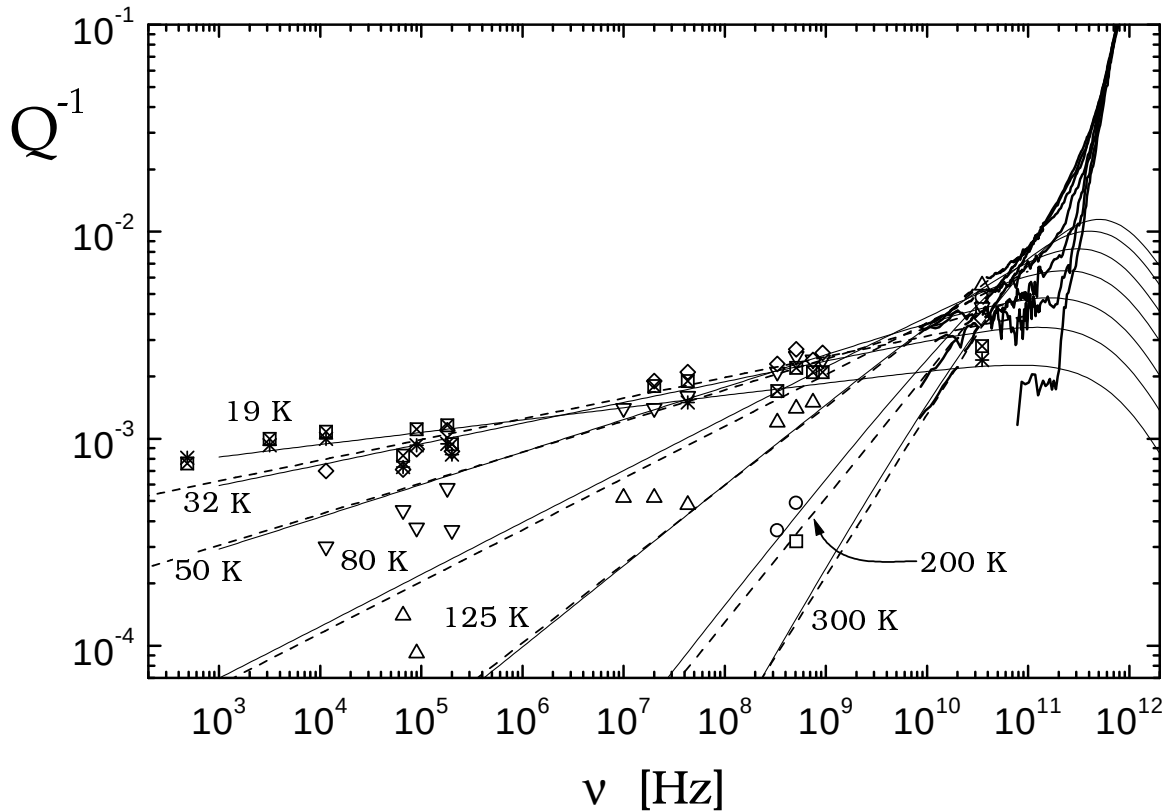


Abbildung 4.8: Lichtstreuungsuszeptibilität (dicke Linien) skaliert auf die innere Reibung (s. Abb. 4.7) und innere Reibung von Quarzglas. Die gestrichelten Linien sind Potenzgesetzextrapolationen des Niederfrequenzflügels der Lichtstreudaten. Symbole zeigen die innere Reibung für die selben Temperaturen: $\square$: 300 K, $\circ$: 200 K, $\triangle$: 125 K, ∇ : 80 K, $\diamond$: 50 K, $\boxtimes$: 32 K und $*$: 19 K. Die Daten stammen aus den Referenzen: 35 GHz [46], 930 MHz, 748 MHz, 507 MHz, 330 MHz [47]; 43 MHz [48]; 20 MHz [38]; 10 MHz, 201 kHz [45]; 180 kHz [40]; 90 kHz [148]; 66 kHz [45]; 11,4 kHz [4]; 3170 Hz, 484 Hz [49]. Die dünnen Linien zeigen numerische Integrationen von Gleichung (3.29) mit $f(E) = f_0$, $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$ und $\nu_0 = 800$ GHz, wobei $V_0/k_B = 319$ K (s. Abschn. 4.3.4). Für alle Temperaturen wurden dieselben Parameter verwendet.

einzelner Faktor wird für die Skalierung der Lichtstreudaten verwendet. Dies bestätigt die Annahme, dass Lichtstreuung und innere Reibung denselben physikalischen Ursprung haben. Außerdem ist damit die Lichtstreuungsuszeptibilität, die in beliebigen Einheiten gemessen wurde, auf die absoluten Werte der inneren Reibung normiert. Diese Normierung gestattet einen direkten Vergleich der Suszeptibilitätsdaten mit weiteren Schallabsorptionsmessungen.

Abbildung 4.8 zeigt den Vergleich der so normierten Lichtstreudaten aus Abbildung 4.2 mit Messungen der inneren Reibung aus der Literatur. Die akustischen Daten haben eine Streuung um etwa einen Faktor 2 und folgen innerhalb dieser Grenze den Extrapolationen der Lichtstreudaten. Dies unterstützt mit der Diskussion aus Abschnitt 3.6, Seite 43, die Annahmen: (i) Relaxationen der ADWPs zeigen sich in der Lichtstreuung in der gleichen Weise wie in der inneren Reibung und (ii) das Potenzgesetzverhalten mit dem Exponenten $\alpha = 319 \text{ K}/T$, das die Lichtstreuergebnisse

zeigen, setzt sich bis zu Frequenzen im Hertzbereich fort. Es gibt wenige Bereiche in der Physik, wo sich ein derart einfaches Verhalten über einen solch großen Frequenzbereich erstreckt.

4.3 Diskussion im Rahmen des ADWP-Modells

Die in Abschnitt 4.1 vorgestellten Messungen sollen nun im Rahmen des in Kapitel 3 vorgestellten ADWP-Modells diskutiert werden. Die einfachste Form dieses Modells thermisch aktivierter Relaxationen in Doppelmuldenpotentialen sagt für eine exponentielle Verteilung von Barrierenhöhen $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$ ein Potenzgesetzverhalten der Suszeptibilität voraus, wobei der Exponent α proportional zur Temperatur ist: $\alpha = k_B T/V_0$. Abbildung 4.3 auf Seite 63 zeigt, dass die Daten unterhalb von 200 K mit diesem Verhalten übereinstimmen und wir erhalten $V_0/k_B = 319$ K.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die innere Reibung innerhalb der Streuung verschiedener akustischer Messungen für die Temperaturen der Lichtstreuung dieselbe Frequenzabhängigkeit zeigen wie die Lichtstreuungsuszeptibilität. Dies bestätigt einerseits die Erwartung, dass in beiden Methoden dieselben Relaxationsprozesse auftreten (Vergleich von Lichtstreuung mit Brillouindaten) und zeigt darüber hinaus, dass die spektrale Form der Relaxationen über einen weiten Frequenzbereich gut durch das Potenzgesetzverhalten beschrieben wird.

Bei 300 K ist der beobachtete Exponent kleiner als nach der Proportionalität erwartet. Diese Abweichung ist nicht überraschend, da der Exponent für Relaxationsprozesse nicht größer als 1 werden kann und bei Raumtemperatur bereits nahe bei 1 ist.⁶ Für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur findet man aus den Daten in Abbildung 4.4, Seite 64, tatsächlich, dass der Exponent im Rahmen der Genauigkeit konstant bei 1 bleibt ($600 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$).

Die Frequenzabhängigkeit der niederfrequenten Lichtstreuung und der inneren Reibung von Quarzglas zeigt ein Potenzgesetzverhalten. Die Temperaturabhängigkeit des Exponenten kann sehr gut durch die einfache Annahme thermisch aktivierter Prozesse mit einer exponentiellen Verteilung von Barrierenhöhen erklärt werden.

4.3.1 Barrierenhöhenverteilung $g(V)$ durch Reskalierung der experimentellen Daten

In Abschnitt 3.6.1 wurde gezeigt, dass man unter Verwendung von Gleichung (3.41) die Verteilung der Barrierenhöhen $g(V)$ aus den experimentellen Daten gewinnen

⁶Im Rahmen der numerischen Berechnungen der Relaxationsbeiträge kann gezeigt werden, dass auch die Exponenten, die bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen gefunden werden, mit den Erwartungen aus dem Modell mit einem temperaturunabhängigen Parameter V_0 übereinstimmen (s. Abschn. 4.3.4).

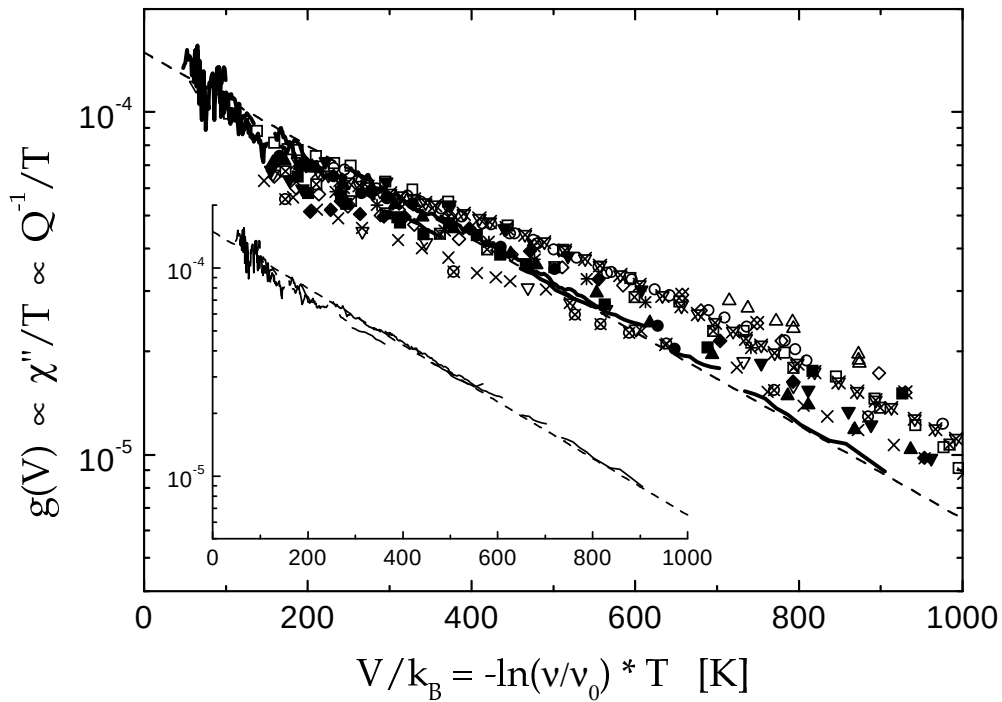


Abbildung 4.9: Verteilung der Barrierenhöhen $g(V)$ durch Reskalierung der Daten der verschiedenen Methoden. Verwendet wurden verfügbare Daten der inneren Reibung für Temperaturen oberhalb von 10 K. Für die Lichtstreuungen erstreckt sich der verwendete Frequenzbereich über den Gültigkeitsbereich des Potenzgesetzverhaltens, d. h. von etwa 8 GHz bis oberhalb von 100 GHz. Linien: Lichtstreuung, Symbole: innere Reibung (volle Quadrate: 35 GHz [46], volle Kreise: 930 MHz [47], volle Dreiecke nach oben: 748 MHz [47], volle Dreiecke nach unten: 507 MHz [47], volle Rauten: 330 MHz [47], offene Quadrate: 43 MHz [48], offene Kreise: 20 MHz [38], offene Dreiecke nach oben: 10 MHz [45], $\times$ -Kreuze: 660 kHz [3] offene Dreiecke nach unten: 201 kHz [45], offene Rauten: 180 kHz [40], gekreuzte Quadrate: 90 kHz [148], gekreuzte Kreise: 66 kHz [45], gekreuzte Dreiecke nach unten: 11.4 kHz [4], gekreuzte Kreise: 3170 Hz [49], Sterne: 484 Hz [49]). Der Einschub zeigt alleine die Reskalierung der Lichtstreuungen ($T = 200$ K, 125 K, 80 K, 50 K, und 32 K). Die gestrichelten Linien zeigen die Verteilung $g(V) = 0,000149 \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 319 \text{ K}}\right)$.

kann. Darüber hinaus stellt es einen rigoroseren Test der Vorhersagen des ADWP-Modells dar, wenn man bei der Skalierung gemäß Gleichung (3.41) verschiedene Datensätze vergleicht. Hierbei wird ausgenutzt, dass Gleichung (3.41) die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Daten mit zwei Parametern, der Versuchsfrequenz ν_0 und einer Amplitude, voraussagt. A priori sind keine besonderen Annahmen über die Verteilungsfunktion $g(V)$ nötig. Über die Betrachtung der spektralen Form hinaus prüft das Reskalierungsverfahren auch die Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Relaxationen.

Wenn die Voraussetzungen des ADWP-Modells erfüllt sind, erwartet man für die Reskalierung verschiedener Datensätze eine Masterkurve. Abbildung 4.9 vergleicht die verschiedenen Datensätze der Lichtstreuung und der inneren Reibung. Hier sind gemäß Gleichung (3.41) die $\log(\nu)$ -Achsen der Daten mit T multipliziert und die

Q^{-1} - bzw. $\chi''(\nu)$ -Achsen durch T dividiert. Da die Amplitude der Lichtstreudaten bereits im Verhältnis zur inneren Reibung fixiert wurde (s. Abb. 4.7), ist der einzige Parameter für die Reskalierung die Versuchsfrequenz $\nu_0 = (2\pi\tau_0)^{-1}$. Im Gegensatz zu den akustischen Experimenten erstreckt sich der Bereich der Lichtstreuemessungen über den Bereich dieser Abschneidefrequenz im Übergang zwischen dem Potenzgesetzverhalten des Relaxationsbeitrags und den Schwingungen im Bereich des Boson-peaks (s. Abb. 4.2). Aus der Reskalierung der Lichtstreuemessungen entnehmen wir den Wert $\nu_0 = 800$ GHz (d. h. $\tau_0 = 0,2$ ps). Im Rahmen der erwarteten Fehler stimmt dieser Wert gut mit der Position des Maximums der Relaxationsspektren in Abbildung 4.6 sowie mit den bisherigen Ergebnissen der Schallabsorptionsexperimente überein (vgl. Abschn. 1.2, Abb. 1.4 auf S. 7 und [3, 36, 58, 59]).

Im Prinzip kann die Verteilung $g(V)$ aus einem einzelnen Experiment erhalten werden (s. z. B. [40, 41]); im Fall der Lichtstreuung wird hingegen die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in einem Experiment simultan erfasst und somit ein Kreuztest des Modells ermöglicht.

Im Gegensatz zu Abbildung 4.8 werden die Lichtstreuergebnisse hier nicht nur mit den Schallabsorptionsmessungen bei denselben Temperaturen verglichen, sondern es werden jeweils die gesamten Datensätze $Q^{-1}(T)$ reskaliert. Die Lichtstreuergebnisse für die verschiedenen Temperaturen $T \leq 200$ K zeigen in Abbildung 4.9 eine exzellente Übereinstimmung und die exponentielle Verteilung der Barrierenhöhen, die man für das Potenzgesetzverhalten mit $\alpha = T/319$ K erwartet. Die Anpassung an die Lichtstreudaten ergibt (in Einheiten von Q^{-1}):

$$g(V) = 0,000149 \cdot \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 319 \text{ K}}\right) \quad (4.4)$$

Innerhalb der Streuung der akustischen Daten von etwa einem Faktor zwei erhält man eine Masterkurve für alle verfügbaren Daten im Temperaturbereich $10 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$.

Die Skalierung der Abszisse betrifft sowohl die Temperatur als auch die Frequenz der Daten. Daher vergleicht man bei einer bestimmten Barrierenhöhe von beispielsweise $V/k_B = 200$ K Daten, die bei einer Temperatur von 200 K und einer Frequenz von 200 GHz erhalten wurden, mit solchen von einer Temperatur von 10 K und einer Frequenz von 500 Hz. Berücksichtigt man diesen weiten Bereich, so ist es in der Tat erstaunlich, dass die Daten eine derart gute Übereinstimmung mit der Masterkurve zeigen.

Bei genauerer Betrachtung verschiedener akustischer Datensätze wird klar, dass eine bessere Übereinstimmung aller Daten nicht erwartet werden kann. Beispielsweise zeigt Abbildung 4.8 zwei Datensätze, die bei sehr ähnlichen Frequenzen, 180 kHz und 210 kHz, erhalten wurden. Bei 80 K unterscheiden sich die Daten um etwa einen Faktor zwei. Wie bereits in Abschnitt 3.6.2 diskutiert, finden sich ähnliche Unterschiede verschiedener Datensätze auch für die Temperatur und die Amplitude des Verlustmaximums. Bezüglich der Temperaturen der Maxima zeigen die Daten in Abbildung 1.4 insgesamt das für thermisch aktivierte Prozesse erwartete Verhalten, wobei

jedoch insbesondere die akustischen Daten eine gewisse Streuung um den allgemeinen Trend aufweisen. Tielbürger et al. [4] vergleichen die Amplituden der Verlustmaxima der inneren Reibung (Abb. 9 in [4]). Auch hier folgen alle Datensätze dem für thermisch aktivierte Prozesse erwarteten Verhalten $Q_{\max}^{-1} \propto T_{\max}$, wobei die verschiedenen Daten Abweichungen von bis zu etwa einem Faktor zwei zeigen. Dies ist zumindest qualitativ auch in Abbildung 1.3 ersichtlich: Die Positionen bzw. Amplituden der Maxima für verschiedene Frequenzen zeigen Abweichungen von der erwarteten Proportionalität $Q_{\max}^{-1} \propto T_{\max}$. Es ist nicht überraschend, dass diese Streuung der Daten auftritt, da zur Bestimmung der inneren Reibung sehr unterschiedliche Messmethoden und verschiedene Proben zum Einsatz kommen – die in den verschiedenen Abbildungen dieser Arbeit aufgetragenen Daten wurden im Verlauf der vergangenen fünf Jahrzehnte gewonnen.

Keil et al. ([40], 1993) fanden für Ultraschallmessungen bei einer Frequenz von 180 kHz, dass eine modifizierte Gaußverteilung $g(V) \propto V^{-0.27} \exp(-V^2/2V_0^2)$ die Daten besser beschreibt als eine Exponentialverteilung. Vernachlässigt man jedoch die beiden Messpunkte, die am nächsten am Übergang zum Tunnelplateau bzw. bei der höchsten Temperatur (und dem niedrigsten Signal) liegen, so zeigt die Inspektion von Abbildung 3 in [40], dass die eingezeichnete Exponentialfunktion mit $V_0/k_B \approx 470$ K die Daten ebenfalls gut beschreibt. Allerdings zeigen einige (nicht alle) akustische Datensätze in der semilogarithmischen Darstellung von Abbildung 4.9 eine leichte Krümmung nach unten, die bei den Lichtstreudaten nicht auftritt. Die etwas höheren Parameter für V_0 , die aus der inneren Reibung gewonnen werden, spiegeln das Bild wieder, dass die betreffenden akustischen Daten in dieser Auftragung bei niedrigen Barrieren etwas „flacher“ verlaufen.

Obwohl die in der Literatur zur Beschreibung der Verteilung der Barrieren $g(V)$ oft verwendeten modifizierten Gaußfunktionen in der Regel mindestens einen zusätzlichen Parameter aufweisen [4, 39, 40], beschreiben sie nur die jeweils diskutierten Ergebnisse besser als die hier verwendete Exponentialfunktion. Alle zitierten Arbeiten, bei denen die Verteilung bestimmt wurde, verwendeten zur Bestimmung von $g(V)$ nur einen Datensatz und verglichen die Ergebnisse mit nur einer weiteren Festfrequenzmessung. Die Streuung der akustischen Daten in Abbildung 4.9 zeigt, dass selbst innerhalb der akustischen Daten keine bessere Übereinstimmung als etwa ein Faktor zwei erreicht werden kann, obwohl die Näherung $v \ll (2\pi\tau_0)^{-1}$, die für die Extraktion von $g(V)$ durch Reskalierung der experimentellen Daten erfüllt sein muss, gerade für den Niederfrequenzbereich der inneren Reibung gut erfüllt ist.

Andererseits lassen sich mit diesen modifizierten Gaussfunktionen oder mit einer Gaußfunktion für $g(V)$ die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Lichtstreu-
daten weder qualitativ noch quantitativ erklären. Dies wird in Abschnitt 4.3.4 weiter ausgeführt.

Es sind mehrere Gründe denkbar, die dafür verantwortlich sein könnten, dass die Näherungen des Modells (vgl. Abschn. 3.6) nicht exakt erfüllt sind und die damit die verbleibenden Abweichungen erklären würden. Beispielsweise könnte die Verteilung

$g(V)$ geringfügig temperaturabhängig sein. Wie dargelegt, wurden die hochfrequenten Lichtstreudaten bei höheren Temperaturen erhalten als die zur gleichen Barrierenhöhe korrespondierenden akustischen Messungen. Eine geringe Temperaturabhängigkeit von $g(V)$ würde die leichte Krümmung der Daten der inneren Reibung in Abbildung 4.9 ebenso erklären wie den Befund, dass man aus innerer Reibung und dielektrischem Verlust etwas höhere Werte für V_0 erhält als hier mittels Lichtstreuung (s. Abb. 1.4).

Man sollte berücksichtigen, dass in Abbildung 4.9 Daten verschiedener Messmethoden verwendet wurden (die sowohl longitudinale als auch transversale Phononendämpfung betrachten) und dass unterschiedliche Proben vermessen wurden, die geringfügig unterschiedliche Verteilungen $g(V)$ aufweisen. Dies würde natürlich die Streuung der verschiedenen Datensätze erklären. Die vorliegenden Daten lassen sich sehr gut im Rahmen des einfachen Modells beschreiben; nur die Verfügbarkeit besserer akustischer Daten könnte eine mögliche Verfeinerung des Modells rechtfertigen.

Jüngst wurden in der Gruppe von Hunklinger erstmals Messungen der inneren Reibung von Quarzglas vorgestellt, die an derselben Probe bei verschiedenen Frequenzen erhalten wurden. Die Daten wurden an einer Probe aus demselben Material (Suprasil 300) erhalten wie die der vorliegenden Arbeit. Allerdings beschränken sie sich bisher auf den Temperaturbereich unterhalb von 1 K. Eine Erweiterung dieser Messungen zu höheren Temperaturen würde einen besseren Test des Modells ermöglichen als die vorliegenden Daten.

Zusammenfassend beschreibt das einfache Modell mit der Barrierenhöhenverteilung $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$ Relaxationen in Quarzglas über einen weiten Frequenz- und Temperaturbereich sehr gut mit nur zwei Parametern, $\nu_0 = 800$ GHz und $V_0/k_B = 319$ K. Diese Parameter werden allein aus den Lichtstreudaten gewonnen.

4.3.2 Vergleich mit Ergebnissen weiterer experimenteller Methoden

Wie in den Abschnitten 3.2ff. ausgeführt, erwartet man, dass die betrachteten Relaxationen – sofern sie mit den jeweiligen Suszeptibilitäten mit den Messgrößen verknüpft sind – in allen Messungen des dynamischen Verhaltens in Erscheinung treten.

Zu diesen weiteren Methoden zählt die *dielektrische Spektroskopie*, mit der der gleiche Frequenzbereich zugänglich ist wie bei der inneren Reibung. Aufgrund der niedrigen Signalamplituden für Quarzglas sind für die dielektrische Spektroskopie ebenfalls nur Festfrequenzmessungen möglich. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese beiden Methoden bis auf Proportionalitätsfaktoren wie erwartet dasselbe Verhalten zeigen [36]. Dies spiegelt sich insbesondere auch in Abbildung 1.4 wieder. Dielektrische Messungen an verschiedenen Proben zeigen ähnlich wie die akustischen Daten eine Streuung, die hauptsächlich auf unterschiedliche Verunreinigung durch Hydroxidionen zurückgeführt wird [35,36]. Der dielektrische Verlust zeigt im Rahmen der jewei-

ligen Fehler dasselbe Verhalten wie die innere Reibung (Hunklinger und Schickfus (1981) [36], s. a. Abb. 1.4).

Ähnlich wie die Lichtstreuung wird auch die *Neutronenstreuung* zur Untersuchung von Relaxationsprozessen verwendet. Messungen an Quarzglas sind bislang auf den Frequenzbereich oberhalb 220 GHz beschränkt (Buchenau et al. [43, 44, 140]). Wie in der niederfrequenten Lichtstreuung findet sich für höhere Frequenzen (im Bereich des Bosonpeaks) eine Temperaturabhängigkeit wie für harmonische Schwingungen, d. h. die gemessene Intensität folgt dem Bosefaktor [43]. Für die Frequenz von 220 GHz findet sich – wie bei den Lichtstreuungsmessungen (vgl. Abb. 4.2) – ein stärkerer Anstieg. Für den der Neutronenstreuung zugänglichen Frequenzbereich wurde bereits gezeigt, dass niederfrequente Licht- und Neutronenstreuung von Quarzglas die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen (Buchenau et al. (1988) [43] und Sokolov et al. (1995) [44]). Für den ionischen Glasbildner CKN findet man im Temperaturbereich um T_g gleichfalls eine Übereinstimmung von Licht- und Neutronenstreuung (Gapiński et al. (1999) [89]).

Innerhalb der Fehler wurde für die Neutronenstreuung im $\mathbf{q}$ -Bereich $0,6 \text{ \AA}^{-1} < q < 2,6 \text{ \AA}^{-1}$ keine Abhängigkeit vom Streuvektor $\mathbf{q}$ gefunden [43]. Die Daten sind in Übereinstimmung mit einem Modell [149], das die Relaxationen als Umlagerungen von 5 gekoppelten SiO_4 -Tetraedern beschreibt. Aus der fehlenden Abhängigkeit vom $\mathbf{q}$ -Wert folgt, dass die räumliche Umlagerung der zentralen Sauerstoffatome weniger als $0,8 \text{ \AA}$ beträgt [43]. Im Rahmen der Genauigkeit der Neutronenstreuung sind die Relaxationen lokalisiert.

Da die $\mathbf{q}$ -Werte der Lichtstreuung ($q \simeq 0,0036 \text{ \AA}^{-1}$) kleiner sind als die der Neutronenstreuung, ist damit klar, dass die Relaxationen auch auf der Längenskala der Lichtstreuung lokalisiert sind. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen der $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit von Relaxationen in CKN: Im Rahmen der Genauigkeit der Lichtstreuung konnte für das niederfrequente Lichtstreuungsspektrum keine $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit festgestellt werden⁷ (s. Kapitel 5, Surovtsev et al. (1999) [77] und Wiedersich et al. [78]).

Zusammenfassend können Relaxationsprozesse von Quarzglas für die innere Reibung, den dielektrischen Verlust, Neutronen- und Lichtstreuung konsistent auf Grundlage desselben einfachen Modells erklärt werden.

Im Folgenden wird der Vergleich mit niederfrequenten heterodynen Lichtstreudaten diskutiert. Außer der vorliegenden Arbeit stellen diese Messungen wohl die einzigen Daten dar, die über einen Frequenzbereich gewonnen wurden.

⁷Für Quarzglas wurde mit niederfrequenter Lichtstreuung jüngst im Frequenzbereich oberhalb von 100 GHz eine $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit beobachtet, die auf den *Schwingungsbeitrag* zurückgeführt wurde (Surovtsev et al. (1999) [76]).

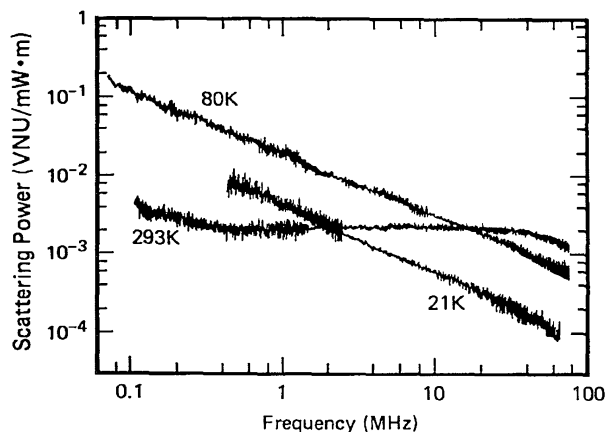


Abbildung 4.10: Heterodyn aufgenommenes Lichtstreuungsspektrum einer Faser aus Quarzglas bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Intensität ist in „Vacuum Noise Units“ (VNU) angegeben, die auf die Laserleistung und die Faserlänge normiert ist. Jede Messung wurde auf den Rauschpegel einer Glühwendel normiert. Abbildung aus [137].

4.3.3 Vergleich mit niederfrequenten Lichtstremessungen

Ende der achtziger Jahre führten Perlmutter et al.⁸ heterodyne Lichtstremessungen (HLS) an Glasfasern im Frequenzbereich zwischen 75 kHz und 75 MHz durch [137,138]. Hierbei wurde die bei Glasfasern mögliche große Streulänge von mehr als 100 m ausgenutzt, um die niedrigen Signale von Quarzglas aufzuzeichnen. A priori mag nicht offensichtlich sein, ob die hieraus gewonnen Ergebnisse mit Messungen am „Bulk“-Material vergleichbar sind⁹. Man könnte erwarten, dass die Messungen an den 3,5 μm dicken Fasern Grenzflächeneffekte durch die Reflexionen zwischen Kern und Mantel aufweisen („Evanescent Wave Scattering“) und dass die herstellungsbedingten Dotierungen der Glasfasern beziehungsweise des Mantels die Ergebnisse verfälschen.

In der Tat treten bei Glasfasern in diesem Frequenzbereich drei unterschiedliche Beiträge zum Lichtstreusignal auf [138]: (i) Brillouinstreuung an geführten Schallwellen (GAWBS: guided-acoustic-wave Brillouin scattering) resultiert aus Lichtstreuung an den niederfrequenten akustischen Eigenmoden der Glasfaser und tritt bei der Vorwärtsstreugeometrie in Form scharfer Linien auf. Die GAWBS-Beiträge sind damit charakteristisch für Glasfasern und treten im „Bulk“ nicht auf. Neben diesen Moden, die durch die experimentellen Bedingungen unterdrückt werden können, zeigen die Spektren (ii) einen Beitrag durch Rayleighstreuung, der bei Raumtemperatur durch eine etwa 150 MHz breite Lorentzlinie beschrieben werden kann sowie (iii) einen $1/f$ -Beitrag. Der $1/f$ -Beitrag äußert sich durch ein Potenzgesetzverhalten mit einem Exponenten kleiner 1. Mit sinkender Temperatur nimmt der Rayleighbeitrag ab, während die Potenzgesetzbeiträge zunehmen, so dass etwa bei 80 K nur das Potenzgesetzverhalten sichtbar ist [137,138].

Abbildung 4.10 zeigt die heterodyn detektierten quasi-elastischen Lichtstreu-

⁸S. H. Perlmutter, M. D. Levenson, R. M. Shelby und M. B. Weissman (1988,1990) [137,138]

⁹In der Tat finden Gretarsson et al., 1999, [150], dass der mechanische Verlust, Q^{-1} , für Fasern aus synthetischem Quarzglas bei Raumtemperatur für Durchmesser kleiner 1 mm von Oberflächeneffekten dominiert wird.

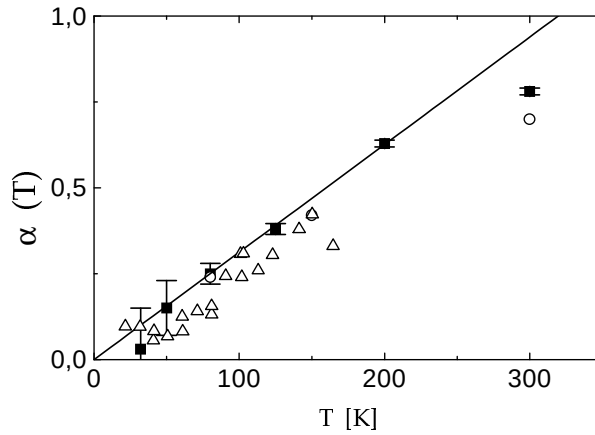


Abbildung 4.11: Vergleich der Exponenten α , die aus niederfrequenter Photokorrelationspektroskopie [137] (Δ) und Fabry-Perot-Interferometrie (Suprasil: $\blacksquare$, Heralux: $\circ$; vgl. Abb. 4.3) gewonnen wurden.

tren, die von Perlmutter et al. an Glasfasern aus Quarzglas erhalten wurden. Bei 293 K wird das Spektrum von einer Lorentzkomponente dominiert. Temperaturabhängigkeit der Amplitude und Breite der Lorentzkomponente sind konsistent mit den Erwartungen für konventionelle Rayleighstreuung an Quarzglas [137, 138]. In Abschnitt 4.2.1 auf Seite 67 haben wir die Linienbreite durch das Temperaturleitvermögen D_T bei Raumtemperatur abgeschätzt; für die von Perlmutter et al. verwendete Laserwellenlänge von 647,1 nm erwartet man für die Linienbreite einen Wert von ~ 113 MHz. Dies stimmt gut mit dem experimentellen Befund $\Delta\Gamma = 150$ MHz von Perlmutter et al. überein [138], wie auch in Abbildung 4.12 gezeigt ist. Bei sinkender Temperatur sinkt die Amplitude des Rayleighbeitrags ab und die Breite der Lorentzlinie nimmt aufgrund des zunehmenden Temperaturleitvermögens zu [137].

Dennoch steigt die Lichtstreuintensität – insbesondere im Niederfrequenzbereich – mit sinkender Temperatur. Dies ist auf das Auftreten des zusätzlichen $1/f$ -Beitrags zurückzuführen. Das Auftreten dieser beiden unterschiedlichen Komponenten (Lorentzförmig und Potenzgesetzverhalten) weist auch auf den unterschiedlichen physikalischen Ursprung der Beiträge hin: die spezifische Wärme wie auch die thermische Leitfähigkeit sind in diesem Temperaturbereich von Phononen dominiert, deren Frequenzen (im THz-Bereich) weit oberhalb der Frequenzen der Rayleighlinie liegen. Daher lassen sich die Fluktuationen durch das Temperaturleitvermögen gut durch exponentielles Verhalten (Lorentzform des Spektrums) beschreiben.

Das Auftreten eines Potenzgesetzverhaltens lässt vermuten, dass es sich dabei um die gleichen Beiträge handelt, die bei höheren Frequenzen in der quasi-elastischen Lichtstreuung auftreten. Abbildung 4.11 vergleicht die Temperaturabhängigkeit des Exponenten α aus den Bayreuther Experimenten (vgl. Abb. 4.3) mit den Daten von Perlmutter et al. Hierbei wurden die Exponenten α_{int} der Intensitätsdarstellung aus der Arbeit von Perlmutter et al. in die entsprechenden Exponenten für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Suszeptibilitätswerte umgerechnet ($\alpha := \alpha_{\text{sus}} = 1 - \alpha_{\text{int}}$). Im Rahmen der Genauigkeiten findet sich eine gute Übereinstimmung, wobei die Exponenten der niederfrequenten Daten geringfügig niedriger liegen als die Werte dieser Arbeit, die aus dem GHz-Bereich stammen. Damit würde man einen geringfügig höheren Wert für V_0 erwarten.

Perlmutter et al. reskalieren ihre Daten ähnlich wie es für die hier vorgestellten Daten in Abbildung 4.9 gezeigt ist und bestimmen die Verteilung der Barrierenhöhen $g(V)$. Sie finden in Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Hochfrequenzergebnissen eine exponentielle Form von $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$. Für $\tau_0 = 0,1$ ps erhalten sie für $V_0/k_B = 407 \pm 40$ K, wobei die Daten auch konsistent mit den Werten $\tau_0 = 1$ ps und $V_0/k_B = 325$ K beschrieben werden können [138]. Die unterschiedlichen Werte von τ_0 resultieren daraus, dass diese Größe den niederfrequenten Experimenten nicht direkt zugänglich ist. Im Rahmen der jeweiligen Genauigkeit sind diese Ergebnisse also in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen $\tau_0 = 0,2$ ps und $V_0/k_B = 319$ K.

Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit vorgenommenen Normierung der Daten auf die bekannte harmonische Temperaturabhängigkeit der hochfrequenten Schwingungen im Bereich des Bosonpeaks werden die Lichtstrespektren der Arbeiten von Perlmutter et al. durch Vergleich mit der Emission einer Glühlampe auf absolute Einheiten – in Vakuumfluktuationseinheiten (VNU: vacuum noise units) – normiert [137, 138]. Während die niederfrequenten Lichtstreudaten über den zugänglichen Frequenzbereich von etwa drei Größenordnungen dasselbe spektrale Verhalten zeigen wie die interferometrischen Daten, finden Perlmutter et al. eine abweichende Temperaturabhängigkeit der Amplitude. Zur Bestimmung der Barrierenhöhenverteilung lassen sich die Daten nur reskalieren, wenn man annimmt, dass die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität einen zusätzlichen Faktor $T^{1,3 \pm 0,3}$ aufweist [137, 138]. Das heißt, Perlmutter et al. konnten die Masterkurve für $g(V)$ nur erhalten, indem die Amplitude der Spektren durch den Faktor $T^{1,3}$ dividiert wurde.

Zur weiteren Betrachtung des Zusammenhangs zwischen den niederfrequenten Daten, die durch heterodyne Spektroskopie gewonnen wurden und den hochfrequenten Daten aus der Frequenzdomäne sind beide Beiträge in Abbildung 4.12 gegenübergestellt. Die Bayreuther Daten (aus Abb. 4.8) sind auf die absoluten Einheiten der inneren Reibung normiert. Wie bereits aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Exponenten α erwartet, zeigen die Daten eine gute Übereinstimmung der spektralen Form der Spektren. Die Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Daten von Perlmutter et al. lässt sich mit den höherfrequenten Lichtstreudaten (und denen der inneren Reibung) in Einklang bringen, wenn man die Daten auf die Temperatur normiert¹⁰:

$$\chi''[\text{dimensionslose Einheiten}] = \frac{\chi''_{\text{HLS}}}{T} \cdot 3000 \frac{\text{W m K}}{\text{VNU}}. \quad (4.5)$$

Bei Skalierung mit dem von Perlmutter et al. verwendeten Faktor $T^{1,3}$ würde sich der Unterschied der Amplituden der Daten bei 80 K und 21 K um den Faktor 1,5 erhöhen; mit dem Faktor T^1 ergibt sich eine bessere Übereinstimmung. Für das Spektrum bei Raumtemperatur findet sich eine gute Übereinstimmung mit dem für Rayleigh-Streuung erwarteten Verhalten, also ein Debye-Prozess bei der Frequenz ~ 113 MHz,

¹⁰In den Arbeiten von Perlmutter et al. [137, 138] sind für die Faser aus Quarzglas nur die drei in Abbildung 4.12 gezeigten Spektren veröffentlicht. Für weitere Temperaturen finden sich nur die Werte der Exponenten bzw. die Temperaturabhängigkeit bei einer festen Frequenz.

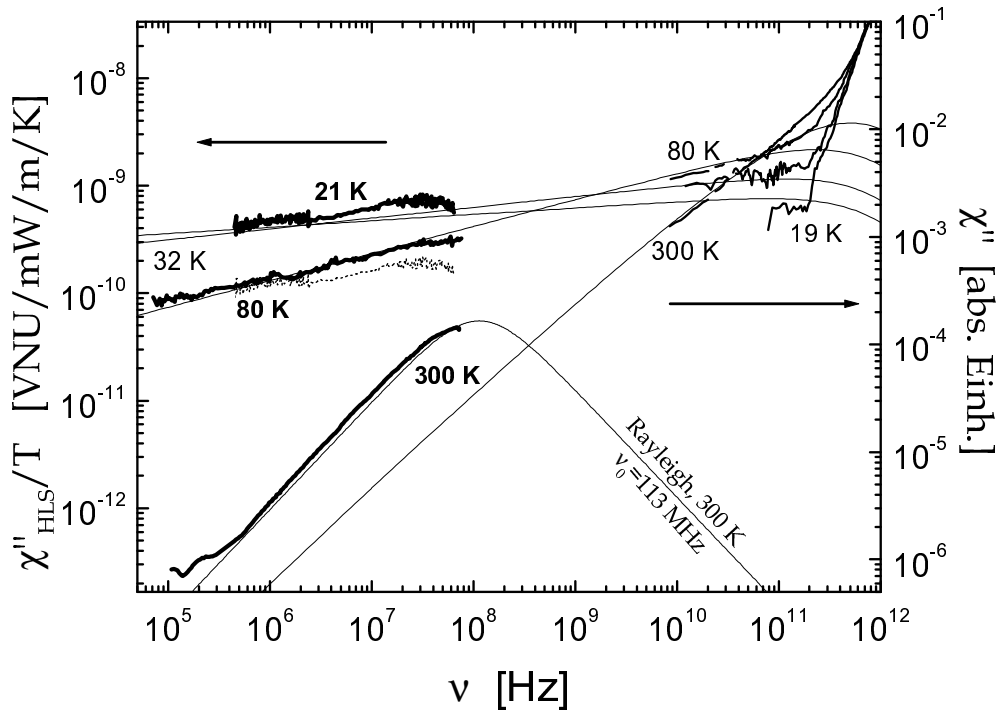


Abbildung 4.12: Daten der heterodynen Spektroskopie (dicke Linien, $T = 293\text{ K}$, 80 K , 21 K) [137] im Vergleich zur inelastischen Lichtstreuung. Die Daten der niederfrequenten Lichtstreuung wurden auf die Temperatur skaliert und sind in Vacuum Noise Units: $\text{mW}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$. (Die dünne gepunktete Linie zeigt die nicht auf die Temperatur normierten 21 K -Daten.) Für die Messung bei 300 K ist außerdem das Verhalten der Rayleigh-Streuung eingezeichnet. Die inelastischen Lichtstreudaten sind wie in Abb. 4.7, S. 72, auf die Werte der inneren Reibung normiert. Die dünnen Linien sind die numerischen Lösungen aus Abb. 4.8

dessen Amplitude höher ist als das Potenzgesetzverhalten durch die thermisch aktivierten Übergänge. Wie für einen langsamen Prozess erwartet, trägt er nicht zu den höherfrequenten Daten der inelastischen Lichtstreuung bei. Für die niedrigeren Temperaturen steigt die Amplitude der thermisch aktivierten Beiträge in diesem Frequenzbereich an und dominiert über den Debyeprozess. Für diese Temperaturen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Extrapolationen bzw. den numerischen Anpassungen der Hochfrequenzdaten.

Abbildung 4.13 zeigt die Daten aus Referenz [137, 138], die unter Berücksichtigung der oben bestimmten Temperaturabhängigkeit der Amplitude, jedoch mit dem aus dieser Arbeit gewonnenen Parameter $\nu_0 = 800\text{ GHz}$ skaliert wurden. Es findet sich eine gute Übereinstimmung der Barrierenhöhenverteilung aus den verschiedenen Methoden. Abgesehen von der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Amplituden lassen sich die unterschiedlichen Lichtstreudaten konsistent mit diesen Parametern beschreiben.

Zusammenfassend lässt sich die spektrale Form der niederfrequenten Lichtstreumessungen an Glasfasern mit dem gleichen Modell thermisch aktivierter Relaxationen beschreiben wie die Schallabsorption und die hochfrequenten Lichtstreumessungen.

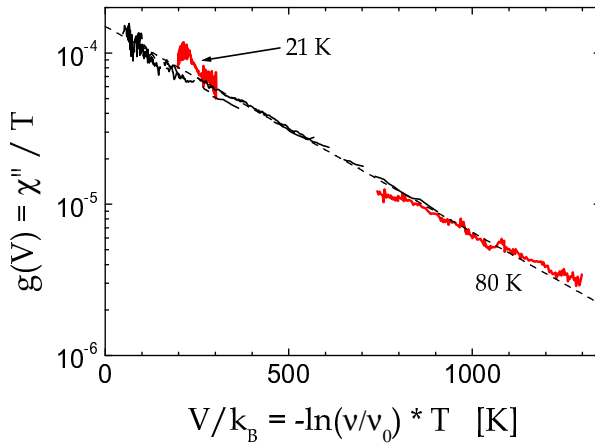


Abbildung 4.13: Barrierenhöhenverteilung $g(V)$ aus den hoch- und niederfrequenten Lichtstreuungen. Die heterodyn Lichtstreuungen von Perlmutter et al. [137] (graue Linien, Temperaturen gekennzeichnet) zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit dieselbe Barrierenhöhenverteilung $g(V) \propto \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 319 \text{ K}}\right)$ (gestrichelte Linie) wie die inelastischen Daten aus der vorliegenden Arbeit (schwarze Linien).

Die Parameter der Breite der Barrierenhöhenverteilung V_0 und der Versuchszeit τ_0 stimmen für alle Daten im Rahmen der Genauigkeit überein. Im Gegensatz zu den akustischen, dielektrischen und interferometrischen Daten ergibt sich aus den Niederfrequenzdaten im Vergleich zur inelastischen Lichtstreuung eine unverstandene Temperaturabhängigkeit der Amplitude $\chi''_{\text{HLS}} \propto T \cdot \chi''$.

4.3.4 Numerisches Verfahren zur Analyse nach dem ADWP-Modell

Es ist tatsächlich erstaunlich, wie gut die verschiedenen Daten – wie in den drei vorangegangenen Abschnitten gezeigt – konsistent mit diesem einfachen Modell beschrieben werden können und wie zuverlässig die Reskalierung der unterschiedlichen Daten die Verteilung der Barrierenhöhen liefert. Obwohl diese gute Übereinstimmung die Näherungen rechtfertigt, die zu den Gleichungen (3.39) für das Potenzgesetzverhalten und (3.41) für Extrahierung der Barrierenhöhenverteilung führen, stellt die numerische Integration des Doppelintegrals (3.29) bzw. (3.31) einen zuverlässigeren Test dieser Annahmen dar. Im Prinzip kann man die Integrale entfalten um aus den experimentellen Daten die Verteilungen $f(E)$ und $g(V)$ zu extrahieren. Allerdings ist eine derartige Entfaltung der Doppelintegrale (3.29) bzw. (3.31) mathematisch problematisch, insbesondere wenn man die (statistischen) Fehler der Messungen berücksichtigt; genau genommen ist auch nicht klar, ob $f(E)$ und $g(V)$ unabhängig voneinander sind. Die Situation verbessert sich, wenn man beispielsweise eine flache Verteilung $f(E) = f_0$ annimmt und die Integration näherungsweise ausführt, um bei der Entfaltung nur noch $g(V)$ bestimmen zu müssen. Es verbleiben jedoch auch dann numerische Probleme der Entfaltung. Aus diesen Gründen stellt es ein zuverlässigeres Verfahren dar, einen physikalisch sinnvollen Ansatz für die Verteilungen zu wählen und die Ergebnisse der numerischen Integration mit den experimentellen Daten zu vergleichen.

Die numerischen Berechnungen erfolgen mit Hilfe des Programms Mathcad PLUS

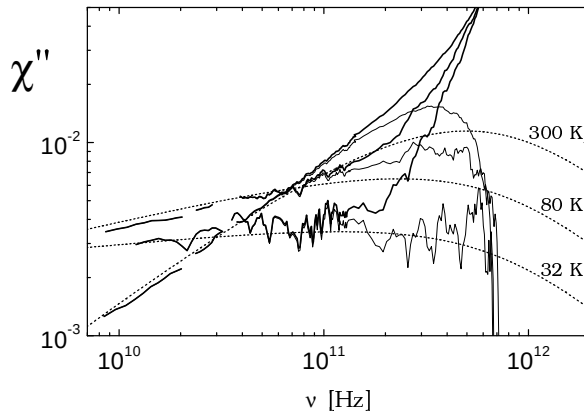


Abbildung 4.14: Vergleich der numerischen Integration (gepunktete Linien) mit den Lichtstreudaten (dicke Linien: Suszeptibilität, dünne Linien: Relaxationsanteil $\chi''_r(\nu)$) für ausgewählte Temperaturen.

6.0. Im Verlauf dieses Kapitels wurde bereits gezeigt, dass die Daten eine flache Verteilung $f(E) = f_0$ und eine exponentielle Verteilung $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$ mit $V_0/k_B = 319 \text{ K}$ nahelegen. Der Wert für V_0 wurde aus der linearen Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $\alpha(T)$ gewonnen (s. Abb. 4.3). Diese Verteilungen bilden den Ansatz für die numerische Lösung des Doppelintegrals (3.29).

Das Integral (3.29) über E und V hat die Grenzen 0 und ∞ , während numerische Integrationen stets nur zu endlichen Werten möglich sind. Durch Vergleich mit den Funktionen $\text{sech}^2(E/2k_B T)$ bzw. der Verteilung $g(V)$ und systematische Variation der Grenzen und der Toleranzen für die Integration wurde sichergestellt, dass die Fehler der Berechnungen keinen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Die Parameter der Verteilungen werden für alle Temperaturen konstant gehalten. Dies stellt eine zusätzliche Einschränkung zur bloßen Extrapolation der Suszeptibilitätsdaten dar, weil die Temperaturabhängigkeit der Amplituden durch das Integral vorgegeben wird.

Die Lösungen der Doppelintegrale, die in den Abbildungen 4.8 und 4.14 gezeigt sind, erlauben eine exaktere Bestimmung der Versuchsfrequenz ν_0 , als dies mit den anderen Methoden der Fall ist: Die Lage der Versuchsfrequenz bestimmt sowohl die Lage des Maximums des Relaxationsspektrums als auch die Frequenz, bei der sich Spektren verschiedener Temperaturen schneiden. Die Frequenzen der Schnittpunkte sind nicht nur genauer definiert als die der breiten Maxima, sie liegen auch bei niedrigeren Frequenzen und damit in einem Bereich, in dem der Relaxationsanteil klar über die Schwingungsbeiträge dominiert.¹¹ Daher wurde diese Methode der Bestimmung von ν_0 bzw. τ_0 gewählt. Ein Vergleich der numerischen Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen liefert den Wert $\nu_0 = 800 \text{ GHz}$, der im Rahmen dieser Arbeit konsistent verwendet wird.¹²

Aus Abbildung 4.8 ist ersichtlich, dass die Integrationen das Niederfrequenzverhalten der Lichtstreudaten wie die innere Reibung so gut beschreiben wie die alleinige Anpassung durch ein Potenzgesetzverhalten. In diesem Bereich beschreibt das eina-

¹¹ Abbildung 4.14 zeigt, dass die Positionen dieser Schnittpunkte in einem Bereich liegen, in dem die Subtraktion des Schwingungsanteils keinen Einfluss auf die Daten hat.

¹² In die Integration von (3.29) geht nur das Verhältnis ν_0/ν ein. Einer Variation von ν_0 entspricht daher eine Verschiebung auf der logarithmischen Frequenzachse.

che Modell mit der exponentiellen Verteilung der Barrieren nicht nur die Temperaturabhängigkeit des Exponenten des Potenzgesetzes, sondern auch die Temperaturabhängigkeit der Amplitude. Darüber hinaus stimmen die Ergebnisse der Integration auch für $T = 300$ K mit den Daten überein, obwohl für diese Temperatur die Proportionalität von $\alpha(T)$ und die Reskalierung der Daten nicht funktionieren. Für höhere Temperaturen, deren Spektren in Abbildung 4.4 gezeigt sind, liefert die numerische Integration die spektrale Form eines Debye Prozesses, d. h. die Niederfrequenzflanke zeigt wie die experimentelle Beobachtung ein Potenzgesetzverhalten mit dem Exponenten Eins, und die Spektren ändern sich nicht mit der Temperatur.

Dieser Befund ist im Widerspruch zu einer Feststellung von Jäckle (1981) [59]: Aus dem Fehlen eines Abfalls der niederfrequenten Lichtstreuungssuszeptibilität von Quarzglas bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur (womit die Suszeptibilität als Funktion der Temperatur keinen Peak zeigt) folgerte Jäckle, dass die Lichtstreuemessungen bei diesen Temperaturen (im Vergleich zur inneren Reibung) einen zusätzlichen Beitrag zeigen. Berechnet man $Q^{-1}(T)$ (bei fester Frequenz) unter Verwendung derselben Parameter wie oben numerisch aus den Doppelintegralen (3.31), so findet man beispielsweise bei der Frequenz von 35 GHz der Brillouinstreuung – wie experimentell beobachtet – einen breiten Peak im Bereich von 120 K; für die Frequenz 350 GHz hingegen findet sich – ebenfalls in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden – bis 1500 K nur der Anstieg zu einem breiten „Plateau“, d. h. das Maximum ist so breit, dass es experimentell wie ein Plateau erscheint. Der physikalische Grund für diesen Befund liegt in der Tatsache, dass die höheren Frequenzen bereits nahe bei der Versuchsfrequenz ν_0 liegen. Mit steigender Frequenz zum Maximum des Relaxationsspektrums, das durch ν_0 gegeben ist, hin wird das Maximum in $Q^{-1}(T)$ immer breiter. Für die Frequenz des Maximums schließlich findet sich nur ein monotoner Anstieg zum Sättigungswert. Das ADWP-Modell beschreibt damit das beobachtete Relaxationsverhalten von 10 K bis zur Glasübergangstemperatur T_g .

Vergleicht man die durch Subtraktion des Relaxationsanteils erhaltenen Spektren von $\chi_r''(\nu)$ im Bereich des Maximums der Relaxationsspektren genauer mit den Ergebnissen der numerischen Berechnung (s. Abb. 4.14), so fällt auf, dass die experimentellen Spektren schmäler sind, als sie nach dem einfachen Modell sein sollten. Bei etwas kleineren Frequenzen als der des Maximums zeigt das experimentelle Spektrum eine Erhöhung, bei höheren Frequenzen fällt es schneller ab. Insbesondere fällt der Hochfrequenzflügel der Relaxationsspektren systematisch steiler ab als es für einen Relaxationsprozess möglich ist (die Hochfrequenzflanke fällt steiler ab, als $\chi_r''(\nu) \propto \nu^{-1}$, das Verhalten, das man für einen Debye Prozess erwartet). Dies kann verschiedene Ursachen haben: (i) Das Subtraktionsverfahren ist in diesem Bereich eine schlechte Näherung. Allerdings zeigt sich die Erhöhung bereits in einem Bereich, in dem sich $\chi_r''(\nu)$ praktisch nicht vom experimentellen Spektrum unterscheidet (s. Abb. 4.14). (ii) Das Absinken der Amplitude des Bosonpeaks mit steigender Temperatur ist für unseren Temperaturbereich nicht zu vernachlässigen. Damit würden wir bei höheren Temperaturen einen etwas zu großen Beitrag der Schwingungen subtrahieren. Aller-

dings fällt das Signal für alle Temperaturen im Rahmen des Fehlers gleichermaßen zu schnell ab, was gegen diese Annahme spricht. (iii) Im Übergangsbereich zwischen Relaxationen und Bosonpeak können beide Beiträge nicht als voneinander unabhängig angesehen werden, weshalb die einfache Subtraktion versagt.

Das zu steile Abfallen auf der Hochfrequenzflanke könnte man durch Ungenauigkeiten des Subtraktionsverfahrens erklären; die erhöhte Intensität auf der Niederfrequenzseite hingegen nicht. Hier könnte sich zeigen, dass die Separation von Schwingungen und Relaxationen in diesem Bereich unzulässig ist, weil beide Prozesse nicht streng unabhängig sind.

Andererseits könnte auch eine Verteilungsfunktion $g(V)$, die im Vergleich zur Exponentialfunktion bei niedrigen Barrieren eine leichte Erhöhung zeigt, für diese Abweichungen verantwortlich sein. Hierzu müsste man jedoch zusätzliche Parameter der Verteilungsfunktion einführen. Dies rechtfertigt sich wegen der geringen Abweichungen vom einfachen Verhalten nur, wenn er zu einer physikalisch sinnvollen Erweiterung des Modells führt. Es scheint bemerkenswert, dass sich das asymptotische Potenzgesetzverhalten des Niederfrequenzflügels der Suszeptibilität aufgrund der Erhöhung zu höheren Frequenzen erstreckt, als es nach dem einfachen Modell zu erwarten wäre.

Kapitel 5

Quasi-elastische Lichtstreuung von CKN

5.1 Ergebnisse

Depolarisierte Messungen an der CKN-Probe (CKN: $\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$) wurden in Fast-Vorwärts- und Fast-Rückwärtsstreugeometrie, Abbildung 2.1, S. 15, aufgenommen. Die Laserleistung am Ort der Probe betrug etwa 200 mW. Die Geometrie des Aufbaus vermeidet Beiträge der Kryostatenfenster und der Küvette zum Signal. Die Messungen erfolgten in depolarisierter Streugeometrie (VH-Geometrie). Es wurden Spektren mit den FSR 300 GHz, 37,5 GHz und 10 GHz aufgenommen, wobei jeweils im Doppelscanbetrieb gemessen wurde, d. h. über je zwei Transmissionsordnungen auf beiden Seiten der elastischen Linie. Der typische Überlappungsbereich der Spektren beträgt einen Faktor drei auf der Frequenzachse. Für 310 K wurden zusätzlich Spektren mit den FSR 20 GHz und 150 GHz aufgenommen, was den Überlappungsbereich auf etwa einen Faktor 7–8 erhöht (s. Abb. 2.7, S. 28). Bei Verwendung der Interferenzfilter stimmen die Spektren im Überlappungsbereich mit einer Genauigkeit von etwa 1% d. h. innerhalb des statistischen Fehlers der Messungen, überein. Diese Übereinstimmung demonstriert, dass die Beiträge der höheren Transmissionsordnungen das Signal nicht verfälschen. Der experimentell bestimmte Kontrast der Apparatur ist im gesamten Frequenzbereich $\nu > 1 \text{ GHz}$ besser als 10^9 . Die Unterdrückung der elastischen Linie wird außerdem durch einen Vergleich der Spektren des FSR 10 GHz mit Spektren des FSR 9 GHz überprüft, wie dies ähnlich auch in der Ramanspektroskopie Anwendung findet (s. z. B. Ref. [151, 152]). Für die FSR größer als 37,5 GHz wurden Spektren sowohl für die Streuwinkel 10° wie auch 170° aufgenommen. Bei den kleineren FSR wurden nur Spektren der Rückstreugeometrie aufgenommen.

Abbildung 5.1 zeigt die depolarisierten Lichtstremessungen von CKN. Für die FSR größer als 37,5 GHz findet sich mit Ausnahme des Lecksignals der Brillouinlinie kein Unterschied der Spektren verschiedener Streugeometrien. Für die kombinierten

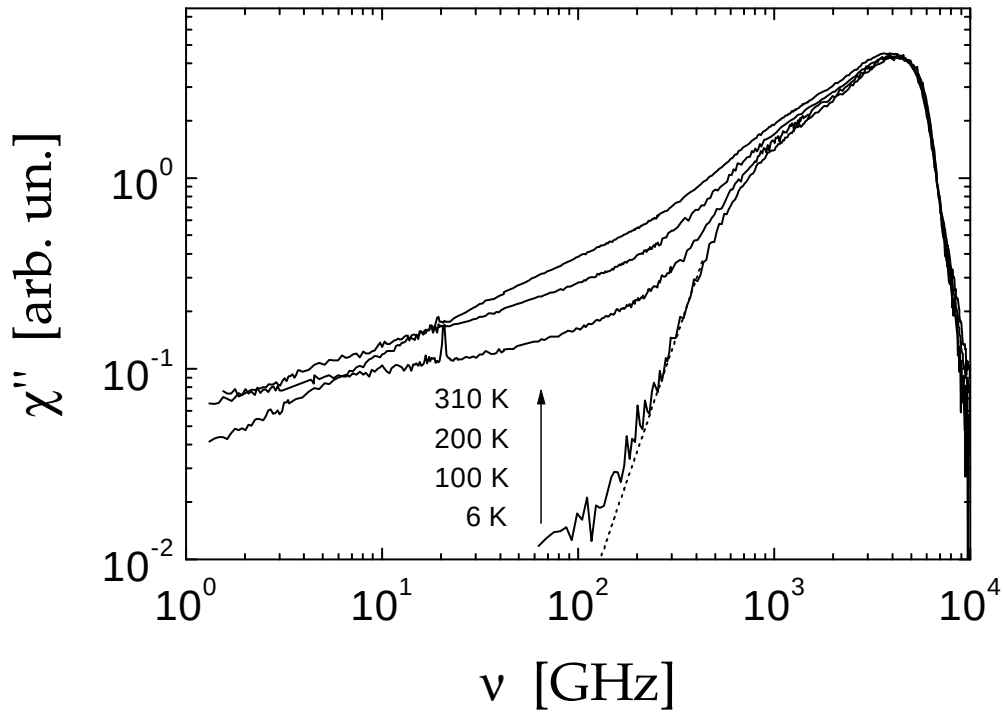


Abbildung 5.1: Niederfrequente Lichtstreuenspektren von CKN. Die Monochromatordaten (für Frequenzen größer als etwa 150 GHz) stammen von Sokolov [87, 109]. Die gepunktete Linie zeigt eine Anpassung mit $\chi'' \propto \nu^3$ an den steilsten Bereich des Tieftemperspektums.

Spektren der Abbildung 5.1 wurden bei hohen Frequenzen die Vorwärtsstreuendaten verwendet, bei denen die Beiträge der Brillouinlinien besser unterdrückt sind. Allerdings findet sich auch hier (insbesondere bei der niedrigsten Temperatur) ein kleiner Beitrag der Brillouinlinie, der daher stammt, dass ein Teil des Laserstrahls an den Oberflächen reflektiert wird. Im Vergleich zu Quarzglas (s. Abb. 4.2) ist das Signal für CKN wesentlich höher¹. Daher weisen die CKN-Spektren eine bessere Zählstatistik auf, und die Messungen lassen sich zu niedrigeren Frequenzen erweitern.

Die Suszeptibilitätsspektren von CKN in Abbildung 5.1 zeigen bei niedrigen Frequenzen ein Potenzgesetzverhalten ($\nu \lesssim 100$ GHz), an das sich eine Schulter bei etwa 200–500 GHz anschließt, die vom Bosonpeak stammt. Das Signal durch Schwingungsbeiträge bei höheren Frequenzen steigt bis zum Ende des akustischen Spektrums an, das sich bei einigen THz findet. Bei der niedrigsten Temperatur (hier existieren nur Monochromatordaten) ist der Relaxationsanteil der quasi-elastischen Streuung vernachlässigbar; das Spektrum zeigt im Wesentlichen Schwingungsbeiträge. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erläutert, erwartet man für unordnungsinduzierte Lichtstreuung an hochfrequenten Schallwellen mit debyescher Zustandsdichte genau dieses Verhalten $\propto \nu^3$ [42, 59]. Aufgrund dieses Befundes sowie der niedrigen Temperatur, bei der dieses Spektrum aufgenommen wurde, kann man davon ausgehen,

¹Wegen der unterschiedlichen Streugeometrien lassen sich die Signalamplituden der verschiedenen Messungen nicht direkt vergleichen.

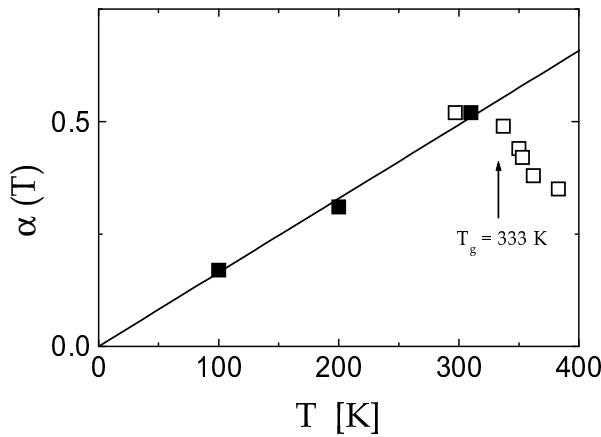


Abbildung 5.2: Exponent $\alpha(T)$ der Niederfrequenzflanke des Spektrums von CKN (volle Quadrate). Die Anpassung gemäß der Proportionalität liefert $\alpha = T/610 \text{ K}$ (Linie). Zum Vergleich sind auch Ergebnisse bei höheren Temperaturen gezeigt (offene Quadrate, aus [89]).

dass dieses Spektrum eine gute Näherung des Schwingungsbeitrags bei tiefer Temperatur darstellt.

Bei höheren Temperaturen ist es klar, dass bei niedrigen Frequenzen im Bereich des Potenzgesetzverhaltens Schwingungsbeiträge vernachlässigt werden können und dass hier das Spektrum von Relaxationsprozessen dominiert wird. Analog zu den Ergebnissen von Quarzglas sind die Exponenten dieses Potenzgesetzverhaltens des Niederfrequenzflügels kleiner als Eins und nehmen mit steigender Temperatur zu. Wie für Raumtemperatur bereits im experimentellen Teil gezeigt, finden sich in den Spektren keine Anzeichen für ein „Knie“, d. h. einen Übergang von einem Potenzgesetz mit Exponenten kleiner als 1 bei höheren Frequenzen zu einem Potenzgesetz mit Exponenten 1 bei niedrigeren Frequenzen. Statt dieses Übergangs, bei dem die Spektren mit fallender Temperatur „steiler“ werden sollten, beobachtet man das umgekehrte Verhalten, dass die Exponenten mit sinkender Temperatur abnehmen.

Die Temperaturabhängigkeit des Exponenten des Potenzgesetzes ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Eine Proportionalitätsanpassung der Bayreuther Daten liefert im Bereich $T < T_g$ den Befund $\alpha = T/610 \text{ K}$. Im Rahmen des Modells thermisch aktivierter Relaxationen in Doppelmuldenpotentialen (s. Kap. 3.6.1) entspricht dies einer exponentiellen Verteilung der Barrierenhöhen, also $g(V) \propto \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 610 \text{ K}}\right)$.

Bei Temperaturen oberhalb von T_g (Daten von Gapiński et al., 1999 [89]) nimmt der Exponent ab. Es ist nicht verwunderlich, dass bei Temperaturen der Größenordnung T_g Abweichungen vom ADWP-Modell auftreten, da die Näherungen für Temperaturen unterhalb von T_g aufgestellt wurden (s. S. 55). Es ist zu erwarten, dass sich die Verteilung der Barrierenhöhen mit steigender Temperatur durch die Änderung der elastischen Konstanten ändert und dass bei weiterer Erhöhung der Temperatur die Annahme von „festen“ Potentialbarrieren nicht mehr gültig ist.

Der Glasübergang findet, wie in Abschnitt 1.1 dargelegt, als kontinuierlicher Prozess statt, der sich im Niederfrequenzbereich ($\nu \lesssim 1 \text{ Hz}$) in einem steilen Anstieg der Relaxationszeiten äußert. Es erscheint daher bemerkenswert, dass sich das Relaxationsverhalten im GHz-Bereich im selben Temperaturbereich signifikant ändert, in dem auch Änderungen der langsamen Dynamik beobachtet werden. Es ist nicht klar, wie

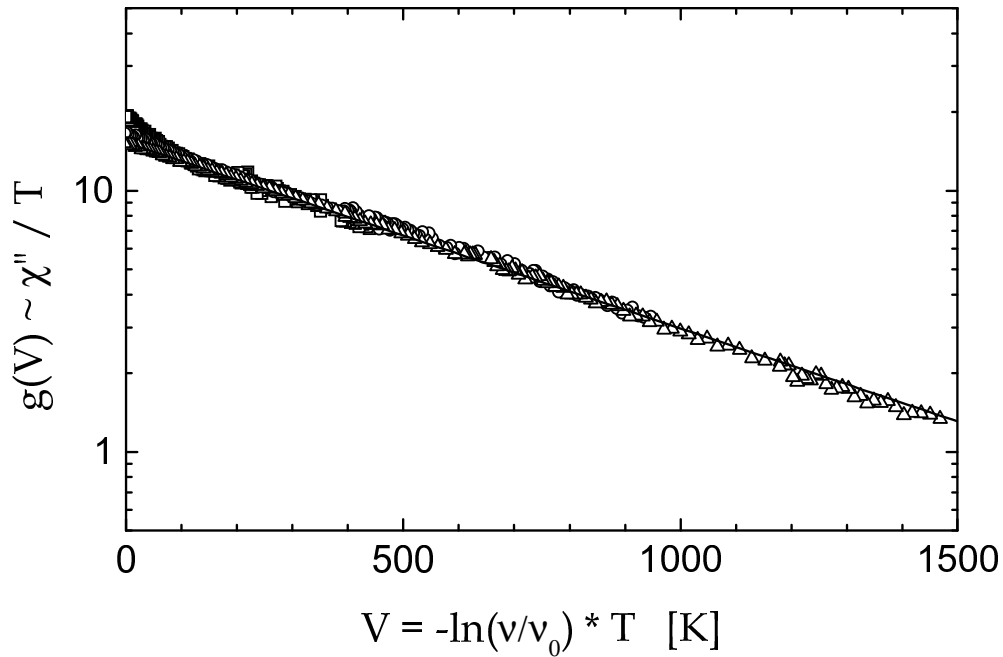


Abbildung 5.3: Verteilung der Barrierenhöhen durch Reskalierung der CKN-Daten ($\square$: 100 K; $\circ$: 200 K; $\triangle$: 310 K). Die Linie beschreibt die exponentielle Verteilung: $g(V) \propto \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 610 \text{ K}}\right)$. Für die Reskalierung wurde $\nu_0 = 150 \text{ GHz}$ verwendet.

dieser interessante Befund zu erklären ist.

Die spektrale Form der Spektren der beiden Streuwinkel 10° und 170° stimmen mit Ausnahme des Bereichs der Brillouinlinien mit einer Genauigkeit von besser als 1 % überein. Dies lässt sich verstehen, wenn die räumliche Korrelationslänge der strukturellen Relaxationen, die zum Signal führen, wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts.

5.2 Barrierenhöhenverteilung $g(V)$ durch Reskalierung der experimentellen Daten

In Abschnitt 3.6.1 wurde gezeigt, dass man unter Verwendung von Gleichung (3.41) die Verteilung der Barrierenhöhen $g(V)$ aus den experimentellen Daten gewinnen kann. In Abschnitt 4.3.1 wurde eine Reskalierung der Lichtstreudaten und der Daten der inneren Reibung von Quarzglas vorgenommen (Abb. 4.9, S. 75). Es fand sich eine Masterkurve für die Barrierenverteilung $g(V)$ und eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Methoden. Für CKN sind keine Daten der inneren Reibung im Frequenzbereich der Lichtstreuung (i. e. Brillouindaten) verfügbar, so dass kein Vergleich mit Schallabsorptionsdaten möglich ist.

In Abbildung 5.3 sind gemäß Gleichung (3.41) die $\log(\nu)$ -Achsen der Daten mit T multipliziert und die Q^{-1} - bzw. $\chi''(\nu)$ -Achsen durch T dividiert. Der einzige Para-

meter für die Reskalierung ist die Versuchsfrequenz $\nu_0 = (2\pi\tau_0)^{-1}$, die für $\nu_0 = 150$ GHz zu einer Masterkurve führt.

Ähnlich wie für Quarzglas findet sich eine exzellente Übereinstimmung der verschiedenen Datensätze und erwartungsgemäß die exponentielle Verteilung $g(V) \propto \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 610 \text{ K}}\right)$. Bei den kleinsten Barrierenhöhen stammen die geringen Abweichungen nach oben daher, dass in diesem Bereich bereits der Bosonpeak geringfügig zum Spektrum beiträgt. Die CKN-Daten lassen sich für den Temperaturbereich unterhalb von $T_g \simeq 333$ K gut durch das ADWP-Modell mit der Verteilung der Barrierenhöhen $g(V) \propto \exp\left(\frac{-V}{k_B \cdot 610 \text{ K}}\right)$ beschreiben. Die Versuchsfrequenz beträgt $\nu_0 = 150$ GHz.

5.3 Relaxationsbeiträge

Analog zum Abschnitt 4.2.3 können auch für CKN die Relaxationsbeiträge zum Spektrum gewonnen werden. In den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 wurden das Verfahren und die Voraussetzungen hierfür bereits erläutert, so dass es hier genügt, auf die Besonderheiten von CKN einzugehen. Hier ist die Situation besser als im Fall von Quarzglas, weil einerseits Ramanmessungen zu höheren Frequenzen existieren, die die Bestimmung des Schwingungsanteils und die Normierung der Spektren verbessern und andererseits die Statistik aufgrund des höheren Signals besser ist. Für CKN zeigen sich im Wesentlichen sehr ähnliche Befunde wie für Quarzglas. Insbesondere ist der niederfrequente Schwingungsbeitrag bei tiefen Temperaturen proportional zu ν^3 und stimmt damit – wie für Quarzglas – mit den Vorhersagen des Martin-Brenig-Modells [144] im Rahmen der Kontinuumstheorie der Lichtstreuung überein².

Um einen besseren Eindruck vom spektralen Verlauf der Relaxationen zu erhalten, wird versucht die Schwingungsbeiträge abzutrennen – analog wie dies für Quarzglas in Abschnitt 4.2.3 geschah. Der Schwingungsbeitrag wird durch das Spektrum bei 6 K gewonnen, das gemäß ν^3 zu niedrigeren Frequenzen extrapoliert wird. Im Fall von CKN ist der Schwingungsbeitrag im Bereich der Extrapolation so gering, dass die gewählte Extrapolation die spektrale Form des erhaltenen Relaxationsspektrums $\chi''_r(\nu)$ nicht beeinflusst. Die Relaxationsspektren aus Abbildung 5.4 ergeben sich durch Subtraktion des Schwingungsbeitrags von den jeweiligen Mess-Spektren. Zur Verbesserung der Genauigkeit des Verfahrens wird die Verschiebung und geringfügige Änderung der Amplitude des Schwingungsbeitrags mit steigender Temperatur berücksichtigt. Diese ist im Gegensatz zu Quarzglas nicht völlig vernachlässigbar; die Glasübergangstemperatur $T_g(\text{CKN}) = 333$ K ist im Falle von CKN nur geringfügig oberhalb der höchsten verwendeten Temperatur ($T_g(\text{a-SiO}_2) = 1480 \text{ K} \gg 300 \text{ K}$). Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Schwingungsspektrums aufgrund des „Weicherwerdens“ der Struktur wird das gesamte Schwingungsspektrum

²Bei den niedrigsten Frequenzen sind die Abweichungen von der Proportionalität zu ν^3 wohl darauf zurückzuführen, dass der Relaxationsbeitrag auch bei dieser niedrigen Temperatur nicht vollständig zu vernachlässigen ist.

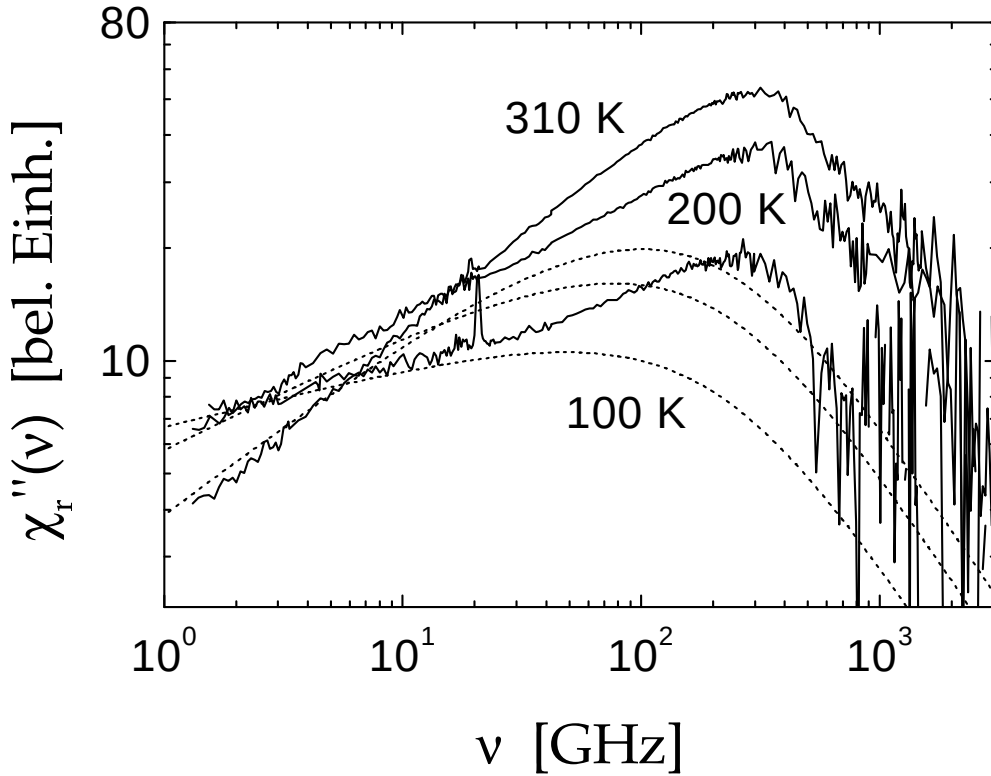


Abbildung 5.4: Relaxationsbeitrag der Lichtstreuenspektren von CKN nach Subtraktion der Schwingungsbeiträge (durchgezogene Linien). Anpassung mit einer exponentiellen Verteilung von Barrierenhöhen mit $V_0/k_B = 610$ K (gepunktete Linien). $\nu_0 = 222$ GHz.

gemäß der Verschiebung des mikroskopischen Peaks bei etwa 3000 GHz verschoben. Es stellt sich heraus, dass die Berücksichtigung dieser Verschiebung das erhaltene Relaxationsspektrum nicht wesentlich beeinflusst [77]. Dies wird auch erwartet, weil bei niedrigen Frequenzen der Schwingungsbeitrag gering ist und die Verschiebung des Schwingungsspektrums klein ist. Die so erhaltenen Relaxationsspektren $\chi_r''(\nu)$ sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

Die gepunkteten Linien zeigen numerische Berechnungen, die in der gleichen Weise wie die für Quarzglas durchgeführt wurden (s. Abschn. 4.3.4), wobei für $V_0 = 610$ K der Parameter für CKN verwendet wurde. Bestimmt man die Versuchsfrequenz ν_0 wie in Abschnitt 4.3.4 aus den Schnittpunkten der Spektren bei niedrigen Frequenzen, erhält man $\nu_0 \simeq 222$ GHz. Im Rahmen der jeweiligen Fehler ist dieser Wert in guter Übereinstimmung zum Wert von 150 GHz, der aus der Reskalierung der Daten gewonnen wurde. Wie Abbildung 5.4 weiter zeigt, ergibt sich im Niederfrequenzbereich, in dem die Fehler des Subtraktionsverfahrens gering sein sollten, eine gute Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit der Amplituden.

Bei höheren Frequenzen ergeben sich signifikante Abweichungen der berechneten von den experimentell erhaltenen Spektren. Die experimentellen Spektren erstrecken sich zu höheren Frequenzen und zeigen dort eine deutliche Überhöhung im Vergleich zu den berechneten Relaxationsbeiträgen aus dem ADWP-Modell. Bei 310 K ist diese

Überhöhung ($\chi''_{\text{r,exp}}(\nu_{\text{max}})/\chi''_{\text{r,ADWP}}(\nu_{\text{max}}) \simeq 2,8$) deutlich höher als bei 100 K ($\simeq 1,8$). Dies bedeutet, dass die Gesamtamplitude des Relaxationsbeitrags der Spektren, d. h. das Integral über die Spektraldichte der Relaxationen, $\int_0^\infty \chi''_{\text{r}}(\nu) \frac{d\nu}{\nu}$ mit steigender Temperatur zunimmt. Interpoliert man den Relaxationsanteil aus Abbildung 5.4 gemäß dem beobachteten Potenzgesetzverhalten zu niedrigeren Frequenzen, so ergibt sich, dass dieses Integral von 100 K bis Raumtemperatur um etwa 30 % zunimmt. Dieser Anstieg entspricht in etwa der Genauigkeit der Subtraktions- und Extrapolationsverfahren, so dass die Daten auch mit einem konstanten Verhalten – wie im ADWP-Modell angenommen – erklärt werden könnten. Andererseits könnte ein geringer Anstieg auch darauf zurückzuführen sein, dass die Zustandsdichte der Relaxationen auch unterhalb von T_g geringfügig zunimmt oder dass es zusätzliche Beiträge zum Spektrum gibt.

Die signifikante Überhöhung der Spektren im Vergleich zur Anpassung nach dem ADWP-Modell kann nicht durch die Fehler des Subtraktionsverfahrens erklärt werden. Hierfür muss eine andere Ursachen gesucht werden. Die einfachste Erklärung ist die, dass Schwingungs- und Relaxationsbeiträge nicht – wie oben angenommen – als unabhängig von einander angenommen werden dürfen. In der Literatur gibt es wenig Arbeiten, die eine Kopplung von Relaxationen und Schwingungen behandeln. Winterling hat zwei Streumechanismen für Licht an Relaxationen vorgeschlagen (1975) [42]: (i) Direkte Streuung von Photonen an strukturellen Relaxationen. (ii) Streuung der Photonen an Schwingungen, die durch Relaxationen gedämpft werden, wobei der gedämpfte Teil als quasi-elastische Streuung auftritt. In den meisten Arbeiten wird nur der erste Mechanismus behandelt und damit keine Wechselwirkung von Schwingungen und Relaxationen berücksichtigt. Der zweite Ansatz wurde im Rahmen des Gochiaev-Modells (1991) [147] weiterentwickelt³ [153, 154].

Im Rahmen dieses Modells knüpfen Relaxationen als Memory-Funktion der elastischen Antwortfunktion an die Schwingungen an. Die elastische Antwortfunktion für eine Schwingung der Frequenz Ω ist gegeben durch [42, 154]:

$$D(\Omega, \omega) = \frac{1}{\omega^2 - \Omega^2[1 - M(\omega, \Omega)]}, \quad (5.1)$$

wobei $M(\omega, \Omega)$ eine Memory-Funktion ist, die die Dämpfung der Schwingung charakterisiert. Im einfachsten Fall, für eine Debye-Relaxation, ist die Memory-Funktion proportional zu $M(\omega, \Omega) \propto (1 - i\omega\tau)^{-1}$. Für das ADWP-Modell der Relaxationen ist der Imaginärteil des Memory-Kerns $M''(\omega)$ proportional zu $\chi''_{\text{r}}(\nu)$ aus dem Doppelintegral (3.29); den Realteil $M'(\omega)$ erhält man analog, wobei man den Faktor $2\pi\nu\tau = \omega\tau$ des Doppelintegrals (3.29) durch 1 ersetzt.

Um aus Gleichung (5.1) das Gesamtspektrum zu erhalten, muss man über alle Schwingungsmoden summieren. Hierbei kann man näherungsweise annehmen, dass

³Gochiaev, Maliniovsky, Novikov, Sokolov (1991); Novikov, Duval, Kisliuk, Sokolov (1995); Sokolov, Novikov, Strube (1997)

das Schwingungsspektrum durch das Tieftemperaturspektrum gegeben ist, für das der Relaxationsanteil vernachlässigbar ist [146, 147, 154].

Für kleine Frequenzen ($\omega \ll \Omega$) ist das Ergebnis dieses zweiten Modells, d. h. der indirekten Kopplung der Relaxationen an die Lichtstreuung, proportional zum Ergebnis für die direkte Streuung von Licht an Relaxationen⁴ [58, 146]. Damit könnte sich dieses Modell rechtfertigen, indem sich die Abweichungen vom einfachen Modell im Bereich in der Nähe der Schwingungsmoden (Bosonenpeak) erklären lassen. Der Aufwand für eine umfassende quantitative Analyse im Rahmen dieses Modells übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Die Überhöhungen in Abbildung 5.4 zeigen, dass die Vernachlässigung der Kopplung von Relaxation und Schwingungen im Rahmen des ADWP-Modells im Spektralbereich nahe des Bosonpeaks nicht gerechtfertigt ist. Wie erwartet, lassen sich die Daten gut durch das einfache ADWP-Modell beschreiben, wenn die Separation von Schwingungen und Relaxationen groß ist: also bei kleinen Frequenzen.

⁴Theodorakopoulos und Jäckle (1976), Novikov et al. (1997)

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit quasi-elastischer Lichtstreuung an Gläsern.

Es wurde ein optisches Labor eingerichtet und ein Tandem-Fabry-Perot-Interferometer (Tandem-FPI, Sandercock) aufgebaut und in Betrieb genommen. Bei den ersten Messungen stellte sich heraus, dass selbst beim Tandem-FPI höhere Transmissionsordnungen (Vielfache von 20 freien Spektralbereichen) zum Signal beitragen. Es wird gezeigt, dass das Auftreten eines spektralen „Knies“ in früheren Messungen des Glasbildners Kalzium-Kalium-Nitrat (CKN) auf ein Artefakt zurückzuführen ist, das durch diese Beiträge verursacht wird. Im Rahmen der (idealisierten) Modenkopplungstheorie war für die Suszeptibilität dieses Knies als Übergang von einem Potenzgesetzverhalten mit einem Exponenten kleiner Eins bei hohen Frequenzen zu einem „weißen Rauschen“ (Exponent Eins) bei niedrigeren Frequenzen für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c erwartet worden. Das bei CKN ursprünglich beobachtete Knie konnte im Rahmen der Theorie quantitativ beschrieben werden. Es wird gezeigt, wie die Beiträge höherer Ordnungen durch Verwendung geeigneter Interferenzfilter unterdrückt werden können. Bei Unterdrückung der Artefakte zeigt sich im Fall von CKN für Frequenzen oberhalb von etwa 1 GHz statt des erwähnten Knies ein frequenzunabhängiger Exponent kleiner Eins. Dieser Exponent α nimmt unterhalb von T_g mit sinkender Temperatur ab: $\alpha \propto T$.

Um Spektren bei niedrigen Relaxationsamplituden tief im Glas aufzunehmen, wurde zunächst der Kontrast der Apparatur verbessert. Dies geschieht durch Einführung zusätzlicher Aperturen im Strahlengang des Spektrometers. Die Aufnahme der niedrigen Signale geschieht durch Verwendung einer Avalanche-Photodiode mit hoher Quantenausbeute und niedrigem Dunkelrauschen. Zur Verbesserung des Mess-Signals wurde für die depolarisierten Messungen ein Aufbau in totaler Rückstreuung realisiert (180°-Rückstreuung). Dieser Aufbau reduziert bei verbesserter Ausnutzung des Streuvolumens die Zahl der optischen Komponenten und die Freiheitsgrade der Justage. Dies ermöglicht den monatelangen Betrieb der Apparatur ohne Nachjustage und die Aufnahme von niedrigsten Signalamplituden. Die an der Apparatur durchgeführten Messungen erstrecken sich insgesamt über etwa 10 Größenordnungen der Intensität und etwa 5 Größenordnungen der Frequenz. Der realisierte Aufbau stellt die wohl leistungsfähigste Apparatur zur niederfrequenten inelastischen Lichtstreuung dar.

Dies ermöglicht die Aufnahme von Signalen, die etliche Größenordnungen niedriger sind als die bisher zugänglichen. Existierende Ramanmessungen an Quarzglas wurden um etwa eine Größenordnung zu niedrigeren Frequenzen bis unterhalb von 10 GHz erweitert. Erstmals wurde die spektrale Form schneller Relaxationsprozesse bei tiefen Temperaturen im Glas aufgelöst.

Die Temperaturabhängigkeit der depolarisierten Spektren von Quarzglas, deren Intensität etwa 5 Größenordnungen unter der des Maximums der Brillouinlinie liegt, wurde im Temperaturbereich $19\text{ K} < T < 1600\text{ K}$ aufgenommen. Bei niedrigen Frequenzen bis etwa zum Auftreten des Bosonpeaks findet sich für die Suszeptibilität ein Potenzgesetzverhalten mit einem Exponenten kleiner oder gleich Eins: Bei Temperaturen unterhalb von 200 K ist der Exponent proportional zur Temperatur, bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur ist er gleich Eins. Die Daten sind in guter quantitativer Übereinstimmung mit einem Modell, das Relaxationen in Gläsern thermisch aktivierten Übergängen in Doppelmuldenpotentialen zuschreibt. Es wird angenommen, dass es sich bei diesen asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen (ADWPs) um dieselben Potentiale handelt, die für die universellen Tieftemperatureigenschaften der Gläser verantwortlich gemacht werden. Hierbei werden die Voraussagen des Modells bezüglich der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationen erstmals in einem Experiment simultan geprüft. Es findet sich eine exponentielle Verteilung der Barrierenhöhen $g(V) \propto \exp(-V/V_0)$. Für den gesamten Temperaturbereich $T < T_g$ kann die Verteilung der Asymmetrieparameter $f(E) = f_0$ als konstant angenommen werden.

Darüberhinaus wurden die Lichtstreudaten mit denen der inneren Reibung Q^{-1} verglichen. Es zeigt sich, dass sich das Potenzgesetzverhalten innerhalb eines Faktors 2 bis zu Frequenzen von etwa 500 Hz fortsetzt. Für Temperaturen oberhalb von etwa 10 K können Relaxationen von Quarzglas für die innere Reibung, den dielektrischen Verlust, Neutronen- und Lichtstreuung über den gesamten Frequenzbereich unterhalb des Beginns des Bosonpeaks sehr gut mit nur zwei Parametern beschrieben werden: $\nu_0 = 800\text{ GHz}$ und $V_0 = k_B \cdot 319\text{ K}$. Mit vielen anderen Methoden wurde experimentell gefunden, dass sich die Tieftemperatureigenschaften von Quarzglas ($T \lesssim 1\text{ K}$) gut im Rahmen des Tunnelmodells beschreiben lassen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass dieses Modell bis zum Bereich der Glasübergangstemperatur anwendbar ist, wenn man berücksichtigt, dass Relaxationen bei höheren Temperaturen thermisch aktiviert erfolgen und dass die Verteilung der Barrierenhöhen nach oben beschränkt ist.

Auch für CKN lässt sich die quasi-elastische Lichtstreuung für den Bereich $T < T_g$ durch das gleiche Modell beschreiben. Die Parameter für CKN sind: $\nu_0 = 150\text{ GHz}$ und $V_0 = k_B \cdot 610\text{ K}$.

Es ist überraschend, dass dieses einfache ADWP-Modell die Daten über einen so großen Frequenz- und Temperaturbereich beschreiben kann. In Anbetracht der vielen Näherungen, die bei der Ableitung eingingen, erwartet man, dass sich auch Abweichungen vom vorhergesagten Verhalten zeigen. In der Tat ist aus weiteren Messun-

gen, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführt wurden, bekannt, dass dieses Modell in seiner einfachsten Form, die hier verwendet wurde, nicht für alle Gläser universell gilt. Andererseits sollte der Befund, dass das Modell das Verhalten des paradigmatischen Quarzglases bemerkenswert gut beschreibt, bei Verfeinerungen von Modellen zur Beschreibung von Relaxationen in Gläsern berücksichtigt werden.

Veröffentlichungen

Light scattering spectra of fast relaxation in silica and $\text{Ca}_{0,4}\text{K}_{0,6}(\text{NO}_3)_{1,4}$ glasses

J. Wiedersich, N. V. Surovtsev, V. N. Novikov, E. Rössler, A. P. Sokolov

Phys. Rev. B, submitted

A comprehensive light scattering study of the glass former toluene

J. Wiedersich, N. V. Surovtsev, E. Rössler

J. Chem. Phys., **113**, 1143 (2000)

Inelastic light scattering in B_2O_3 glasses with different thermal histories

N. V. Surovtsev, J. Wiedersich, A. E. Batalov, V. N. Novikov, M. A. Ramos, E. Rössler

J. Chem. Phys., **113**, 5891 (2000)

Spectral Shape of Relaxations in Silica Glass

J. Wiedersich, S. V. Adichtchev, E. Rössler

Phys. Rev. Lett. **84**, 2718 (2000) and cond-mat/9910347

Light scattering spectra of fast relaxation in B_2O_3 glass

N. V. Surovtsev, J. A. H. Wiedersich, E. Duval, V. N. Novikov, E. Rössler, A. P. Sokolov

J. Chem. Phys., **112**, 2319 (2000)

Observation of propagating acoustic vibrational modes in glasses by Raman scattering

E. Duval, L. Saviot, N. V. Surovtsev, J. Wiedersich, A. J. Dianoux

Phil. Mag. B, **79**, 2051, (1999)

q-Dependence of Low-Frequency Raman Scattering in Silica Glass

N. V. Surovtsev, J. Wiedersich, V. N. Novikov, E. Rössler, E. Duval

Phys. Rev. Lett., **82**, 4476, (1999) and cond-mat/9904386

Fast and slow relaxation processes in glasses

J. Wiedersich, T. Blochowicz, S. Benkhof, A. Kudlik, N. V. Surovtsev, Ch. Tschirwitz, V. N. Novikov, E. Rössler

J. Phys. Condensed Matter, **11**, A147, (1999)

Molecular Motion in the two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite

S. Dvinskikh, G. Benini, J. Senker, M. Vogel, J. Wiedersich, A. Kudlik, E. Rössler

J. Phys. Chem. B, **103**, 1727, (1999)

Light-scattering spectra of fast relaxation in glasses

N. V. Surovtsev, J. A. H. Wiedersich, V. N. Novikov, E. Rössler, A. P. Sokolov

Phys. Rev. B, **58**, 14888 (1998)

On Polyamorphism of triphenyl phosphite

J. Wiedersich, A. Kudlik, J. Gottwald, G. Benini, I. Roggatz, E. Rössler

J. Phys. Chem., **101**, 5800 (1997)

Schnelle Temperaturzyklen:**Eine neue Methode zur Untersuchung der Tunneldynamik**

J. Wiedersich

Diplomarbeit, Universität Bayreuth

Literatur

- [1] Johann Wolfgang von Goethe, Faust – Der Tragödie zweiter Teil, in: Erich Trunz, Hrsg., *Goethes Werke*, Band 3. C. H. Beck, München, 16. Auflage, (1998), *Hamburger Ausgabe*, V. 8235f.
- [2] R. Shuker und R. W. Gammon, Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 222, (1970)
- [3] K. S. Gilroy und W. A. Phillips, An asymmetric double-well potential for structural relaxation processes in amorphous materials, *Phil. Mag. B*, **43**, 735, (1981)
- [4] D. Tielbörger, R. Merz, R. Ehrenfels und S. Hunklinger, Thermally activated relaxation processes in vitreous silica: An investigation by Brillouin scattering at high pressures, *Phys. Rev. B*, **45**, 2750, (1992)
- [5] Günther Drodowski, Hrsg., *Duden: Das große Wörterbuch der deutschen Sprache*, Bibliographisches Institut, Mannheim, (1977), 6 Bände
- [6] DIN 1259: Glas. Begriffe für Glasarten und Glasgruppen, September 1986
- [7] G. Tammann, *Der Glaszustand*, L. Voß, Leipzig, (1933)
- [8] S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman, New York, 2. Auflage, (1990)
- [9] P. Lunkenheimer, A. Pimenov und A. Loidl, Fast dynamics in CKN and CRN investigated by dielectric spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2995, (1997)
- [10] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand und A. Loidl, Broadband dielectric spectroscopy on glass-forming propylene carbonate, *Phys. Rev. E*, **59**, 6924, (1999)
- [11] Peter Lunkenheimer, *Dielectric spectroscopy of glassy dynamics*, Shaker Verlag, Aachen, (1999), Zugl.: Augsburg, Univ., Habil.-Schr., 1999
- [12] F. Fujara und W. Petry, Fast local motion around T_g in a molecular glass as observed by incoherent neutron scattering, *Europhys. Lett.*, **4**, 921, (1987)
- [13] F. Mezei, W. Knaak und B. Farago, Neutron spin echo study of dynamic correlations near the liquid-glass transition, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 571, (1987)

- [14] W. Knaak, F. Mezei und B. Farago, Observation of scaling behaviour of dynamic correlations near liquid-glass transition, *Europhys. Lett.*, **7**, 529, (1988)
- [15] B. Frick, B. Farago und D. Richter, Temperature dependence of the nonergodicity parameter in polybutadiene in the neighborhood of the glass transition, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2921, (1990)
- [16] M. Kiebel, E. Bartsch, O. Debus, F. Fujara, W. Petry und H. Sillescu, Secondary relaxation in the glass-transition regime of ortho-terphenyl observed by incoherent neutron scattering, *Phys. Rev. B*, **45**, 10301, (1992)
- [17] N. J. Tao, G. Li und H. Z. Cummins, Self-similar light-scattering spectra of β -relaxation near the liquid-glass transition, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1334, (1991)
- [18] G. Li, W. M. Du, X. K. Chen, H. Z. Cummins und N. J. Tao, Testing mode-coupling predictions for α and β relaxation in $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ near the liquid-glass transition by light scattering, *Phys. Rev. A*, **45**, 3867, (1992)
- [19] H. Z. Cummins, G. Li, W. M. Du und J. Hernandez, Relaxational dynamics in supercooled liquids: experimental tests of the mode coupling theory, *Physica A*, **204**, 169, (1994)
- [20] H. C. Barshilia, G. Li, G. Q. Shen und H. Z. Cummins, Depolarized light scattering spectroscopy of $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$: A reexamination of the "knee", *Phys. Rev. E*, **59**, 5625, (1999)
- [21] U. Bengtzelius, W. Götze und A. Sjölander, Dynamics of supercooled liquids and the glass transition, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 5915, (1984)
- [22] E. Leutheusser, Dynamical model of the liquid-glass transition, *Phys. Rev. A*, **29**, 2765, (1984)
- [23] W. Götze, Aspects of structural glass transitions, in: J.-P. Hansen, D. Levesque und J. Zinn-Justin, Hrsg., *Liquids, freezing and glass transition*, S. 289ff. North-Holland, Amsterdam, (1991)
- [24] W. Götze und L. Sjögren, Relaxation processes in supercooled liquids, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241, (1992)
- [25] W. Götze, Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, A1, (1999), (Second workshop on non-equilibrium phenomena in supercooled fluids, glasses and amorphous materials, Pisa 1998)
- [26] H. Z. Cummins, The liquid-glass transition: a mode-coupling perspective, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, A95, (1999), (Second workshop on non-equilibrium phenomena in supercooled fluids, glasses and amorphous materials, Pisa 1998)

- [27] J. Wiedersich, N. V. Surovtsev und E. Rössler, A comprehensive light scattering study of the glass former toluene, *J. Phys. Chem.*, **113**, 1143
- [28] Andreas Kudlik, *Dielektrische Spektroskopie an organischen Glasbildnern*, Dissertation, Universität Bayreuth, (1997)
- [29] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz und E. Rössler, The dielectric response of simple organic glass formers, *J. of Molec. Structure*, **479**, 201, (1999)
- [30] J. Wiedersich, T. Blochowicz, S. Benkhof, A. Kudlik, N. V. Surovtsev, Ch. Tschirwitz, V. N. Novikov und E. Rössler, Fast and slow relaxation processes in glasses, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 1727, (1999)
- [31] G. P. Johari und M. Goldstein, Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372, (1970)
- [32] G. P. Johari und M. Goldstein, Viscous liquids and the glass transition. III. Secondary relaxations in aliphatic alcohols and other nonrigid molecules, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4245, (1971)
- [33] L. Wu, Relaxation mechanisms in a benzyl chloride–toluene glass, *Phys. Rev. B*, **43**, 9906, (1991)
- [34] W. A. Phillips, Hrsg., *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Band 24 der Reihe *Topics in Current Physics*, Springer-Verlag, Berlin, (1981)
- [35] J. Fontella, R. L. Johnston, G. H. Sigel und C. Andeen, The dielectric properties of as-received and gamma irradiated fused silica, *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 401, (1979)
- [36] S. Hunklinger und M. v. Schickfus, Acoustic and dielectric properties of glasses at low temperatures, in: Phillips [34], S. 81–106
- [37] J. Classen, T. Burkert, C. Enss und S. Hunklinger, Anomalous frequency dependence of the internal friction of vitreous silica, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2176, (2000)
- [38] O. L. Anderson und H. E. Bömmel, Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 125, (1955)
- [39] S. Hunklinger, Ultrasonics in amorphous materials, in: J. de Klerk, Hrsg., *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*, S. 493, New York, (1974)
- [40] R. Keil, G. Kasper und S. Hunklinger, Distribution of barrier heights in a-SiO₂ and a-Se, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 1183, (1993)
- [41] K. A. Topp und D. G. Cahill, Elastic properties of several amorphous solids and disordered crystals below 100 K, *Z. Phys. B*, **101**, 235, (1996)

- [42] G. Winterling, Very-low-frequency Raman scattering in vitreous silica, *Phys. Rev. B*, **12**, 2432, (1975)
- [43] U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nucker, K. S. Gilroy und W. A. Phillips, Structural relaxation in vitreous silica, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1318, (1988)
- [44] A. P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick und A. Wischnewski, Comparison of Raman- and neutron-scattering data for glass-forming systems, *Phys. Rev. B*, **52**, R9815, (1995)
- [45] M. E. Fine, H. van Duyne und Nancy T. Kenney, Low-temperature internal friction and elasticity effects in vitreous silica, *J. Appl. Phys.*, **25**, 402, (1954)
- [46] R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque und A. Zarembowitch, Ultrasonic and Brillouin scattering study of the elastic properties of vitreous silica between 10 and 300 K, *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 397, (1981)
- [47] C. K. Jones, P. G. Klemens und J. A. Rayne, Temperature dependence of ultrasonic attenuation in fused quartz up to 1 kMc/s, *Phys. Lett.*, **8**, 31, (1964)
- [48] U. Bartell und S. Hunklinger, Pressure dependence of the low temperature acoustic anomalies in vitreous silica, *J. Phys. Colloq.*, **43**(C9), 489, (1982)
- [49] A. K. Raychaudhuri und S. Hunklinger, Low frequency elastic properties of glasses at low temperatures – implications on the tunneling model, *Z. Phys. B*, **57**, 113, (1984)
- [50] M. Goldstein, in: R. W. Douglas und B. Ellis, Hrsg., *Amorphous Materials*, S. 23. Wiley, New York, (1970)
- [51] Pablo Esquinazi, Hrsg., *Tunneling systems in amorphous and crystalline systems*, Springer-Verlag, Berlin, (1998)
- [52] R. C. Zeller und R. O. Pohl, Thermal conductivity and specific heat of noncrystalline solids, *Phys. Rev. B*, **4**, 2029, (1971)
- [53] P. Debye, *Ann. Physik*, **39**, 788, (1912)
- [54] R. O. Pohl, Low temperature specific heat of glasses, in: Phillips [34], S. 27–52
- [55] M. Hass, Temperature dependence of the Raman spectrum of vitreous silica, *Solid State Commun.*, **7**, 1069, (1969)
- [56] M. Hass, Raman spectra of vitreous silica, germania, and sodium silicate glasses, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 415, (1970)
- [57] R. H. Stolen, Raman scattering and infrared absorption from low lying modes in vitreous SiO₂, GeO₂ and B₂O₃, *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 83, (1970)

- [58] N. Theodorakopoulos und J. Jäckle, Low-frequency Raman scattering by defects in glasses, *Phys. Rev. B*, **14**, 2637, (1976)
- [59] J. Jäckle, Low frequency Raman scattering in glasses, in: Phillips [34], S. 135–160
- [60] P. W. Anderson, B. I. Halperin und C. M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Phil. Mag.*, **25**, 1, (1972)
- [61] W. A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *J. Low Temp. Phys.*, **7**(3/4), 351, (1972)
- [62] W. A. Phillips, Two-level states in glasses, *Rep. Prog. Phys.*, **50**, 1657, (1987)
- [63] A. P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann und E. Duval, Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra, *Phys. Rev. B*, **48**, 7692, (1993)
- [64] P. Dutta und P. M. Horn, Low-frequency fluctuations in solids: $1/f$ noise, *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 497, (1981)
- [65] M. B. Weissman, $1/f$ noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 537, (1988)
- [66] D. Haarer und H. W. Spiess, Hrsg., *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1995)
- [67] W. Kiefer, Raman-Spektroskopie, in: Haarer and Spiess [66], S. 117–147
- [68] A. K. Hassan, L. M. Torell, L. Börjesson und H. Doweidar, Structural changes of B_2O_3 through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study, *Phys. Rev. B*, **45**, 12797, (1992)
- [69] N. V. Surovtsev, J. Wiedersich, A. E. Batalov, V. N. Novikov, M. A. Ramos und E. Rössler, Inelastic light scattering in B_2O_3 glasses with different thermal histories, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2319
- [70] N. V. Surovtsev, persönliche Mitteilung
- [71] J. R. Sandercock, Light scattering from thermally excited surface phonons and magnons, in: *Proc. VIIth Int. Conf. on Raman Spectroscopy*, S. 364, Amsterdam, (1980). North-Holland
- [72] S. M. Lindsay, M. W. Anderson und J. R. Sandercock, Construction and alignment of a high performance multipass vernier tandem Fabry-Perot interferometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 1478, (1981)
- [73] E. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, (1975)
- [74] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer Verlag, (1996), 2nd Edition

- [75] Coherent Laser Group, *Operator's Manual: The Coherent INNOVA 300 Series Ion Laser*
- [76] N. V. Surovtsev, J. A. H. Wiedersich, V. N. Novikov, E. Rössler und E. Duval, q -dependence of low-frequency Raman scattering in silica glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4476, (1999), cond-mat/9904386
- [77] N. V. Surovtsev, J. A. H. Wiedersich, V. N. Novikov, E. Rössler und A. P. Sokolov, Light-scattering spectra of fast relaxation in glasses, *Phys. Rev. B*, **58**, 14888, (1998)
- [78] J. Wiedersich, N. V. Surovtsev, N. V. Novikov, E. Rössler und A. P. Sokolov, Light scattering spectra of fast relaxation in silica and $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ glasses, *Phys. Rev. B*, accepted
- [79] J. Wiedersich, S. V. Adichtchev und E. Rössler, Spectral shape of relaxations in silica glass, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2718, (2000), cond-mat/9910347
- [80] N. V. Surovtsev, J. A. H. Wiedersich, E. Duval, N. V. Novikov, E. Rössler und A. P. Sokolov, Light scattering spectra of fast relaxation in B_2O_3 glass, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2319, (2000)
- [81] S. V. Adichtchev J. Wiedersich, N. V. Surovtsev, unpublished results
- [82] CryoVac, *Bedienungsanleitung KONTI Kryostat Typ Spekto 3*, Kom.-Nr. 4786-96
- [83] LakeShore, *User's manual Model 330 Autotuning Temperature Controller*
- [84] J. R. Sandercock, *Operator Manual for Tandem Interferometer*, (1993)
- [85] G. Hernandez, *Fabry-Perot Interferometers*, Cambridge University Press, (1986)
- [86] H. Z. Cummins, W. M. Du, M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, A. Latz, G. Li und N. J. Tao, Light-scattering spectroscopy of the liquid-glass transition in CaKNO_3 and in the molecular glass salol: Extended-mode-coupling-theory analysis, *Phys. Rev. E*, **47**, 4223, (1993)
- [87] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk und D. Quitmann, Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and correlation with low-temperature properties, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2062, (1993)
- [88] M. Fuchs, H. Z. Cummins, W. M. Du, W. Götze, A. Latz, G. Li und N. J. Tao, Tests of the mode-coupling theory for a molten salt, *Phil. Mag. B*, **71**, 771, (1995)
- [89] J. Gapiński, W. Steffen, A. Patkowski, A. P. Sokolov, A. Kisliuk, U. Buchenau, M. Russina, F. Mezei und H. Schober, Spectrum of fast dynamics in glass forming liquids: Does the "knee" exist?, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2312, (1999)

- [90] Dieter Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetry, and correlation functions*, Addison-Wesley, New York, (1975, reprint 1990)
- [91] G. Li, W.M. Du, A. Sakai und H. Z. Cummins, Light-scattering investigation of α and β relaxation near the liquid-glass transition of the molecular glass salol, *Phys. Rev. A*, **46**, 3343, (1992)
- [92] W. M. Du, G. Li, H. Z. Cummins, M. Fuchs, J. Toulouse und L. A. Knauss, Light-scattering study of the liquid-glass transition in propylene carbonate, *Phys. Rev. E*, **49**, 2192, (1994)
- [93] Joachim Wuttke, *Dynamische Neutronen- und Lichtstreuung an molekularen Glasbildnern*, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, (1993)
- [94] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry und H. Sillescu, Neutron and light scattering study of supercooled glycerol, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3052, (1994)
- [95] G. Li, Jr. H. E. King, W. F. Oliver, C. A. Herbst und H. Z. Cummins, Pressure and temperature dependence of glass-transition dynamics in a “fragile” glass former, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2280, (1995)
- [96] H. Z. Cummins, G. Li, W. M. Du, Y. H. Wang und G. Q. Shen, Light scattering spectroscopy of orthoterphenyl—idealized and extended mode coupling analysis, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **126**, 21, (1997)
- [97] H. Z. Cummins, Y. H. Hwang, Gen Li, W. M. Du, W. Losert und G. Q. Shen, Relaxation dynamics in orthoterphenyl: comparing β_K from extended mode coupling theory and phenomenological analyses, *J. Non-Cryst. Solids*, **235**, 254, (1998)
- [98] A. P. Singh, G. Li, W. Götze, M. Fuchs, T. Franosch und H. Z. Cummins, Structural relaxation in orthoterphenyl: a schematic mode coupling theory model analysis, *J. Non-Cryst. Solids*, **235**, 66, (1998), cond-mat/9807102
- [99] W. Steffen, A. Patkowski, H. Gläser, G. Meier und E. W. Fischer, Depolarized-light-scattering study of orthoterphenyl and comparison with the mode-coupling model, *Phys. Rev. E*, **49**, 2992, (1994)
- [100] A. Patkowski, W. Steffen, G. Meier und E. W. Fischer, Mode-coupling and phenomenological analysis of the depolarized light scattering spectra of orthoterphenyl, *J. Non-Cryst. Solids*, **172**, 52, (1994)
- [101] W. Steffen, *Untersuchungen zum Relaxationsverhalten des niedermolekularen Glasbildners ortho-Terphenyl mittels depolarisierter Licht- und Ramanstreuung*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (1993)

- [102] A. Brodin, L. Björjesson, D. Engberg, L. M. Torell und A. P. Sokolov, Relaxational and vibrational dynamics in the glass-transition range of a strong glass former B_2O_3 , *Phys. Rev. B*, **53**, 11511, (1996)
- [103] R. Bergmann, L. Björjesson, L. M. Torell und A. Fontana, Dynamics around the liquid-glass transition in poly(propylene-glycol) investigated by wide-frequency-range light-scattering techniques, *Phys. Rev. B*, **56**, 11619, (1997)
- [104] S. Kojima, H. Sato und A. Yosihara, Light scattering of supercooled propylene glycol, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 10079, (1997)
- [105] J. Wuttke, M. Seidl, G. Hinze, A. Tölle, W. Petry und G. Coddens, Mode-coupling crossover in viscous toluene revealed by neutron and light scattering, *Eur. Phys. J. B*, **1**, 169, (1998)
- [106] N. V. Surovtsev, V. N. Novikov und E. Duval, Has the boson peak a contribution from propagating modes?, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, L113, (1998)
- [107] Heraeus, Hanau, *Quarzglas für die Optik: Daten und Eigenschaften*, (1994)
- [108] P. Richet und Y. Bottinga, Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $NaAlSi_nO_{2n+2}$ and $KAlSi_3O_8$, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 453, (1994)
- [109] A. P. Sokolov, persönliche Mitteilung
- [110] J. Jäckle, On the ultrasonic attenuation in glasses at low temperatures, *Z. Phys.*, **257**, 212, (1972)
- [111] J. Jäckle, L. Piché, W. Arnold und S. Hunklinger, Elastic effects of structural relaxation in glasses at low temperatures, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 365, (1976)
- [112] H. R. Schober, C. Oligschleger und B. B. Laird, Low-frequency vibrations and relaxations in glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158**, 965, (1993)
- [113] A. Heuer und R. J. Silbey, Microscopic description of tunneling systems in a structural model glass, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3911, (1993)
- [114] D. Dab, A. Heuer und R. J. Silbey, Low temperature properties of glasses: a preliminary study of double well potentials microscopic structure, *J. Lum.*, **64**, 95, (1995)
- [115] A. Heuer, Microscopic view of the low-temperature anomalies in glasses, in: Esquinazi [51], S. 459–525
- [116] W. A. Phillips, in: Phillips [34], S. 1–12
- [117] Andreas Nittke, Sven Sahling und Pablo Esquinazi, Heat release in solids, in: Esquinazi [51], S. 9–56

- [118] G. Weiss und S. Hunklinger, Ultraschallexperimente an Gläsern, in: Haarer and Spiess [66]
- [119] A. L. Burin und Yu. Kagan, The low energy collective excitations in dielectric glasses. The attenuation of sound waves at ultra low temperatures, *Physica B (Amsterdam)*, **194–196**, 393, (1994)
- [120] A. L. Burin, Dipole gap effects in low energy excitation spectrum of amorphous solids. Theory for dielectric relaxation, *J. Low Temp. Phys.*, **100**, 309, (1995)
- [121] A. L. Burin, D. Natelson, D. D. Osheroff und Y. Kagan, Interaction between tunneling defects in amorphous solids, in: Esquinazi [51], S. 223–315
- [122] H. Maier, B. M. Kharlamov und D. Haarer, Two-level system dynamics in the long-time limit: A power-law time dependence, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2085, (1996)
- [123] H. Maier und D. Haarer, Equilibrium and nonequilibrium tunneling dynamics and spectral diffusion in the milikelvin regime, *J. Lum.*, **64**, 87, (1995)
- [124] K. Kassner und R. Silbey, Interactions of two-level systems in glasses, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 4599, (1989)
- [125] V. G. Karpov, M. I. Klinger und F. N. Ignat'ev, Atomic tunneling states and low-temperature anomalies of thermal properties in amorphous materials, *Solid State Commun.*, **44**, 333, (1982)
- [126] M. A. Il'in, V. G. Karpov und D. A. Parshin, Parameters of soft atomic potentials in glasses, *Soviet Physics – JETP*, **65**, 165, (1987), translated from Zh. Eksp. Teor. Fiz.
- [127] M. A. Ramos und U. Buchenau, Beyond the standard tunneling modell: The soft-potential model, in: Esquinazi [51], S. 527–569
- [128] A. Einstein, Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes, *Ann. Phys.*, **33**, 1275, (1910)
- [129] Bruce J. Berne und Robert Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, (1976)
- [130] Milton Kerker, *The scattering of light*, Academic Press, Orlando, Fl., (1969), reprinted 1987
- [131] Benjamin Chu, *Laser light scattering*, Academic Press, San Diego, 2. Auflage, (1991)
- [132] H. Nyquist, Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, **32**, 110, (1928)

- [133] H. B. Callen und T. A. Welton, Irreversibility and generalized noise, *Phys. Rev.*, **83**, 34, (1951)
- [134] John David Jackson, *Classical electrodynamics*, John Wiley, New York, 2. Auflage, (1975)
- [135] I. L. Fabelinskii, *Molecular Scattering of Light*, Plenum, New York, (1968)
- [136] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, (1987), Leipzig
- [137] S. H. Perlmutter, M. D. Levenson, R. M. Shelby und M. B. Weissmann, Inverse-power-law light scattering in fused-silica optical fiber, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1388, (1988)
- [138] S. H. Perlmutter, M. D. Levenson, R. M. Shelby und M. B. Weissmann, Polarization properties of quasielastic light scattering in fused-silica optical fiber, *Phys. Rev. B*, **42**, 5294, (1990)
- [139] E. Duval, L. Saviot, N. V. Surovtsev, J. Wiedersich und A. J. Dianoux, Observation of propagating acoustic vibrational modes in glasses by Raman scattering, *Phil. Mag. B*, **79**, 2051, (1999)
- [140] A. Fontana, D. Dell'Anna, M. Montagna, F. Rossi, G. Villiani, G. Ruocco, M. Sampoli, U. Buchenau und A. Wischnewski, The Raman coupling function in amorphous silica and the nature of the long-wavelength excitations in disordered systems, *Europhys. Lett.*, **47**, 56, (1999)
- [141] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Elektrodynamik der Kontinua*, Band VIII der Reihe *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Akademie-Verlag, Berlin, (1980)
- [142] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho und P. G. Klemens, *Thermophysical Properties of Matter*, Band 2, S. 193, IFI/Plenum, New York, (1970)
- [143] Y. S. Touloukian und E. H. Buyco, *Thermophysical Properties of Matter*, Band 5, S. 202, IFI/Plenum, New York, (1970)
- [144] A. J. Martin und W. Brenig, Model for Brillouin scattering in amorphous solids, *Phys. Stat. Sol. B*, **64**, 163, (1974)
- [145] J. S. Lannin, Low frequency coupling constants for Raman scattering in amorphous solids, *Solid State Commun.*, **12**, 947, (1973)
- [146] V. N. Novikov, A. P. Sokolov, B. Strube, N. V. Surovtsev, E. Duval und A. Mermet, Connection between quasielastic Raman scattering and free volume in polymeric glasses and supercooled liquids, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1057, (1997)
- [147] V. Z. Gochiyaev, V. K. Malinovsky, V. N. Novikov und A. P. Sokolov, Structure of the Rayleigh line wing in highly viscous liquids, *Phil. Mag. B*, **63**, 777, (1991)

- [148] D. G. Cahill und J. E. Van Cleve, Torsional oscillator for internal friction data at 100 kHz, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2706, (1989)
- [149] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad und W. A. Phillips, Low-frequency modes in vitreous silica, *Phys. Rev. B*, **34**, 5665, (1986)
- [150] Andri M. Gretarsson und Gregory M. Harry, Dissipation of mechanical energy in fused silica fibers, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 4081, (1999)
- [151] N. V. Surovtsev, *Modes de relaxation et de vibration basse fréquence dans les polymères vitreux. Etude par diffusion Raman*, Dissertation, Université Lyon, (1995)
- [152] N. V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet und V. N. Novikov, Quasielastic light scattering in poly(methylmethacrylate), *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 8077, (1995)
- [153] V. N. Novikov, E. Duval, A. Kisliuk und A. P. Sokolov, A model of low-frequency Raman scattering in glasses: comparison of Brillouin and Raman data, *J. Chem. Phys.*, **102**, 4691, (1995)
- [154] A. P. Sokolov, V. N. Novikov und B. Strube, Quasi-elastic scattering in glasses and its relation to sound absorption, *Europhys. Lett.*, **38**, 49, (1997)