

Untersuchungen langsamer dynamischer
Prozesse in unterkühlten ionischen
Flüssigkeiten mittels
dielektrischer Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

eingereicht von

Kira Arndt

geboren am 20.07.1991 in Kühlungsborn

Rostock, März 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim Wagner, Universität Rostock

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Gutt, Universität Siegen

Datum der Einreichung: 22.03.2019

Datum der Verteidigung: 25.06.2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 2015 - März 2019 am Institut für Chemie der Universität Rostock, am Lehrstuhl für Physikalische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Joachim Wagner angefertigt.

„Nur wer sein Ziel kennt, findet den Weg.“ (Laozi)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit langsamer dynamischer Prozesse in unterkühlten ionischen Flüssigkeiten untersucht. Hierbei wird neben der Größe des Kations imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten die Größe des Anions sowie die Bindungsstärke intermolekularer Wasserstoffbrücken mittels partieller Deuterierung variiert. Die Raten struktureller Relaxationsprozesse folgen je nach Länge der *n*-Alkylsubstituenten einem Arrhenius- bzw. Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten. Neben den Aktivierungsenergien der Prozesse wird die Linienform der komplexen dielektrischen Spektren untersucht. Zur Durchführung der Experimente wurde eine Tieftemperaturmesszelle aufgebaut, die mit hoher Temperaturstabilität die Aufnahme dielektrischer Spektren von 10^{-2} Hz – 10^7 Hz erlaubt. Als komplementäre makroskopische Größe wird die Viskosität über einen großen Temperaturbereich bestimmt.

Abstract

In the present work, the temperature dependence of slow dynamic processes in undercooled ionic liquids is investigated. In addition to the cation size of imidazolium-based ionic liquids, the anion size as well as intermolecular interactions are varied. Intermolecular interactions are tuned by partial deuteration affecting the strength of hydrogen bonds. In dependence on the length of *n*-alkyl substituents, the relaxation rates obey either an Arrhenius or Vogel-Fulcher-Tammann law. Other than the activation energy of relaxation processes, the line shape of dielectric spectra is analysed. An experimental setup with a cryogenic cell and high temperature stability capable to determine dielectric spectra in a frequency range from 10^{-2} Hz to 10^7 Hz has been constructed. As a complementary macroscopic quantity the viscosity has been measured over a wide temperature range.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Ionische Flüssigkeiten und Glasbildner	10
2.1	Präparation und Charakterisierung deuterierter Spezies	15
3	Grundlagen – Relaxationsprozesse	17
3.1	Dielektrische Spektroskopie – Beschreibung dielektrischer Relaxationsprozesse	17
3.2	Beschreibung dielektrischer Spektren durch Superposition von Havriliak-Negami-Funktionen	24
3.3	Rheologie	25
3.4	Vogel-Fulcher-Tamman Gleichung	29
4	Planung und Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle	31
5	Dynamische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten	35
5.1	Charakterisierung deuterierter Spezies	36
5.2	Rheologische Experimente	39
5.3	Dielektrische Spektroskopie	42
5.3.1	Dielektrische Spektren kleiner, organischer Moleküle	45
5.3.2	Dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten	48
5.3.3	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten in der homologen Reihe $[C_nMIM][NTf_2]$	51
5.3.4	Relaxationszeiten von ionischen Flüssigkeiten mit dem Anion $[BF_4]^-$	58
5.3.5	Linienform der dielektrischen Spektren	65
6	Zusammenfassung	71
A	Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten	74
B	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten	80
C	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2	81
D	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_3	83
E	Untersuchung der Linienform dielektrischer Spektren	86
E.1	Spektrale Breite α_2 des Relaxationsprozesses τ_2	86

Inhaltsverzeichnis

E.2	Spektrale Breite α_3 des Relaxationsprozesses τ_3	89
E.3	Asymmetrie β_2 der Spektrallinien des Relaxationsprozesses τ_2	92
E.4	Asymmetrie β_3 der Spektrallinien des Relaxationsprozesses τ_3	95
Abbildungsverzeichnis		98
Tabellenverzeichnis		101
Literatur		102

Abkürzungsverzeichnis

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
[BF ₄] ⁻	Tetrafluoroborat-Anion
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Calciumphosphat
Cl ⁻	Chlorid-Anion
[C _n MIM] ⁺	1- <i>n</i> -3-Methylimidazolium-Kation mit <i>n</i> = Butyl, Hexyl, Oktyl, Decyl, Dodecyl
DLS	dynamische Lichtstreuung
D ₂ O	Deuteriumoxid
DSC	Differentialkalorimetrie
DTGS	deutერიertes Triglycinsulfat
HN	Havriliak-Negami
HV	Hochvakuum
IL	ionische Flüssigkeit
KOD	Kaliumdeuteroxid
KOH	Kaliumhydroxid
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
MFC	Massenflussregler
NaCl	Natriumchlorid
NMR	Kernspinresonanz
[NTf ₂] ⁻	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion
NSE	Neutronen Spin Echo
PC	Propylencarbonat
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
[PF ₆] ⁻	Hexafluorophosphat-Anion
PIL	polymere ionische Flüssigkeit
RT	Raumtemperatur
T _M	Schmelztemperatur
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
XPCS	Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie

1 Einleitung

Das seit mehreren Jahrzehnten anhaltende Interesse an dynamischen Prozessen in glasartigen Systemen zeigt, dass der Glasübergang trotz zahlreicher Untersuchungen an einer Vielzahl von Modellsystemen eines der immer noch nicht vollständig verstandenen Phänomene in kondensierter Materie ist.

Gläser sind, wie bereits Funde aus frühen Hochkulturen belegen, in der Kulturgeschichte seit tausenden Jahren bekannt. Dass Gläser als Feststoffe mit einer kurzreichweitigen Nahordnung aber fehlenden, langreichweitigen, kristallinen Fernordnung strukturell Flüssigkeiten ähneln, ist seit dem Anfang des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse bekannt.

Mit der Entwicklung inelastischer und quasielastischer Neutronenstreuung in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts konnten unter Nutzung verschiedener Neutronenstreuexperimente dynamische Prozesse auf Zeitskalen von 10^{-15} s bis hin zu 10^{-6} s mit einer Ortsauflösung auf molekularen bis hin zu mesoskopischen Längenskalen beobachtet werden [5] [18] [11] [27] [42] [64]. Hiermit gelang es, die Zeitabhängigkeit struktureller Relaxationsprozesse über viele Größenordnungen von Relaxationsraten zu untersuchen.

Die Entwicklung der Photonenkorrelationsspektroskopie mit kohärenter elektromagnetischer Strahlung als Sonde erlaubt den Zugang zu noch langsameren Prozessen mit Relaxationszeiten bishin zu Sekunden, wobei mit der Entwicklung von Synchrotronstrahlungsquellen der dritten und vierten Generation auch kohärente Röntgenstrahlung verfügbar ist, die im Unterschied zu sichtbaren Wellenlängen eine Ortsauflösung auf atomaren und molekularen Längenskalen ermöglicht [36] [61] [49]. Da Neutronenstreuung und kohärente Röntgenstreuung weltweit nur an wenigen Großforschungszentren verfügbar sind, ist die zur Verfügung stehende Messzeit limitiert.

Wenn auch ohne strukturelle Informationen konnten auch mit hochauflösenden spektroskopischen Methoden langsame dynamische Prozesse in Gläsern nachgewiesen werden, wobei insbesondere die NMR-Spektroskopie zu erwähnen ist. Dielektrische Spektroskopie kann über viele Größenordnungen der Frequenz die Reorientierungsdynamik von molekularen Dipolen erfassen und schafft damit als komplementäre Methode zur Photonenkorrelationsspektroskopie ebenfalls einen Zugang zu sehr langsamen dynamischen Prozessen mit Relaxationszeiten bishin zu Sekunden [28].

Obwohl aufgrund einer Vielzahl experimenteller Daten insbesondere durch die Modenkopplungstheorie [13] das theoretische Verständnis des Glasübergangs wesentlich weiterentwickelt

werden konnte, ist der Glasübergang ein noch immer nicht vollständig verstandenes Phänomen.

Als Glasbildner wurden neben anorganischen Systemen wie SiO_2 [12] [4] organische Glasbildner wie etwa *o*-Terphenyl oder auch kolloidale Gläser [56] untersucht. In den letzten Jahrzehnten etablierten sich ionische Flüssigkeiten als eine neue Substanzklasse, die aufgrund außergewöhnlicher Eigenschaften nicht nur aus Sicht der Grundlagenforschung, sondern wegen vielfältiger Möglichkeiten für technische Anwendungen auch aus Sicht der angewandten Forschung hohe Attraktivität gewonnen haben. Als Salze aus vergleichsweise großen, jedoch niedrig geladenen Ionen besitzen ionische Flüssigkeiten niedrige Schmelzpunkte, die oft unterhalb der Raumtemperatur liegen.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch niedrige Dampfdrücke aus, wodurch sie sich als Lösungsmittel für chemische Reaktionen [52] [60] und aufgrund besonderer Lösungseigenschaften bei Extraktionen [55] auszeichnen. Darüberhinaus werden Anwendungen als Schmiermittel sowie in der Katalyse diskutiert [62] [65]. Wenn ionische Flüssigkeiten auch vergleichsweise hohe Viskositäten aufweisen, besitzen sie dennoch aufgrund mobiler Ladungsträger eine elektrische Leitfähigkeit [19] [46] [63] [17], was sie in Verbindung mit ihrer hohen elektrochemischen Zersetzungsspannung zu vielversprechenden Kandidaten für neuartige Elektrolyten in Lithiumionenbatterien [31] [41] und Brennstoffzellen [44] [15] werden lässt.

Um niedrige Schmelzpunkte zu erreichen, werden organischen Kationen mit langkettigen Alkylsubstituenten genutzt, die durch ihre räumliche Ausdehnung bei vergrößerten Abständen zwischen den Ladungszentren die elektrostatischen Wechselwirkungen minimieren. Mit der Kettenlänge erhöht sich die Zahl konformativer Freiheitsgrade, die bei Abkühlung zu einer kinetischen Hemmung der Kristallisation führen. Bei Abkühlung ionischer Flüssigkeiten entstehen metastabile, unterkühlte Schmelzen, die bei weiterem Abkühlen in amorphe Festkörper oder Gläser übergehen.

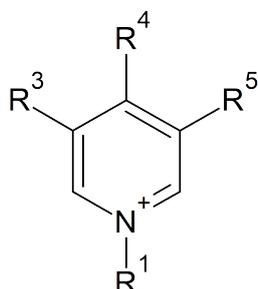
Obwohl seit langem bekannt ist, dass ionische Flüssigkeiten Glasbildner sind, fehlen systematische Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit dynamischer Prozesse in unterkühlten ionischen Flüssigkeiten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, systematisch die Temperaturabhängigkeit von strukturellen Relaxationsprozessen in Abhängigkeit der Kettenlänge der *n*-Alkylsubstituenten von imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten sowie den Einfluss des Anions und intermolekularer Wechselwirkungen im Frequenzbereich von 10^{-2} s^{-1} – 10^7 s^{-1} zu untersuchen. Letztere werden durch partielle Deuterierung der ionischen Flüssigkeiten beeinflusst, wodurch sich die Bindungsenergie intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen verändert.

2 Ionische Flüssigkeiten und Glasbildner

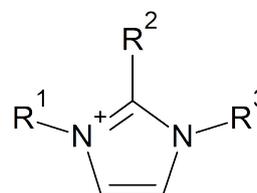
Als Ionische Flüssigkeit (IL = *ionic liquid*) werden aus kleinen organischen Molekülen bestehende Salze bezeichnet, bei denen die Gitterenergie so gering ist, dass der fest-flüssig-Phasenübergang schon bei moderaten Temperaturen ($T_M = 100\text{ °C}$ oder niedriger) vollzogen wird. Dies unterscheidet sie im Wesentlichen von anorganischen Salzen wie Natriumchlorid (NaCl mit $T_M = 801\text{ °C}$ [53]) oder Calciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mit $T_M = 1670\text{ °C}$ [32]), welche wesentlich höhere Schmelzpunkte T_M besitzen.

Typischerweise besteht das Kation aus einem heterocyclischen Ring, der zur Ladungsdelokalisation dient, mit verschiedenen, oft asymmetrischen Substituenten wie z. B. einem Imidazolium- oder Pyridiniumring. Die Anionen sind zumeist kleine, einfach geladene Atome bzw. Moleküle wie das Chlorid-Anion ($[\text{Cl}]^-$), Tetrafluoroborat-Anion ($[\text{BF}_4]^-$) oder sterisch anspruchsvolle Anionen mit hoher Ladungsdelokalisation wie z.B. Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion ($[\text{NTf}_2]^-$).

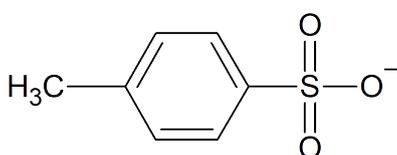
In Abb. 2.1 ist die Struktur einiger bekannter ILs dargestellt. Die Konstituenten ionischer



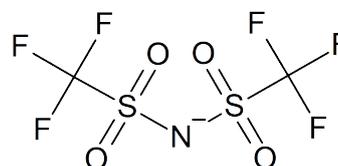
(a) Pyridinium-Kation mit bis zu 4 verschiedenen Substituenten ($\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$)



(b) Imidazolium-Kation mit bis zu 3 verschiedenen Substituenten ($\text{R}^1 - \text{R}^3$)



(c) Tosylat-Anion



(d) Bis(trifluormethyl)sulfonylimid-Anion ($[\text{NTf}_2]^-$)

Abb. 2.1 Ausgewählte Anionen und Kationen, aus denen sich ILs beispielsweise zusammensetzen.

Flüssigkeiten sind niedrig geladene Ionen mit vergleichsweise großen Ausdehnungen. Infolge der relativ großen Abstände zwischen den Ladungen sind elektrostatische Wechselwirkungen

vergleichsweise gering, was die niedrigen Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten bedingt. Da die elektrostatischen Wechselwirkungen gering sind, ist der relative Anteil von Dispersionswechselwirkungen, die in polarisierbarer Materie stets vorhanden sind, an der Gesamtwechselwirkung bei diesen Systemen signifikant.

Die mit teilweise langkettigen *n*-Alkanen substituierten, ausgedehnten organischen Moleküle weisen eine hohe Anzahl konformativer Freiheitsgrade auf, was die Ursache für eine kinetische Hemmung der Kristallisation ist.

Bereits deutlich oberhalb der Glastemperatur verlaufen Transportprozesse in ionischen Flüssigkeiten deutlich langsamer als in konventionellen molekularen Flüssigkeiten, was sich in um eine Größenordnung höheren Viskositäten und niedrigeren Diffusionskoeffizienten und damit auch über die Nernst-Einstein-Beziehung verknüpften, geringeren Ionenleitfähigkeiten bemerkbar macht.

Zudem besitzen ILs äußerst niedrige Dampfdrücke und sind damit im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln wie Ethanol, Toluol etc. deutlich weniger flüchtig.

Eine mit sinkender Temperatur drastische Verlangsamung dynamischer Prozesse führt dazu, dass beim Abkühlen Nichtgleichgewichtszustände wie metastabile Glaszustände auftreten. Typische Glastemperaturen von ionischen Flüssigkeiten werden in der Literatur in der Größenordnung von etwa 150 K – 300 K angegeben [10] [58] [17], wobei die Glastemperatur die Temperatur ist, unterhalb der sämtliche Transportprozesse zum Erliegen kommen. Zu diesen Transportprozessen gehört neben der Diffusion, dem Transport von Materie und der Ionenleitfähigkeit durch Transport von Ionen auch die Viskosität mit dem Impuls als Transportgröße. Aufgrund des großen elektrochemischen Fensters gibt es eine Vielzahl von Anwendungen in der Elektrochemie, beispielsweise in Lithiumionenbatterien, Brennstoff- oder Solarzellen. Des Weiteren werden ILs als Lösemittel für chemische Reaktionen bzw. zur Extraktion von Zellulose aus Holz [55] verwendet und finden Anwendung als Flüssigkristalle.

Aufgrund der thermischen Stabilität der ILs und vor allem polymeren ionischen Flüssigkeiten (PIL = *polymer ionic liquid*) eignen diese sich besonders für Anwendungen unter stark wechselnden Temperaturbedingungen oder können als Flüssigkeit in Thermometern verwendet werden, da sie einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. PILs zeigen aufgrund weniger beweglicher Ionen im Vergleich zu monomeren ILs eine sehr viel geringere Leitfähigkeit [33] [47].

Wegen der Vielzahl von Einsatzgebieten der ILs ist eine möglichst vollständige Charakterisierung notwendig. Zu ihrer Dynamik, etwa der Temperaturabhängigkeit der Viskosität oder Leitfähigkeit, fehlen systematische Untersuchungen, die zum vollständigen Verständnis dieser Systeme beitragen können.

Glas ist ein Rohstoff, welcher dem Menschen schon seit mehreren Tausend Jahren bekannt ist. Die Anfänge kommen vermutlich aus Ägypten um 3500 v. Chr., wo die ersten Glasperlen vom Menschen hergestellt wurden. Die Entwicklung nahm von da an stetig ihren Lauf, sodass das erste hohle Glas, vermutlich eine Vase, bereits 1600 v. Chr. hergestellt wurde. Im weiteren Verlauf konnten immer weitere Fortschritte in der Glasherstellung und -bearbeitung durch Zugabe von z. B. Pottasche und Soda zur Erniedrigung des Schmelzpunktes oder Metalloxide zur Farbgebung gemacht werden. Allen gemein ist die amorphe Struktur, die sich durch eine definierte Nahordnung der Moleküle, aber fehlende Fernordnung auszeichnet, ebenso wie die starke Zunahme der Viskosität beim Abkühlen des Glases.

Die relative Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen B im Abstand r zu einem Teilchen A anzutreffen ist, wird durch die radiale Paarverteilungsfunktion beschrieben. Die Paarverteilungsfunktionen von kristallinen Festkörpern (d), amorphen Festkörpern (c), Flüssigkeiten (b) und Gasen (a) unterscheiden sich deutlich. Exemplarisch sind typische Paarverteilungsfunktionen solcher Strukturen in Abb. 2.2 dargestellt.

Der Glasübergang und das Verständnis der Temperaturabhängigkeit dynamischer Prozesse sind immer noch physikalisch nicht vollständig verstandene Phänomene. Als analytische Methoden stehen Neutronenstreuung und Röntgenkorrelationspektroskopie (XPCS = *X-ray Photon Correlation Spectroscopy*), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR = *nuclear magnetic resonance*) sowie dielektrische Spektroskopie zur Verfügung. Als kalorimetrische Methode hat sich die Differentialkalorimetrie (DSC = *differential scanning calorimetry*) etabliert.

Glasbildner werden in starke und fragile Glasbildner klassifiziert [3]. Die Fragilität wird durch den kinetischen Fragilitätsindex

$$m = \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} = \frac{T_g}{\ln_{10}} \left(\frac{-\partial \ln \eta}{\partial T} \right) \quad (2.1)$$

quantifiziert, der durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bzw. charakteristischer Relaxationszeiten von der inversen Temperatur bestimmt ist.

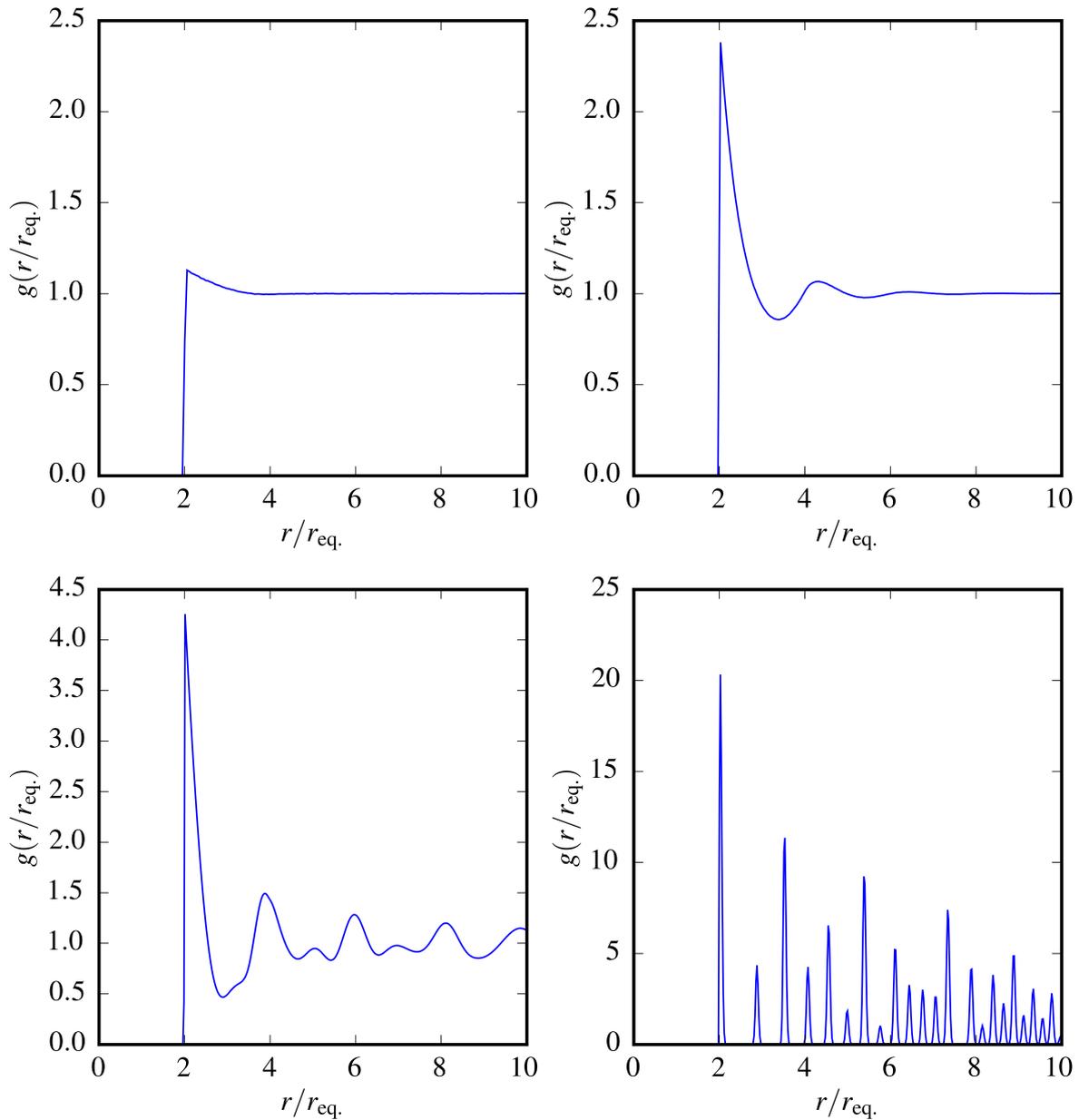


Abb. 2.2 Darstellung der radialen Paarverteilungsfunktion in einer wenig korrelierten Flüssigkeit (gasähnlich) (oben links), einer Flüssigkeit (oben rechts), einem amorphen Festkörper (unten links) und einem Kristall (unten rechts).

Während bei starken Glasbildnern wie SiO_2 über einen weiten Temperaturbereich nahezu ein Arrhenius-Verhalten beobachtet werden kann, zeichnen sich fragile Glasbildner wie *o*-Terphenyl durch starke Abweichungen von einem Arrhenius-Verhalten aus, dies ist in dem Angell-Plot (s. Abb. 2.3) dargestellt.

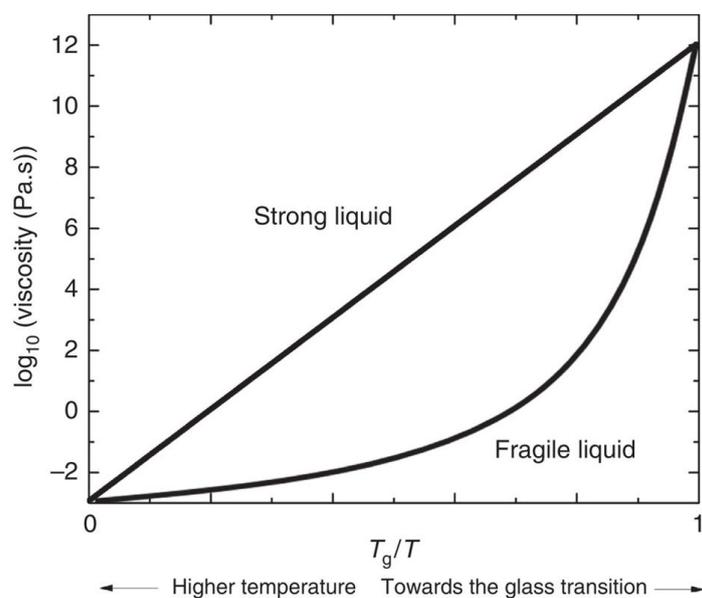


Abb. 2.3 Angell-Plot [38]

Viele organische Verbindungen wie Glycerin, Propylencarbonat, Dibutylphthalat oder auch Toluol sind Glasbildner, die sich hinsichtlich ihrer strukturellen Relaxationszeiten und Fragilität unterscheiden. Ionische Flüssigkeiten werden in der Literatur als fragile Glasbildner beschrieben [14] [25] [29] [34].

Eine der wichtigsten analytischen Methoden, die Dynamik über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich zu charakterisieren, ist die dielektrische Spektroskopie, mit der nicht nur konventionelle organische Glasbildner, sondern mittlerweile auch ionische Flüssigkeiten genauer untersucht wurden [9] [14] [29] [25] [35].

Mittels Röntgenphotonenkorrelationspektroskopie wurden selbst unterhalb der Glas-temperatur langsame Relaxationsprozesse mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von 1 s^{-1} beobachtet. Diese sind auf kollektive Diffusionsprozesse auf einer Längenskala von wenigen nm zurückzuführen. Ein als Nano-Peak bezeichnetes Korrelationsmaximum bei typischerweise $Q = 2 \text{ nm}^{-1}$ [45] deutet auf diese clusterartigen Strukturen mit einer typischen Größe von $l = 2\pi/Q \approx 3 \text{ nm}$ hin, die aus wenigen zehn Ionenpaaren bestehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit einer alternativen Methode derart langsame Prozesse bei entsprechend niedrigen Temperaturen nachzuweisen und ihre Temperaturabhängigkeit systematischer zu untersuchen, als es mit der für kohärente Röntgenstreuexperimente zur Verfügung stehenden Messzeit möglich wäre.

Als alternative Methode bietet sich hier dielektrische Spektroskopie an, die es wie Korrelationspektroskopie erlaubt, charakteristische Relaxationszeiten über viele Größenordnungen

von Bruchteilen von μs bis hin zu tausend Sekunden zu untersuchen. Allerdings kann im Unterschied zu quasielastischen Streumethoden die dielektrische Spektroskopie keine strukturellen Informationen zugänglich machen.

Um dielektrische Spektren unterkühlter ILs aufzunehmen, ist zunächst die Konstruktion und der Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle für dielektrische Spektroskopie erforderlich, die kommerziell nicht erhältlich ist. Nach Inbetriebnahme der Tieftemperaturmesszelle wird zunächst anhand literaturbekannter dielektrischer Spektren von Glasbildnern wie Glycerin und Propylencarbonat der Aufbau im relevanten Frequenzbereich validiert. Hieran schließen sich systematische Untersuchungen der langsamen Dynamik von ILs mit Kationen aus Imidazolium-Heterozyklen an, die mit unterschiedlich langen n -Alkanen substituiert sind.

2.1 Präparation und Charakterisierung deuterierter Spezies

Um den Einfluss des H/D-Austausches an der C_2, C_4 und C_5 -Position des Imidazolium-Kations der Probensysteme $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ mittels dielektrischer Spektroskopie zu ermitteln, wurden diese Spezies deuteriert. Eine selektive Deuterierung ist möglich, da die H-Atome an der Seitenkette nicht azide sind und somit nur ein Austausch der Protonen am Imidazolium-Heterozyklus erfolgt. Eine Deuterierung der Seitenketten erfordert die Substitution der Seitenkette durch n -Deuteroalkylhalogenide.

Die Deuterierung wurde nach einer leicht modifizierten Variante der von Giernoth et al. publizierten Vorschrift [21] durchgeführt.

Um eine vollständige Deuterierung zu gewährleisten, wird zunächst eine Base zur Deprotonierung des Imidazolium-Kations eingesetzt. Als Base eignet sich Kaliumhydroxid (KOH), welches in Deuteriumoxid (D_2O) gelöst wird, um eine Kaliumdeuteroxid-Lösung (KOD) herzustellen. Die IL wird mit KOD versetzt und bildet im Fall der $[\text{NTf}_2]^-$ -Anionen ein 2-Phasensystem aus. Nach mehrstündigem Rühren und wiederholtem KOD Austausch, wurde die wässrige Phase abgenommen und die IL mehrfach mit D_2O gewaschen, um die Probe, welche nach der Zugabe von KOD stark basisch ist, wieder zu neutralisieren und überschüssige Kalium-Ionen zu entfernen. Der quantitative Austausch der Protonen in 2,4,5-Position konnte mittels ATR-Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden.

Bei der ATR-Spektroskopie handelt es sich um eine Technik der Infrarot(IR)-Spektroskopie, die sich besonders für Proben eignet, welche opak für IR-Strahlung sind. Harrick und Fahrenford entwickelten 1960 die ATR-Spektroskopie, womit es ihnen möglich war, mit vergleichsweise geringem apparativem Aufwand Oberflächenanalytik zu betreiben, ohne die Proben selbst während der Messungen zu zerstören [23] [16]. Das Prinzip entspricht dem der To-

talreflexion, bei dem der Übergang von einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 zu einem anderen, mit dem Brechungsindex n_2 unter einem bestimmten Winkel ϑ vollzogen wird. Wird ϑ so gewählt, dass ein Austritt der Strahlung nicht mehr möglich ist, spricht man von dem Grenzwinkel ϑ_c für Totalreflexion. Der Grenzwinkel der Totalreflexion ergibt sich nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz zu [40]

$$\sin \vartheta_c = \frac{n_1}{n_2}. \quad (2.2)$$

Das Schema der Totalreflexion ist in Abb. 2.4 gezeigt.

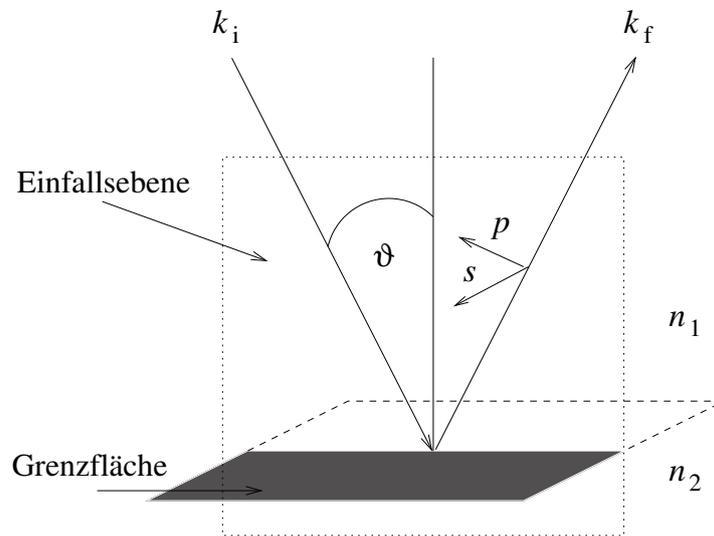


Abb. 2.4 Schematische Darstellung der Totalreflexion

Hinter dieser reflektierenden Grenzfläche dringen evaneszente Wellen in flüssige oder feste Proben ein. Die Eindringtiefe [1]

$$d = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{(n_1^2 \sin^2 \vartheta - n_2^2)^{1/2}} \quad (2.3)$$

liegt typischerweise im Bereich weniger hundert nm, weshalb diese Methode auch bei stark absorbierenden Proben Anwendung findet.

Hinter der reflektierenden Grenzfläche breiten sich evaneszente Wellen aus, welche in die festen oder flüssigen Proben eindringen und somit eine wellenlängenabhängige Absorption detektiert werden kann. Von großem Vorteil ist, dass stark absorbierende und auch inhomogene Proben messbar sind, da die Eindringtiefe bei dieser Methode gering ist [6] [43].

3 Grundlagen – Relaxationsprozesse

3.1 Dielektrische Spektroskopie – Beschreibung dielektrischer Relaxationsprozesse

Betrachten wir einen Relaxationsprozess in der Zeitdomäne, in dem eine Observable ε_0 von einem Nichtgleichgewichtszustand in den Gleichgewichtszustand mit $\varepsilon(t) = 0$ übergeht. Die Zeitabhängigkeit des Relaxationsprozesses kann durch

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp\left[\frac{-t}{\tau}\right]$$

beschrieben werden. In der Frequenzdomäne erhält man hieraus

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= F(H(t) \cdot \varepsilon(t)) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} H(t) \cdot \varepsilon_0 \cdot \exp\left[\frac{-t}{\tau}\right] \cdot \exp[-i\omega t] dt \end{aligned}$$

wobei $H(t)$ die Heaviside-Funktion mit

$$H(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases}$$

darstellt.

Damit ergibt sich die dielektrische Funktion zu

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(\omega) &= \int_0^{\infty} \varepsilon_0 \cdot \exp\left[\frac{-t}{\tau}\right] \cdot \exp[-i\omega t] dt \\
 &= \varepsilon_0 \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)t\right] dt \\
 &= \varepsilon_0 (-) \frac{\exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)t\right]}{\frac{1}{\tau} + i\omega} \Bigg|_0^{\infty} \\
 &= \varepsilon_0 \frac{1}{\frac{1}{\tau} + i\omega} = \varepsilon_0 \frac{\tau}{1 + i\omega\tau} \\
 &= \varepsilon_0 \frac{\tau(1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \\
 &= \varepsilon_0\tau \left[\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right].
 \end{aligned}$$

Im Frequenzraum führt ein Relaxationsprozess zu einem komplexen Frequenzspektrum, dessen Realteil eine bei $\omega = 0$ zentrierte Lorentz-Funktion mit der Halbwertsbreite 2τ ist. Als Imaginäranteil tritt ein Verlustpeak mit Maximum bei $\omega = 1/\tau$ auf. Die Debye-Relaxation beschreibt Prozesse, die durch eine einzelne Relaxationsrate $1/\tau$ charakterisiert sind. Treten in einem System Prozesse auf, denen eine kontinuierliche Verteilung von Relaxationszeiten zu Grunde liegt, kann in der Zeitdomäne der Relaxationsprozess durch gestauchte ($\alpha > 1$) bzw. gesteckte ($\alpha < 1$) Exponentialfunktionen

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right] \quad (3.1)$$

approximiert werden.

Ein solcher Ansatz wurde erstmals von Kohlrausch, Williams und Watts (KWW) [24] verwendet, weshalb der Parameter α auch als KWW-Parameter bezeichnet wird. Eine empirische Verallgemeinerung wurde von Havriliak und Negami (HN) vorgeschlagen, der es mit einem zusätzlichen Exponenten β erlaubt, die Schiefe des Verlustpeaks zu beeinflussen. In dem Ausdruck

$$\varepsilon^*(\omega) = \left(\frac{1}{1 + (i\omega\tau_0)^\alpha} \right)^\beta \quad (3.2)$$

bestimmt der Parameter α die Breite und β die Schiefe des Verlustpeaks. Die KWW-Gleichung ist demnach ein Spezialfall der HN-Gleichung mit $\beta = 1$, die Debye-Gleichung ein Spezialfall mit $\beta = 1$ und $\alpha = 1$ [2]. In der Zeitdomäne charakterisieren die Parameter α und β die spektrale Verteilung von Relaxationsraten. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3.1 der Verlauf im Frequenzraum beobachteter Relaxationsprozesse gezeigt.

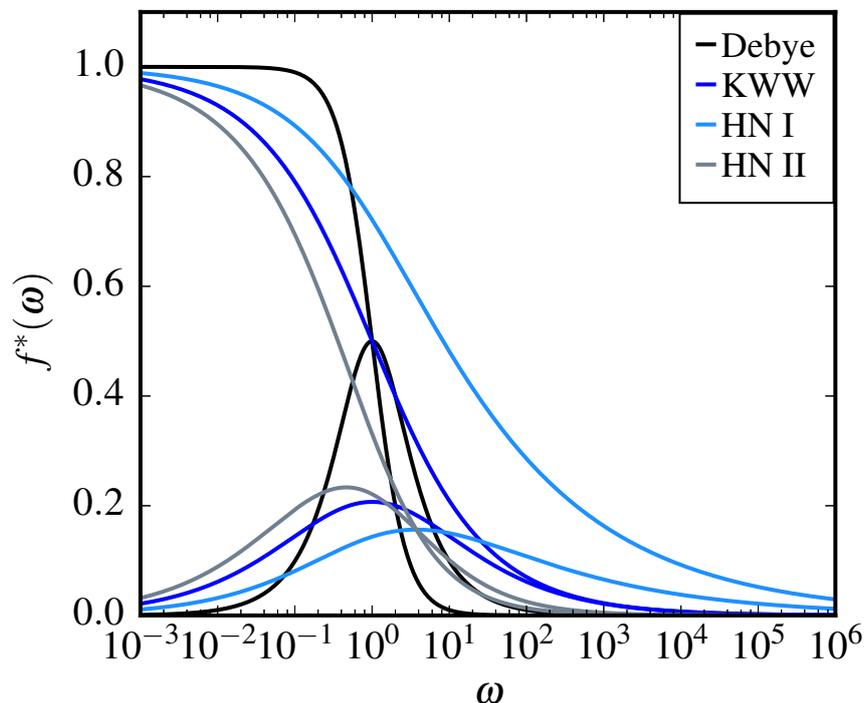


Abb. 3.1 Die schwarzen Kurven zeigen eine komplexe Debye-Relaxation, dunkelblau ist die KWW-Relaxation mit $\alpha = 0.5$ gezeigt, in hellblau schließlich ist eine HN-Relaxation mit $\alpha = \beta = 0.5$ und in Grau mit $\alpha = 0.5$ und $\beta = 1.5$ dargestellt.

Man erkennt anhand von Abb. 3.1 deutlich, wie der Parameter α die Breite und der Parameter β die Schiefe des Verlustpeaks beeinflussen.

Die HN-Gleichung (3.2) kann mit Hilfe der Eulerschen Gleichung

$$i = \exp\left(i\frac{\pi}{2}\right) = \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (3.3)$$

in der Form

$$\begin{aligned}
 f(\omega) &= \left(\frac{1}{1 + \left(\exp\left(\iota \frac{\pi}{2}\right)\right)^\alpha (\omega\tau)^\alpha} \right)^\beta = \left(\frac{1}{1 + \left(\exp\left(\iota \alpha \frac{\pi}{2}\right)\right) (\omega\tau)^\alpha} \right)^\beta \\
 &= \left(\frac{1}{1 + (\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \iota \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]} \right)^\beta
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

dargestellt werden. Dies ist äquivalent zu

$$\begin{aligned}
 f(\omega) &= \left(\frac{1}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \iota (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right)^\beta \\
 &= \left(\frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - \iota (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{\left[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2} \right)^\beta \\
 &= \left(\frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - \iota (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \cos^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \sin^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right)^\beta \\
 &= \left(\frac{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - \iota (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \right)^\beta.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Mit

$$a + \iota b = (a^2 + b^2)^{1/2} \exp\left(\iota \arctan \frac{b}{a}\right) \tag{3.6}$$

ergibt sich

$$f(\omega) = \left(\frac{\left\{ \left[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 + (\omega\tau)^{2\alpha} \sin^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right\}^{1/2} \exp(-\iota\varphi)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \right)^\beta \tag{3.7}$$

mit der Abkürzung

$$\varphi = \arctan \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right). \quad (3.8)$$

Hieraus ergibt sich

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \left(\frac{\left\{ 1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \cos^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \sin^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right\}^{1/2} \exp(-i\varphi)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \right)^\beta \\ &= \left(\frac{\left\{ 1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right\}^{1/2} \exp(-i\varphi)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \right)^\beta \\ &= \left(\frac{\exp(-i\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{1/2}} \right)^\beta \\ &= \frac{\exp(-i\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}} \\ &= \frac{\cos(\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}} - i \frac{\sin(\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}}. \quad (3.9) \end{aligned}$$

In Gl. (3.9) ist die komplexe HN-Gleichung in Real- und Imaginärteil separiert, wie in Abb. 3.1 für zwei ausgewählte Beispiele dargestellt ist. Diese Form der HN-Gleichung wird verwendet um die Bestparameter bei der Anpassung an die experimentellen Daten zu bestimmen.

Messmethode Die grundlegenden Zusammenhänge, die zur Bestimmung der komplexen dielektrischen Konstante dienen, lassen sich durch trigonometrischen Funktionen darstellen, deren Argumente Spannungen und Ströme mit im Allgemeinen von Null abweichenden Phasen sind

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t + \varphi_U) \quad (3.10)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi_I). \quad (3.11)$$

Mit den Phasen φ_U von Spannung und φ_I von Strom erhält man in komplexer Schreibweise

$$U^* \exp(i\omega t) = U_0 \exp[i(\omega t + \varphi_U)] \quad (3.12)$$

$$I^* \exp(i\omega t) = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi_I)]. \quad (3.13)$$

Hiermit lässt sich der komplexe elektrische Widerstand, die Impedanz Z^* als

$$Z^* = \frac{U^* \exp(i\omega t)}{I^* \exp(i\omega t)} \quad (3.14)$$

darstellen. Nach dem ohmschen Gesetz ergeben sich für Spulen und Kondensatoren die Ausdrücke

$$\text{Spule :} \quad Z_L^* = i\omega L \quad \text{mit} \quad \varphi_U = \varphi_I + \frac{\pi}{2} \quad (3.15)$$

$$\text{Kondensator :} \quad Z_C^* = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{mit} \quad \varphi_U = \varphi_I - \frac{\pi}{2} \quad (3.16)$$

mit der Induktivität L und der Kapazität C [7].

Der komplexe Widerstand oder die Impedanz $Z^* = Z' + iZ''$ eines mit einem Dielektrikum mit der komplexen dielektrischen Konstanten $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ befüllten Kondensators mit der Vakuumkapazität C_0 lässt sich als

$$Z' + iZ'' = \frac{1}{i\omega C_0 (\varepsilon' + i\varepsilon'')} \quad (3.17)$$

darstellen. Hieraus erhält man für die komplexe dielektrische Konstante die Beziehung

$$\varepsilon'' - i\varepsilon' = -\frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C_0} + i\frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C_0}. \quad (3.18)$$

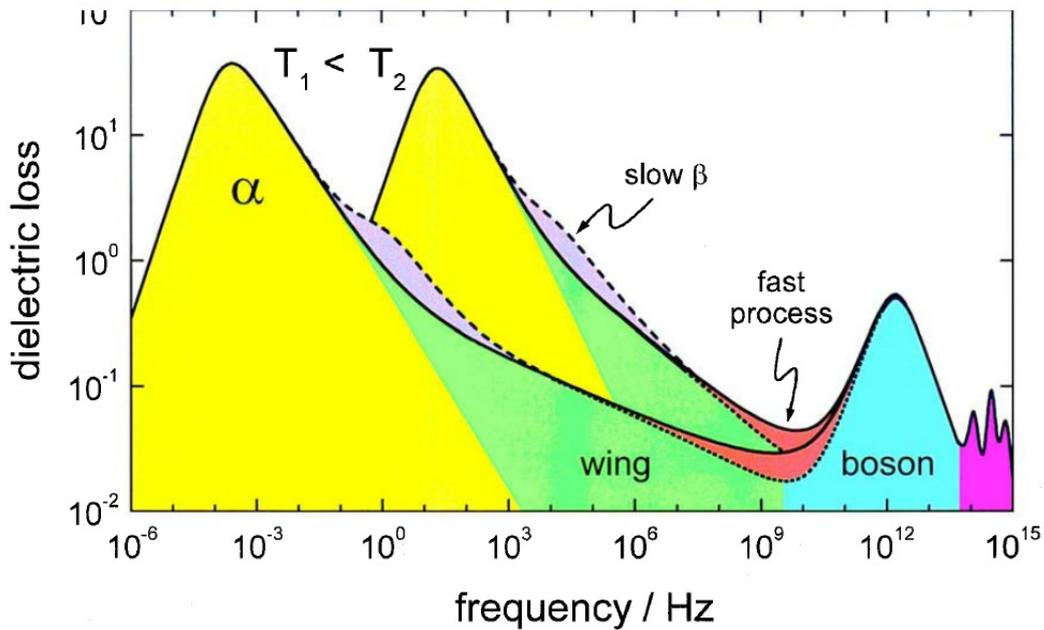


Abb. 3.2 Schematische Darstellung des Frequenzspektrums des dielektrischen Verlustfaktors ε'' für Glasbildner [35]

Die komplexe Impedanz wird frequenzabhängig mit einem Netzwerkanalysator (Solartron 1260) (vgl. Kapitel 4) detektiert.

$(Z'^2 + Z''^2) = Z^*Z$ ist das Betragsquadrat des komplexen Widerstands. Gl. (3.18) zeigt, dass der Imaginärteil ε'' der dielektrischen Konstante durch den Realteil der Impedanz Z' , ihr Realteil ε' hingegen durch den Imaginärteil der Impedanz Z'' bestimmt wird. Der Imaginärteil ε'' ist damit vom ohmschen Widerstand des Dielektrikums bestimmt. Mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung erhält man für die Unsicherheiten der dielektrischen Konstanten den Zusammenhang

$$\Delta\varepsilon'' = \left[\left(\frac{\Delta Z'}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C_0} \right)^2 + \left(\frac{Z'\Delta Z' + Z''\Delta Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.19)$$

und

$$\Delta\varepsilon' = \left[\left(\frac{\Delta Z''}{(Z'^2 + Z''^2)\omega C_0} \right)^2 + \left(\frac{Z'\Delta Z' + Z''\Delta Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

mit den Unsicherheiten $\Delta Z'$ vom Real- und $\Delta Z''$ vom Imaginärteil der Impedanz.

3.2 Beschreibung dielektrischer Spektren durch Superposition von Havriliak-Negami-Funktionen

In den dielektrischen Spektren der untersuchten ionischen Flüssigkeiten konnten typischerweise drei im Frequenzraum separierte Prozesse nachgewiesen werden. Zur Beschreibung der experimentellen Daten wurden daher Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion \tilde{f} durch eine gewichtete Summe dreier HN-Funktionen beschrieben. Die Parameter dieser Summe sind neben den Zeitkonstanten τ_1, τ_2 und τ_3 die Exponenten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sowie $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. Als Wichtungsfaktoren fungieren die Amplituden A_1, A_2 und A_3 sowie ein frequenzunabhängiger Beitrag zum Realteil A_∞ , der den Grenzwert von ε' für $\omega \rightarrow \infty$ beschreibt. Insgesamt erhält man

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\omega, A_1, \tau_1, \alpha_1, \beta_1, A_2, \tau_2, \alpha_2, \beta_2, A_3, \tau_3, \alpha_3, \beta_3, A_4) = & A_1 f(\omega, \tau_1, \alpha_1, \beta_1) \\ & + A_2 f(\omega, \tau_2, \alpha_2, \beta_2) \\ & + A_3 f(\omega, \tau_3, \alpha_3, \beta_3) \\ & + A_\infty, \end{aligned} \quad (3.21)$$

wobei $f(\omega, \tau_i, \alpha_i, \beta_i)$ eine HN-Funktion (Gl. (3.9)) bezeichnet. Die Parameter τ_i , α_i und β_i beschreiben die jeweiligen Relaxationszeit und die Kurvenform, mit der spektralen Breite α_i dem Asymmetrieparameter β_i und der Amplitude A_i .

Die blaue Kurve in Abb. 3.3 zeigt den Verlauf einer Superposition dreier HN-Funktionen im Debye-Grenzfall mit $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$ und $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1$ mit Relaxationszeiten, die sich um jeweils zwei Größenordnungen unterscheiden. Der Einfluss des Parameters α auf die Breite des Verlustpeaks wird in der hellblauen Kurve, der Einfluss des Parameters β auf die Schiefe anhand der grau dargestellten Kurve deutlich. $\beta > 1$ führt zu einer als Fronting bezeichneten Erhöhung der ansteigenden Flanke, umgekehrt führt $\beta < 1$ zu einer als Tailing bezeichneten Erhöhung der abfallenden Flanke.

Die Parameter wirken sich deutlich auf den Realteil (Abb. 3.3 links) und den Imaginärteil (Abb. 3.3 rechts) der Dielektrizitätskonstante aus, wobei zur übersichtlicheren Darstellung bei den blau und hellblau dargestellten Kurven unterschiedliche frequenzunabhängige Konstanten addiert wurden.

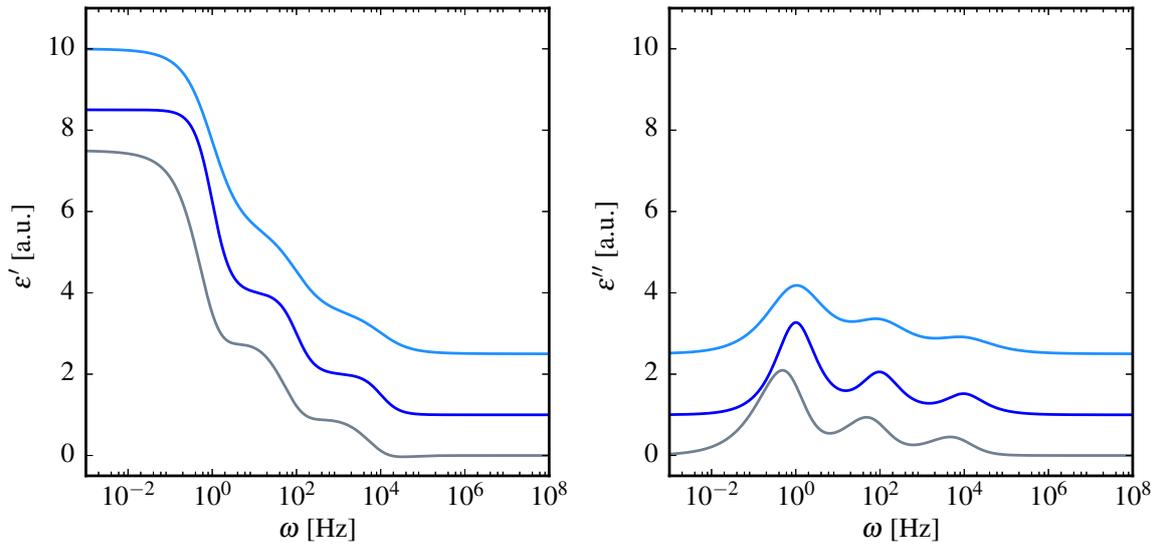


Abb. 3.3 Summe aus drei HN-Funktionen mit den Parametern: **blau** $A_1 = 4.5$, $A_2 = 2.0$, $A_3 = 1.0$, $\tau_1 = 1.0$ s, $\tau_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ s, $\tau_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ s und $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1.0$; **hellblau** $A_1 = 4.5$, $A_2 = 2.0$, $A_3 = 1.0$, $\tau_1 = 1.0$ s, $\tau_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ s, $\tau_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0.8$ und $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1.0$; **grau** $A_1 = 4.5$, $A_2 = 2.0$, $A_3 = 1.0$, $\tau_1 = 1.0$ s, $\tau_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ s, $\tau_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ s, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0.8$ und $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 2.0$

3.3 Rheologie

Unter Rheologie versteht man das Wissenschaftsgebiet, das Fließverhalten bzw. die Verformung von Materie untersucht. Rheologie beschreibt als Teilgebiet der Kontinuumsmechanik die Schubspannung als Antwort eines Systems ϵ auf eine Deformation durch Scherung. Die Scherspannung

$$\tau = \frac{dF_x}{dA} \quad (3.22)$$

ist als das Verhältnis einer tangential zu einer Scherebene wirksamen Kraft F_x zur Fläche A der Scherebene definiert. Die Dimension der Scherspannung entspricht mit $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$ der Dimension des Druckes, wobei die Kraft im letzteren Fall jedoch normal zur Fläche gerichtet ist. Als Deformation

$$\gamma = \frac{dx}{dz} \quad (3.23)$$

bezeichnet das Verhältnis der relativen tangentialen Verschiebung dx einer Ebene zum Abstand dz zu einer Referenzebene (s. Abb. 3.4).

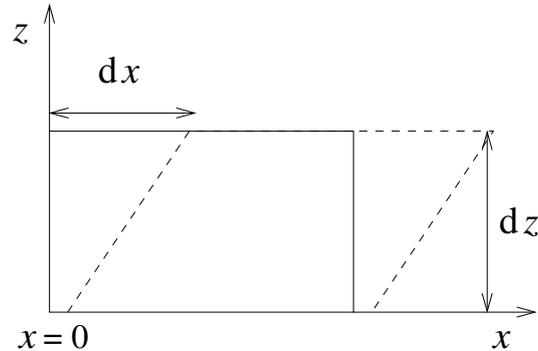


Abb. 3.4 Relative tangentielle Verschiebung dx einer Ebene zum Abstand dz zu einer Referenzebene

Differenziert man die Deformation nach der Zeit, erhält man die Scherrate

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial t}. \quad (3.24)$$

Das newtonsche Reibungsgesetz

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.25)$$

stellt einen linearen Zusammenhang zwischen Scherrate und Scherspannung her, das für newtonsche Fluide erfüllt ist. Die Viskosität quantifiziert die durch innere Reibung in einem Fluid dissipierte Energiedichte [30].

Die schematische Darstellung der Messzelle eines Rheometers ist durch eine stationäre und einer mobilen Platte gekennzeichnet, zwischen denen sich die zu untersuchende Substanz befindet.

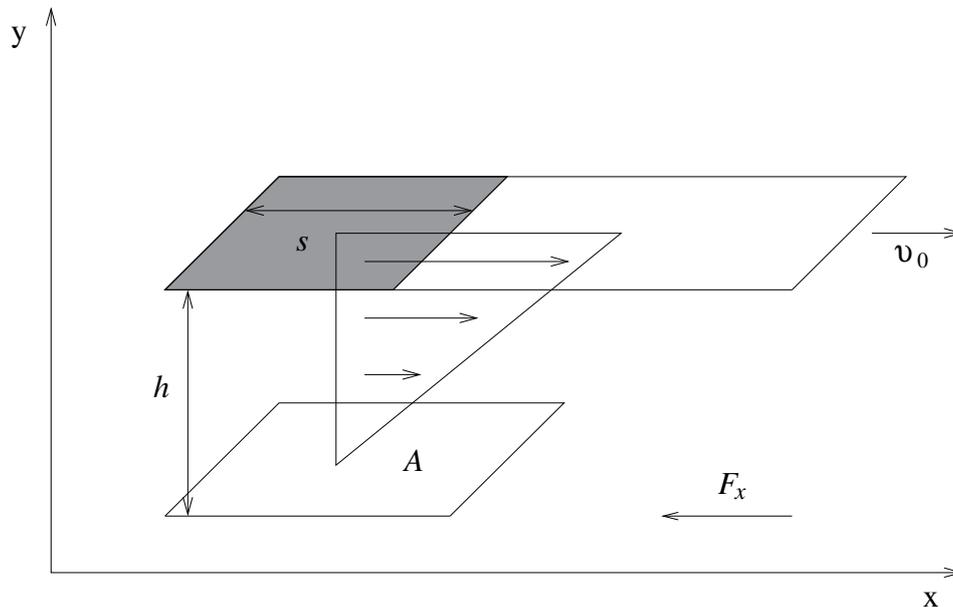


Abb. 3.5 Schematische Darstellung eines 2-Platten-Aufbaus, wobei die untere Platte stationär verbleibt, während die obere Platte horizontal und parallel zur unteren bewegt wird.

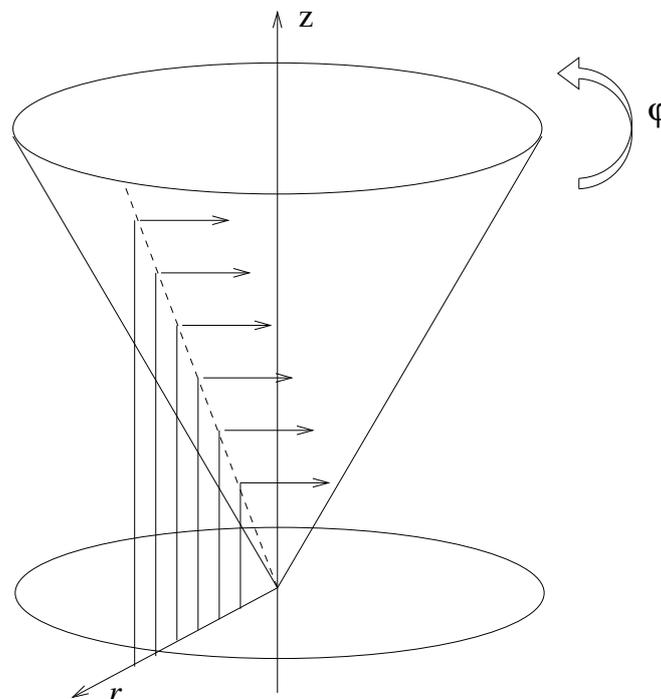
Es gibt verschiedene Arten von Fluiden, die man in newtonsche und nichtnewtonsche Fluide einteilen kann. Bei einem newtonschen Fluid spricht man von linear viskosem Verhalten, die Schergeschwindigkeit ist demnach proportional zur Scherspannung. Typische Beispiele sind Wasser, Glycerin oder Luft. Nichtnewtonsche Fluide, also Fluide, bei denen kein linearer Zusammenhang zwischen Scherspannung und Scherrate besteht, treten oft in Form von Suspensionen und Emulsionen auf. Eine weitere Einteilung nichtnewtonscher Fluide kann in dilatante Fluide, bei denen die Viskosität mit steigender Scherrate zunimmt, und strukturviskose Fluide, bei denen die Viskosität mit steigender Scherrate sinkt, vorgenommen werden. Beide Phänomene führen somit zu einer von der Scherrate abhängigen Viskosität. Neben der Abhängigkeit von der Scherrate kann auch eine Abhängigkeit von der Dauer des Scherzwanges zu einer Änderung der Viskosität führen. Steigt die Viskosität mit der Dauer der Scherspannung, spricht man von Rheopexie (z. B. Stärke in Wasser). Sinkt umgekehrt die Viskosität bei andauernder Scherspannung, spricht man von Thixotropie (z. B. Ketchup) [22]. In Tab. 1 sind ausgewählte Beispiele zusammengetragen.

Messmethode Das verwendete Rheometer Modular Compact Rheometer MCR 302 der Firma Anton Paar (Graz, Österreich) wurde zur Bestimmung der Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten mit einer Kegel-Platte-Geometrie genutzt, wobei ein Kegel CP25-1/TG mit einem Durchmesser von $d_{rh} = 24.966$ mm und einem Öffnungswinkel von $\phi_{rh} = 1.009^\circ$ ver-

Tab. 1 Klassifizierung des rheologischen Verhaltens von Fluiden

Rheologisches Verhalten	Bezeichnung	Beispiel
linear viskos	newtonsch	Wasser, Glycerin, Luft
abhängig von der Scherrate $\dot{\gamma}$	dilatant strukturviskos	Stärke in Wasser, Zinkpasten Blut, Wandfarben
abhängig von der Zeit t	rheopex thixotrop	Latex-Dispersion, Kohlesuspension Zahncreme, Ketchup

wendet wurde. Die Kegel-Platte-Geometrie, wie in Abb. 3.6 dargestellt, eignet sich auch zur Untersuchung nichtnewtonscher Fluide, da die Scherrate im gesamten Probenvolumen konstant ist.

**Abb. 3.6** Schematische Darstellung eines Rheometers in Kegel-Platte-Geometrie

Im Experiment wurde der Kegel, welcher mittels eines Luftlagers reibungsfrei gelagert ist, bei definierter Spaltbreite über der stationären Platte positioniert, sodass die Probe blasenfrei zwischen Kegel und Platte eingeschlossen ist. Sobald der Kegel relativ zur stationären Platte rotiert, erhält man ein Drehmoment $\vec{T} = \vec{r} \times \vec{F}$ mit dem Abstandsvektor \vec{r} zur Rotationsachse und dem Kraftvektor \vec{F} . Die Winkelgeschwindigkeit ist in Richtung der Rotationsachse gerichtet, wobei sich die Orientierung aus der Rechte-Hand-Regel ergibt. Die Winkelgeschwindigkeit

ist abhängig von der Schubspannung τ . Eingesetzt in Gl. (3.22) und (3.23) ergibt sich die Viskosität η , die proportional zur Schubspannung ist. Die Viskosität als Funktion vom Betrag der Schubspannung $T(\dot{\gamma})$ und des Schergradienten $\dot{\gamma}$ ergibt sich als

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3}{2\pi} \cdot \frac{T(\dot{\gamma})}{R^3 \dot{\gamma}}, \quad (3.26)$$

wobei R den äußeren Kegelradius bezeichnet.

3.4 Vogel-Fulcher-Tamman Gleichung

In einfachen Systemen können sowohl die Viskosität als auch die mit spektroskopischen Methoden ermittelten Relaxationsraten zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie E_A des Systems herangezogen werden. Bei newtonschen Flüssigkeiten beobachtet man in der Regel ein Arrhenius-Verhalten, bei dem die Relaxationsraten τ^{-1} der Beziehung

$$\tau^{-1} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.27)$$

mit der Aktivierungsenergie E_A genügen. R ist die universelle Gaskonstante und A ein Frequenzfaktor mit der Dimension einer reziproken Zeit, der formal der Relaxationsrate τ^{-1} im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ entspricht. Im Arrhenius-Grenzfall folgt die Viskosität η der Beziehung

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right), \quad (3.28)$$

wobei die Konstante η_0 hierbei formal der Viskosität im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ entspricht.

Komplexe Fluide, wie z. B. unterkühlte Schmelzen, zeigen bei Annäherung an die Glasatemperatur ein abweichendes Verhalten, dessen physikalische Ursache eine Überlagerung von Prozessen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ist.

Sowohl die Viskosität, die ihrerseits proportional zu Relaxationszeiten struktureller Reorganisationen ist, als auch direkt bestimmte Relaxationszeiten können mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung)

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R(T - T_g)}\right) \quad (3.29)$$

mit der Viskosität η und der Glastemperatur T_g [20] und im Fall von Relaxationszeiten als

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_g}\right) \quad (3.30)$$

mit der Relaxationszeit τ und dem Parameter B mit der Dimension einer Temperatur beschrieben werden. Der Parameter B ist häufig in eine Bezugstemperatur T_0 und einen dimensionslosen Stärkeparameter D mit $B = DT_0$ faktorisiert [26] [35] [51] [59].

Mit der VFT-Gleichung lassen sich somit einerseits aus makroskopischen Eigenschaften wie der Viskosität und andererseits aus mikro- bzw. mesoskopischen Eigenschaften wie der Reorientierungsdynamik von Ionenpaaren sowie Clustern von Ionenpaaren charakteristische Aktivierungsgrößen und Glastemperaturen bestimmen, die durch die jeweilige Messgröße bestimmt sind. Da Glastemperaturen, die mittels der VFT-Gleichung aus rheologischen Daten gewonnen wurden oft deutlich unterhalb der aus Zeitkorrelationsfunktionen bestimmten Glastemperaturen liegen, bezeichnet man bei rheologischen Experimenten gewonnene Glastemperaturen oft als Vogel-Fulcher-Temperaturen T_{VF} .

4 Planung und Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle

Wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit war die Konstruktion und der Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle für dielektrische Spektroskopie, die kommerziell nicht erhältlich ist. Wichtigste Komponente ist hier ein Plattenkondensator, der in einem Hochvakuumrezipienten thermisch isoliert ist. Entscheidend für die Konzeption war es, einen Aufbau zu realisieren, der vergleichsweise geringe Probenmengen erfordert und mit geringen Ausmaßen die Verwendung eines Rezipienten mit möglichst geringem Volumen erlaubt. Zudem sollen Resonanzen des evakuierten Kondensators außerhalb des Frequenzbereiches liegen, in dem das Experiment durchgeführt wird. Anhand der erforderlichen Länge für elektrische Zuleitungen wurde eine Vakuumkapazität von $C_0 = 10$ pF angestrebt, um Resonanzfrequenzen von $\gg 10$ MHz zu erreichen. Die Vakuumkapazität eines Kondensators mit parallelen Platten der Fläche A im Abstand d ist durch

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} \quad (4.1)$$

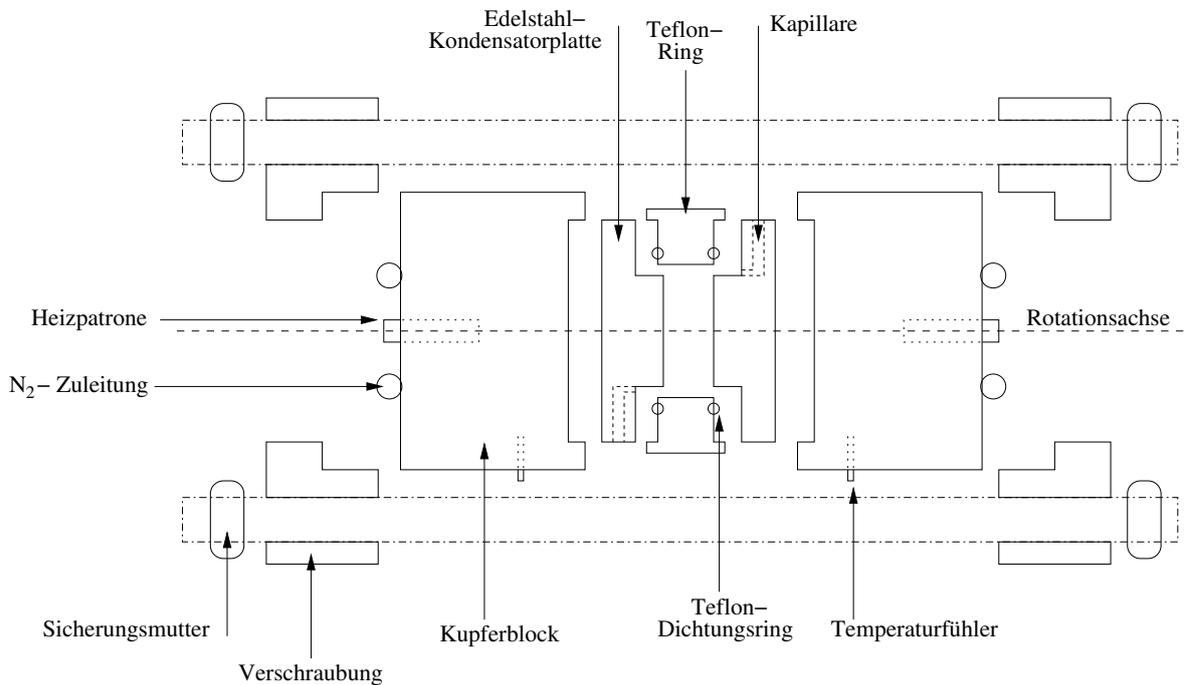
gegeben, wodurch sich für einen zylindrischen Plattenkondensator mit einem Durchmesser von 20 mm bei einem Plattenabstand von $d = 1$ mm eine Vakuumkapazität von

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi (10^{-2})^2 \text{ m}^2}{10^{-3} \text{ m}} = 2.78 \cdot 10^{-12} \text{ F} \quad (4.2)$$

ergibt. Aus konstruktiven Gründen sind zur Abdichtung ausreichend große, mit einem Dielektrikum gefüllte Dichtflächen erforderlich. Mit einer Dichtfläche deutlich größer als der Querschnitt des eigentlichen Probevolumens ergibt sich bei allerdings deutlich größerem Abstand zwischen den Dichtflächen ein ähnlicher Beitrag von wenigen pF. Mit einem wie in Abb. 4.1b dargestelltem Kondensator wird mit unterschiedlich starken Teflonringen die Vakuumkapazität zu $C_{0,I} = 73.5$ pF sowie bei größerem Plattenabstand zu $C_{0,II} = 4.823$ pF bestimmt. Der Kondensator wurde dann wie in den Abb. 4.1 (a) und (b) gezeigt, konstruiert und in den Vakuumrezipienten eingebaut.

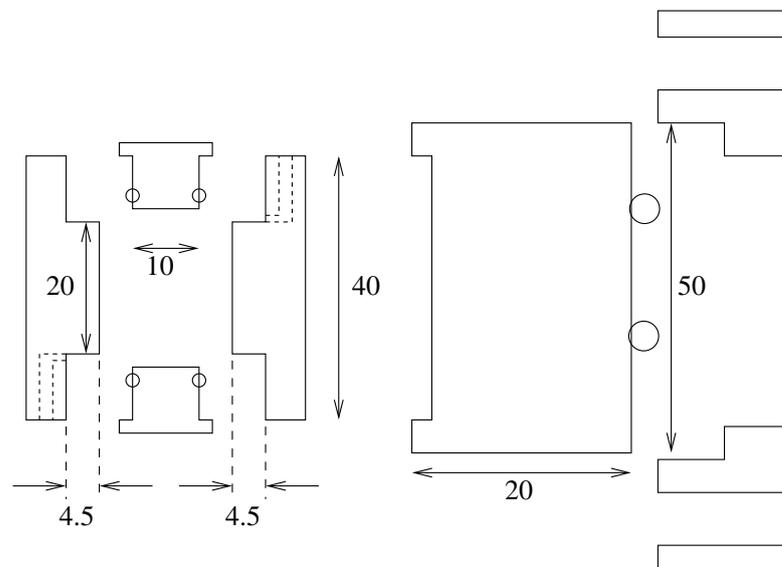
4 Planung und Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle

(a)



(a) Skizze des Edelstahlkondensators, welcher jeweils in Kupferblöcke eingefasst ist, an denen die Temperatursteuerung und -kontrolle (Flüssigstickstoffkühlung durch ein aufgelötetes Kupferrohr und Heizen mittels Heizpatrone, Temperaturmessung mittels PT100 Temperaturfühler) erfolgt. Der Distanzring (Teflon-Ring) dichtet mit den Teflon-Dichtungsringen den Probenspalt ab. Der Kondensator wird mit einer Aluminiumverschraubung fixiert.

(b)



(b) Teilskizze des Kondensators mit Maßen in mm

Abb. 4.1 Aufbau der Tieftemperaturmesszelle mit Bemaßung in mm

4 Planung und Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle

Als Vakuumrezipient wird ein würfelförmiger Edelstahlrezipient mit sechs DN-160 CF-Flanschen verwendet. Neben einem Sichtfenster stehen somit ausreichend Flansche zur Verfügung, die zum Anschluss einer Turbomolekularpumpe, eines Belüftungsventils, von 4 BNC-Durchführungen sowie Durchführungen für die Zuführung von Flüssigstickstoff und die Rückführung von verdampftem Stickstoff genutzt werden. Der Flüssigstickstoff wird mit einem T-Stück auf die Kupferhalterungen beider Kondensatorplatten verteilt, während der verdampfte Stickstoff über zwei separate Durchführungen nach außen geleitet wird. Die Regelung des Abgasstroms mittels zweier Massendurchflussregler (Bürkert 8711) erlaubt eine unabhängige Regelung der Kühlleistung an beiden Kondensatorplatten. Der Arbeitsdruck im Rezipienten wird durch einen Drucksensor kontrolliert und liegt typischerweise bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar, was eine ausreichende thermische Isolierung gewährleistet. Die Temperaturregulierung erfolgt durch einen 2-Kanal-Temperaturregler (Lakeshore 336). Zur Temperaturmessung dienen PT-100 Fühler in den Kupferhalterungen der Kondensatorplatten. Die Temperatur wird über die Heizleistung zweier Widerstandsheizelemente geregelt, die im Zentrum der Kupferhalterung eingesetzt sind. Durch Regelung des Stickstoffflusses und der Heizleistung kann eine Temperaturkonstanz von $\Delta T = \pm 0.01$ K erreicht werden. Der Flüssigstickstoff wird durch Druckdewargefäße (Linde Typ CS 60 SK) bereitgestellt.

Die Impedanz des Kondensators wird mit einem Netzwerkanalysator (Solartron 1260) über eine Vierpunkt-Messung (s. Abb. 4.2) bestimmt.

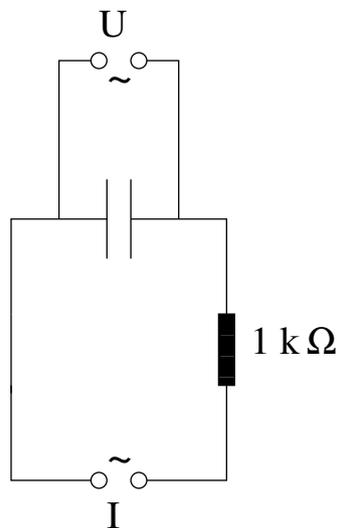


Abb. 4.2 Schaltbild der 4-Punkt-Messung des Solartron 1260 Netzwerkanalysators zur Bestimmung des komplexen Widerstandes Z^*

Zur Strombegrenzung wurde in den Stromkreis ein $1 \text{ k}\Omega$ Widerstand geschaltet. Der Span-

4 Planung und Aufbau einer Tieftemperaturmesszelle

nungsabfall über dem Kondensator wird durch zusätzliche Zuleitungen mit einem hochohmigen Messverfahren bestimmt. Außerhalb des Rezipienten erfolgt zur Abschirmung die Kontaktierung mittels BNC-Kabeln identischer Länge. Kurze Leitungswege im Inneren des Rezipienten wurden durch nicht abgeschirmte Leitungen an den Innenleiter der BNC-Durchführungen angeschlossen.

Die Experimentsteuerung und Datenerfassung erfolgt über ein skriptbasiertes Messprogramm, mit dem auch automatisierte Temperaturwechsel durchgeführt werden können. Hierbei wird eine Temperaturkonstanz von 0.05 K über einen Zeitraum von mehreren Minuten als Bedingung für weitere Messwerterfassung gewählt. Unabhängig vom Ablauf des Messprogramms können experimentelle Parameter, wie Kühlleistung, maximale Heizleistung sowie Parameter des Temperaturregelkreises ohne Unterbrechung des Messprogramms beeinflusst werden.

5 Dynamische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten

Chemikalien Die verwendeten Chemikalien 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 99 %, 1-Methyl-3-octylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 99 %, 1-Decyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 98 %, 1-Methyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat 98 % und 1-Decyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat 98 % wurden von abcr (Karlsruhe) bezogen.

Die Verbindungen 1-Hexyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid zur Synthese, 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid 97 % (HPLC), 1-Methyl-3-octylimidazoliumchlorid ≥ 97 % (HPLC) und 1-Decyl-3-methylimidazoliumchlorid 96 % wurden von SigmaAldrich (Merck KGaA Darmstadt) bezogen.

Glycerin 99 % zur Synthese wurde von AppliChem (Darmstadt) bezogen und 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid >98 % wurde von io-li-tec (Heilbronn) geliefert.

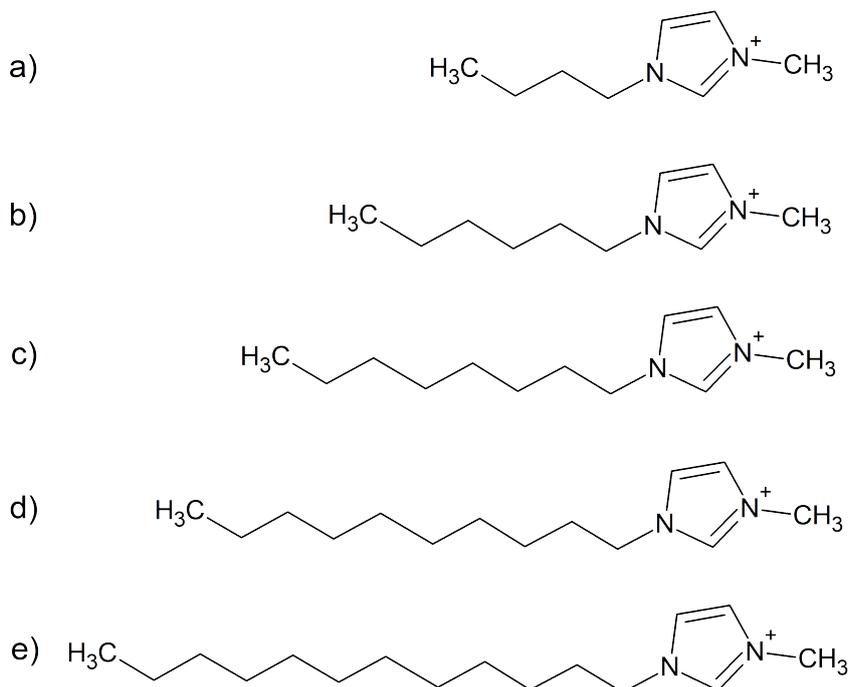


Abb. 5.1 Strukturformeln der verwendeten Kationen $[C_n\text{MIM}]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$.

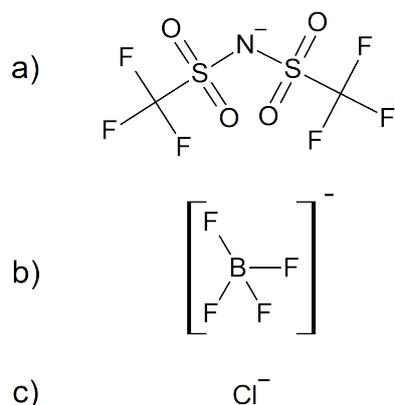


Abb. 5.2 Strukturformeln der verwendete Anionen a) $[\text{NTf}_2]^-$, b) $[\text{BF}_4]^-$, c) $[\text{Cl}]^-$.

In den Abb. 5.1 und 5.2 sind die Strukturformeln der Kationen und Anionen der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Bei der Kombination von Kation und Anion muss der Schmelzpunkt beachtet werden, da die dielektrischen und rheologischen Experimente nur mit Flüssigkeiten durchgeführt werden können und Imidazolium-Kationen mit kurzkettingen Alkylsubstituenten oft ionische Flüssigkeiten mit vergleichsweise hohen Schmelzpunkten (z. B. $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Cl}]$ mit $\vartheta_{\text{M}} = 70^\circ\text{C}$) bilden, mit denen der Kondensator nicht befüllbar ist.

5.1 Charakterisierung deuterierter Spezies

Zum Nachweis des Austauschs von Protonen durch Deuteronen wurden mit einem Vector II Spektrometer der Firma Bruker (Karlsruhe) ausgestattet mit einem MK II Golden Gate Single Reflection ATR System, einer Golden Gate Heated Diamond ATR Top Plate und einem High Stability Temperature Controller der Serie 4000 der Firma Specac ATR-Infrarotspektren aufgenommen.

Zur Detektion des Absorptionssignals wurden für Messungen bei Raumtemperatur (RT) ein pyroelektrischer Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS) verwendet und die Probe mit einem Saphir-Stempel auf den ATR-Kristall aus Diamant gepresst. Mit einer Lochblendenweite von 3 mm werden 128 Scans mit einer Auflösung von $\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Korrektur des Spektrums erfolgt mit der Phasenkorrektur von Mertz [39] und der Baselinekorrektur mit 64 Punkten á 10 Iterationen mit Hilfe des Auswerteprogramms Opus 6.5.

Die quantitative Deuterierung der Systeme $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ an der C_2 -, C_4 - und C_5 -Position des Imidazolium-Kations kann mittels ATR Infrarotspektroskopie nach-

gewiesen werden. Dabei kann die vollständige Deuterierung anhand verschwindender CH-Banden bei 3100 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} sowie dem Auftreten frequenzverschobener C-D-Banden bei 2350 cm^{-1} nachgewiesen werden.

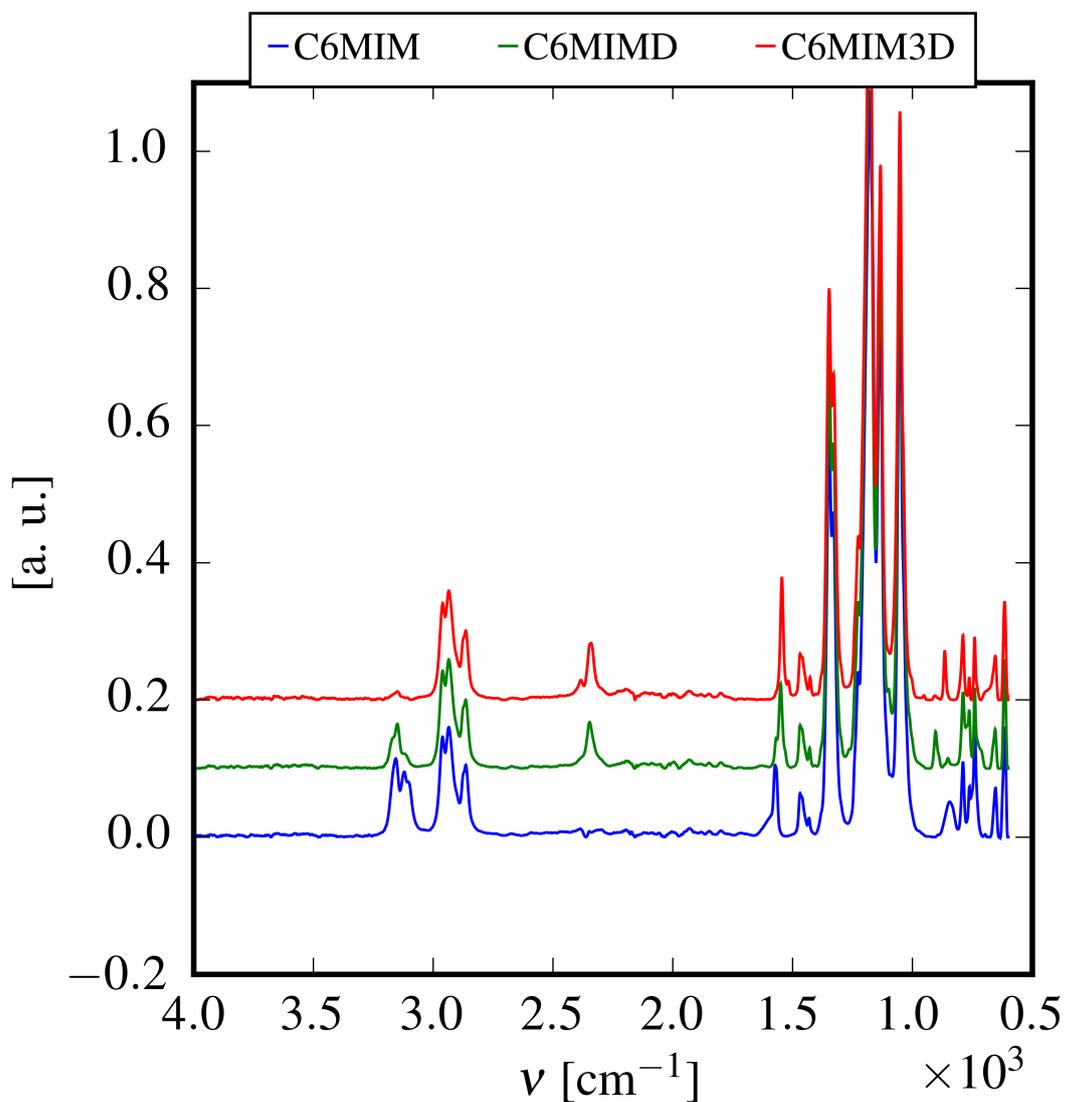


Abb. 5.3 ATR-Spektrum **blau** der nicht deuterierten Spezies $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ **grün** der teildeuterierten Spezies $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]\text{D}$ und **rot** vollständig deuterierte Spezies $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]3\text{D}$.

In Abb. 5.3 ist exemplarisch der Verlauf der Deuterierung des $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ dargestellt. In Blau ist die nicht deuterierte Spezies gezeigt, bei der sichtbar die C-H-Banden im Bereich

von 3100 und 2900 cm^{-1} auftreten. Nach dem Austausch der aziden Protonen konnte anhand von Abb. 5.3 von Grün nach Rot eine vollständige Deuterierung an der C_2 -, C_4 - und C_5 -Position des Imidazolium-Kations nachgewiesen werden. Im Unterschied zum $[\text{C}_6\text{MIM}]^+$ -Kation, wurde bei der Deuterierung des $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kations kein vollständiger Austausch der Protonen gegen Deuterium erreicht. Abb. 5.4 zeigt die Ausgangssubstanz (Blau) und die IL nach der Deuterierung (Rot), wobei noch ein deutlicher Beitrag der C-H-Bande bei 2900 cm^{-1} auftritt.

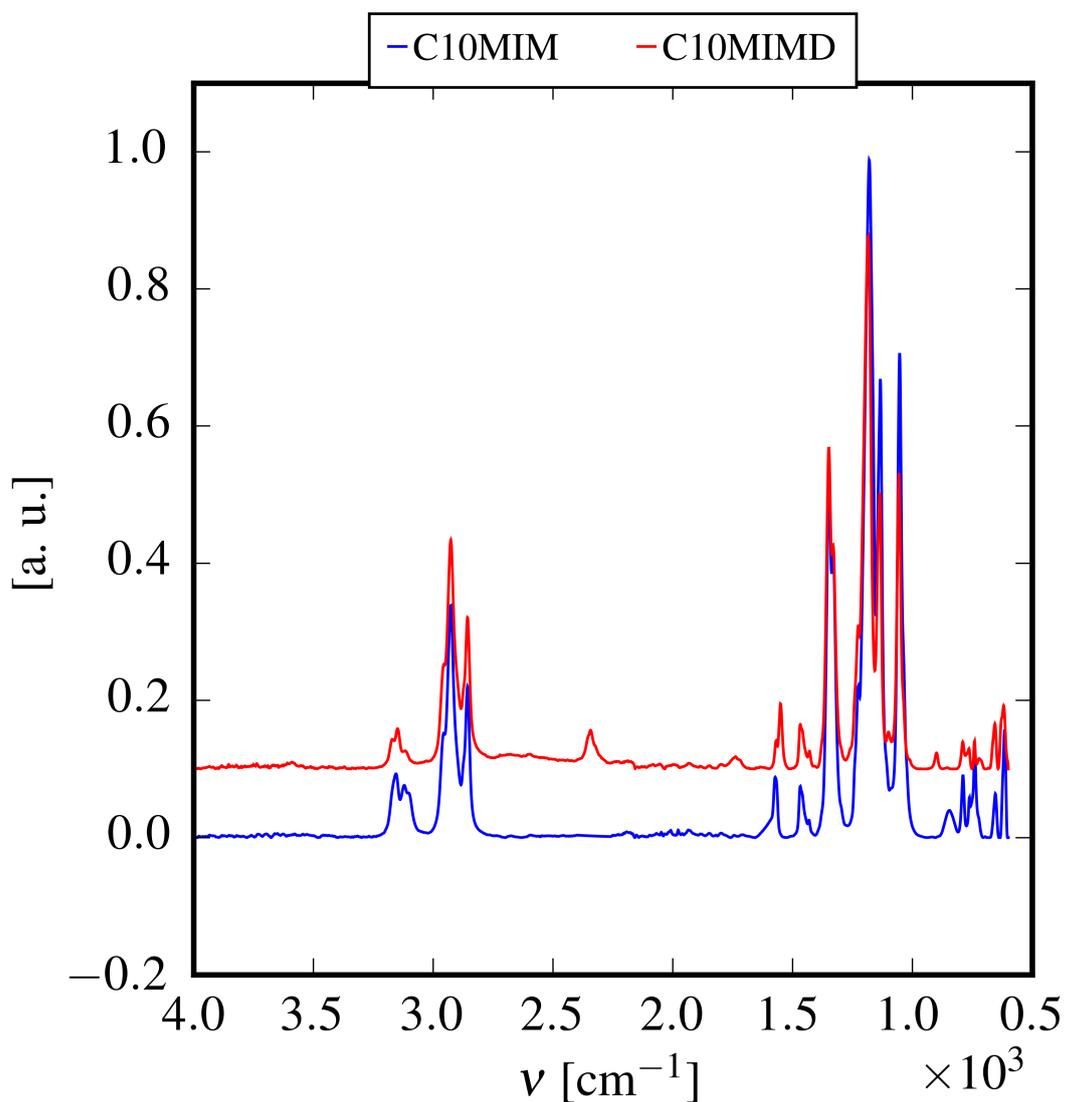


Abb. 5.4 ATR-Spektrum **blau** der nicht deuterierten Spezies $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und **rot** der teildeuterierten Spezies $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]\text{D}$.

Trotz der unvollständigen Deuterierung des $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ließen sich neben C-H-Banden, neu hinzugekommene C-D-Banden bei für azide C-D-Bindungen zu erwartenden Wellenzahlen detektieren.

5.2 Rheologische Experimente

Die Viskosität ist eine makroskopische Transportgröße, die von strukturellen Relaxationsprozessen auf mikroskopischen Skalen von Raum und Zeit beeinflusst wird. Als makroskopische Größe ist die Viskosität eine Observable, die von dynamischen Prozessen mit einer spektralen Verteilung von Relaxationsraten bestimmt wird.

Generell ist eine Erhöhung der Viskosität mit zunehmender Länge der n -Alkylsubstituenten zu beobachten. In Abb. 5.5 sind neben den experimentellen Daten Anpassungen der VFT-Gleichung dargestellt, mit denen die experimentellen Daten sehr gut beschrieben werden.

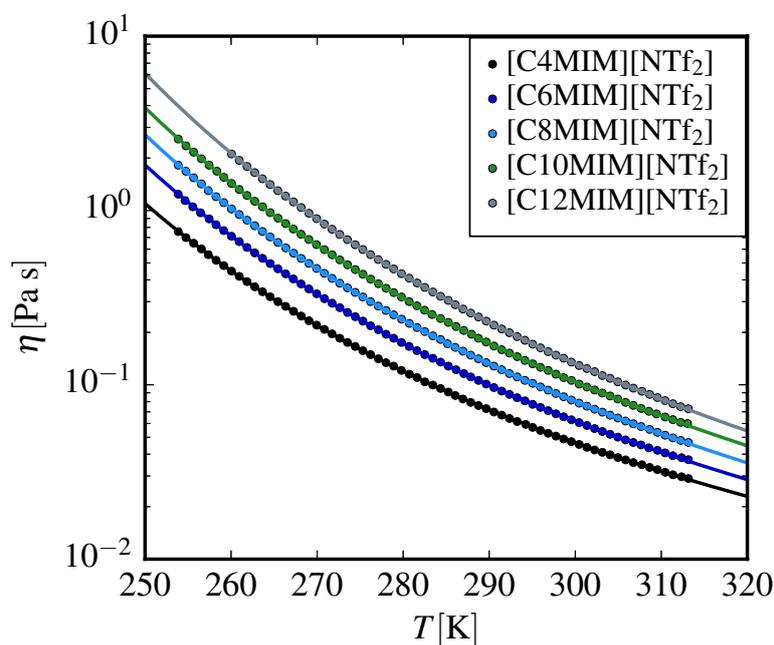


Abb. 5.5 Temperaturabhängige Viskosität η bei konstanter Scherrate $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ der Systeme $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassungen der VFT-Gleichung an die experimentellen Daten.

In semilogarithmischer Darstellung sind Abweichungen von einem Arrhenius-Verhalten deut-

lich sichtbar. Die Viskosität ist proportional zur im System durch innere Reibung dissipierten Energiedichte. Eine Zunahme der inneren Reibung mit steigender Kettenlänge wird durch mit dem Molekülvolumen wachsende intermolekulare Wechselwirkungen plausibel.

Tab. 2 Viskosität η in [mPa s] bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ der charakterisierten ILs im Vergleich zur Literatur. Die mit η^a bezeichneten Viskositäten sind [37] entnommen.

IL	η^a [mPa s]	η [mPa s]
[C ₄ MIM][NTf ₂]	49.0	50.2
[C ₆ MIM][NTf ₂]	69.3	67.4
[C ₈ MIM][NTf ₂]	90.2	87.7
[C ₁₀ MIM][NTf ₂]	119.2	114.0
[C ₁₂ MIM][NTf ₂]	155.0	146.0
[C ₈ MIM][BF ₄]	313.7	404.0
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	623.5	514.0

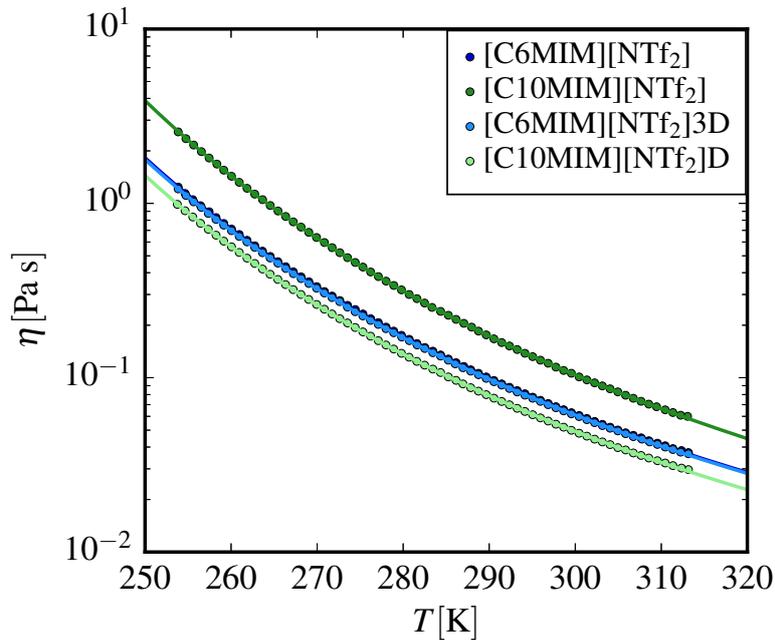


Abb. 5.6 Temperaturabhängige Viskosität der Systeme [C₆MIM][NTf₂] und [C₁₀MIM][NTf₂] im Vergleich zu der an C₂, C₄ und C₅ deuterierten Spezies des [C₆MIM][NTf₂]3D und der teildeuterierten Spezies des [C₁₀MIM][NTf₂]D bei konstanter Scherrate $\dot{\gamma} = 50\text{ s}^{-1}$. Anpassungen der VFT-Gleichung an die experimentellen Daten sind als durchgezogene Linie dargestellt.

Beim Vergleich zwischen den deuterierten und den nicht deuterierten Spezies in Abb. 5.6

zeigt sich, dass die Deuterierung einen wesentlich größeren Effekt auf die Spezies mit längerer Kettenlänge $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ hat, wobei die Deuterierung die Viskosität herabsetzt. Der Unterschied von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zur deuterierten Spezies ist hingegen marginal, aber auch hier liegt die temperaturabhängige Viskosität der deuterierten Probe unterhalb der nicht deuterierten.

Der Vergleich zweier unterschiedlicher Anionen ($[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$) in Abb. 5.7 zeigt deutlich, dass die Viskositäten der $[\text{BF}_4]^-$ -Systeme etwa eine Größenordnung über der der $[\text{NTf}_2]^-$ -Systeme liegen. Die bei $[\text{NTf}_2]^-$ -Anionen um eine Größenordnung geringere Viskosität macht sich bereits bei der Handhabung der ILs bemerkbar.

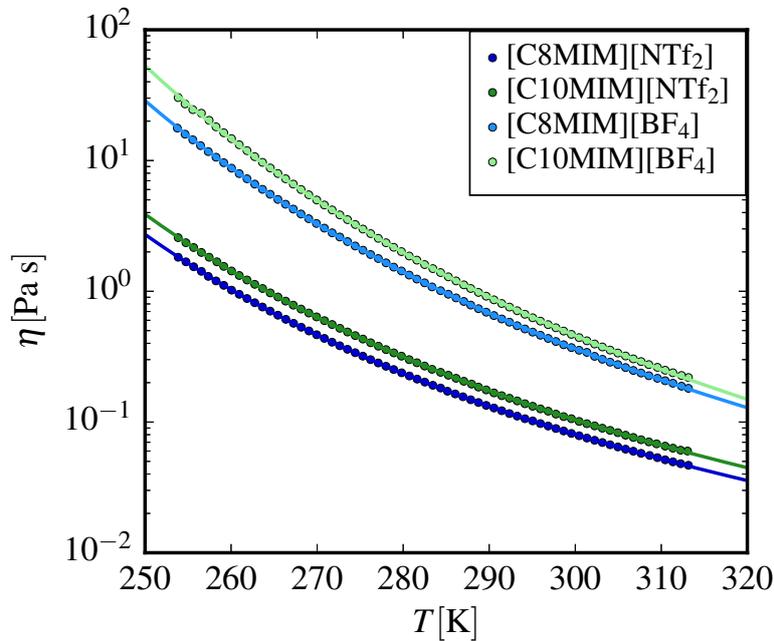


Abb. 5.7 Temperaturabhängige Viskosität der Systeme $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich zu $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ und $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ bei konstanter Scherrate $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$. Die jeweilige Linie zeigt die VFT-Anpassung.

Die aus den Anpassungen der VFT-Gleichung bestimmten Parameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die erhaltenen Glastemperaturen zeigen für die $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Reihe in erster Näherung ein niedrigeres T_g bei steigender Kettenlänge. Im Vergleich zu anderen Arbeitsgruppen, wie der von Tariq et al. [57] liegen die hier ermittelten Werte von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in derselben Größenordnung von $T_g = 161.8 \text{ K}$ (Tariq et al.) zu $T_g = 161.0 \pm 0.25 \text{ K}$ aus dieser Arbeit. Die weiteren ILs zeigen eine etwas geringere Glastemperatur als die in der Litera-

Tab. 3 Glastemperaturen T_g in [K] und Aktivierungsenergien E_A in [kJ/mol] des VFT-Fits für alle untersuchten ILs. Die mit T_g^b bezeichneten Glastemperaturen sind [57] entnommen.

IL	T_g [K]	ΔT_g [K]	$E_{A,VFT}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{A,VFT}$ [kJ/mol]	T_g^b [K]
[C ₄ MIM][NTf ₂]	161.00	± 0.25	6.498	± 0.028	161.8
[C ₆ MIM][NTf ₂]	156.25	± 0.33	7.576	± 0.041	163.0
[C ₈ MIM][NTf ₂]	154.19	± 0.23	8.177	± 0.030	160.2
[C ₁₀ MIM][NTf ₂]	152.50	± 0.32	8.660	± 0.044	157.4
[C ₁₂ MIM][NTf ₂]	152.89	± 0.32	9.100	± 0.044	159.6
[C ₆ MIM][NTf ₂]3D	156.64	± 0.29	7.508	± 0.036	-
[C ₁₀ MIM][NTf ₂]D	157.42	± 0.32	7.420	± 0.039	-
[C ₈ MIM][BF ₄]	147.39	± 0.39	11.372	± 0.067	-
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	149.36	± 0.66	11.986	± 0.123	-

tur beschrieben. Die Abweichung beträgt maximal 4 % zur Literatur (vgl. [57] Tab. 2). Für die Proben mit dem [BF₄]⁻-Anion sind mit beiden Kettenlängen niedrigere Glastemperaturen ermittelt worden.

5.3 Dielektrische Spektroskopie

Zur Ermittlung der dielektrischen Konstanten ist zunächst die Bestimmung der Vakuumkapazität C_0 des Messkondensators erforderlich. Die Vakuumkapazität kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden einer Auftragung des Imaginärteils der Impedanz Z'' gegen $1/\omega$ ermittelt werden, wie es in Abb. 5.8 dargestellt ist.

Mit unterschiedlichen Distanzringen wurde die Vakuumkapazität des Kondensators zu $C_{0,I} = 73.5 \pm 0.01$ pF bzw. $C_{0,II} = 4.82 \pm 0.01$ pF bestimmt. Mit dem stärkeren Distanzring konnte die angestrebte Vakuumkapazität von wenigen pF realisiert werden.

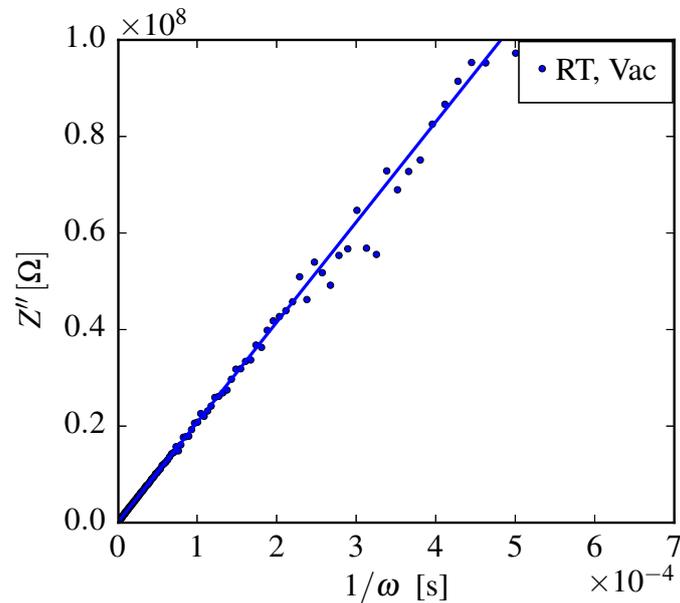


Abb. 5.8 Bestimmung der Vakuumkapazität C_0 mittels Auftragung des Imaginärteils der Impedanz Z'' gegen $1/\omega$ des leeren Kondensators im Hochvakuum (HV) $p \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar bei Raumtemperatur (RT).

Die Abkühlrate (s. Abb. 5.9), ebenso wie der Temperaturverlauf während des Experimentes (s. Abb. 5.10), konnte anhand der Log-Files, in denen die experimentellen Parameter, wie Temperatur, Stickstofffluss, Heizleistung, Frequenz und die komplexe Impedanz aufgenommen wurden, ermittelt werden.

Bei der Abkühlrate ist erkennbar, dass es zu einem Unterschreiten der vorgegebenen Temperatur kommt und einige Sekunden dauert, bis der Regelkreis die Zieltemperatur stabil eingestellt hat. Im Verlauf pendelt sich die neu vorgegebene Temperatur etwa nach 120 s ein, wird dann 10 min gehalten (nicht in der Abbildung gezeigt) und anschließend das Experiment gestartet.

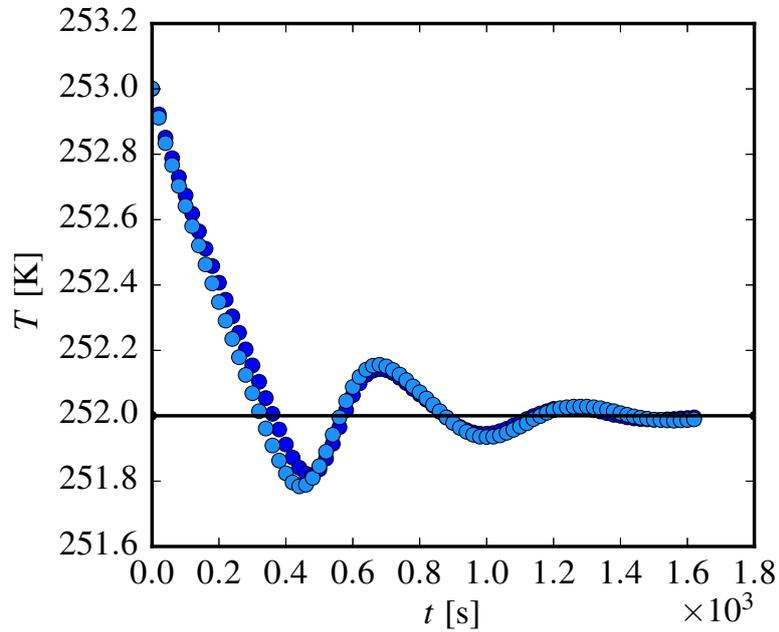


Abb. 5.9 Beispiel für die Abkühlrate zwischen 2 Experimenten von 253 K auf 252 K im Verlauf gegen die Zeit t . Dunkle Kreise beschreiben den Temperaturverlauf der einen Kondensatorplatte, helle Kreise stehen für die Temperatur der zweiten Kondensatorplatte.

Der Temperaturverlauf während des Experimentes ist für zwei aufeinanderfolgende Messungen in Abb. 5.10 gezeigt. Während im ersten Durchgang noch kleine Temperaturschwankungen von maximal 0.01 K auftreten können, ist die Temperatur ab der zweiten Messung bei derselben Temperatur im Bereich ± 0.0025 K stabil, wobei keine Temperaturdifferenzen zwischen beiden Kondensatorplatten auftreten.

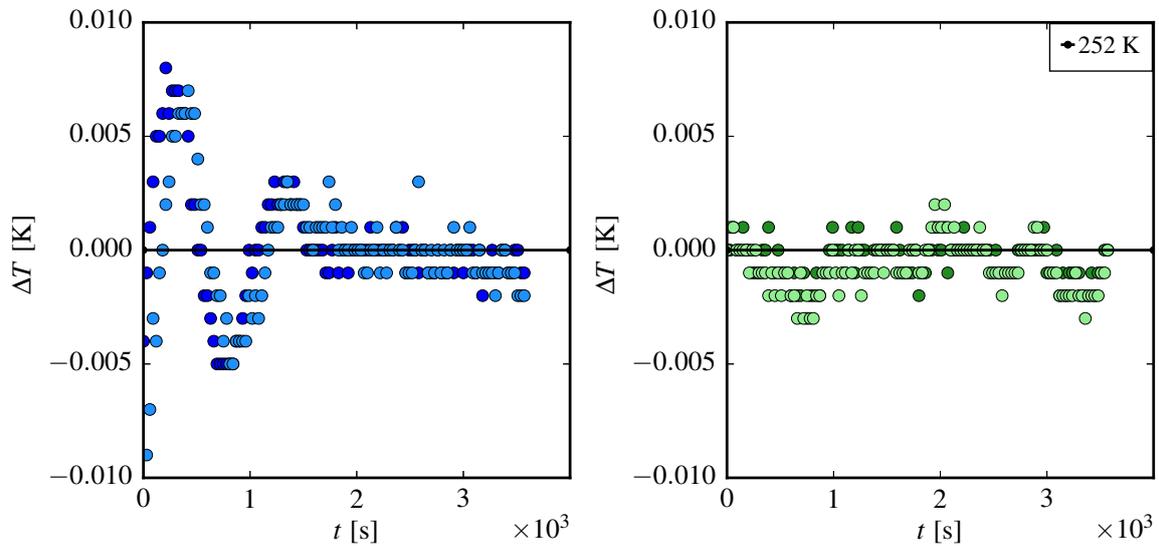


Abb. 5.10 Beispiel für den Temperaturverlauf bei der Aufnahme dielektrischer Spektren. Die Temperaturen beider Kondensatorplatten sind durch dunkle bzw. helle Symbole dargestellt.

5.3.1 Dielektrische Spektren kleiner, organischer Moleküle

Zum Test der Tieftemperatur-Messzelle und der Auswerte-Routinen wurden zunächst literaturbekannte dielektrische Spektren kleiner, organischer Moleküle reproduziert. In Abb. 5.11 sind die dielektrischen Spektren von Glycerin im Temperaturbereich von 215 K - 240 K im Frequenzbereich von 10^2 Hz – 10^7 Hz dargestellt.

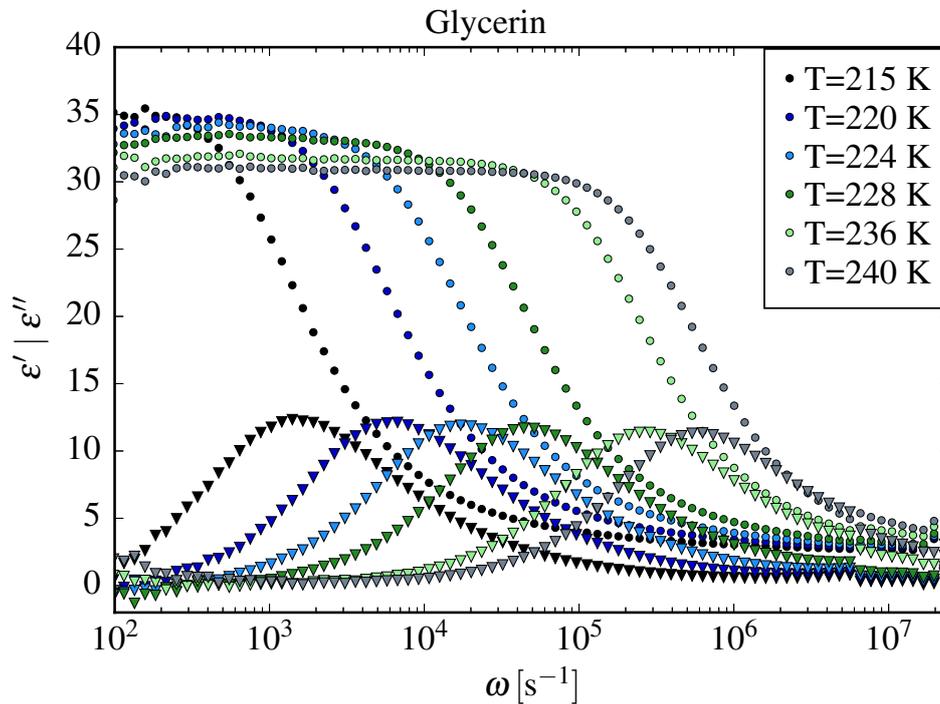


Abb. 5.11 Dielektrisches Spektrum von Glycerin im Bereich von $T = 215 \text{ K} - 240 \text{ K}$ in einem Frequenzbereich von $\omega = 10^2 \text{ Hz} - 10^7 \text{ Hz}$. Der Realteil der dielektrischen Konstante ε' ist jeweils mit den kreisförmigen Symbolen dargestellt, der Imaginärteil ε'' , auch Verlustpeak genannt, mit den dreieckigen Symbolen.

Anhand der dielektrischen Spektren von Glycerin im Temperaturbereich von $215 \text{ K} - 240 \text{ K}$ wird sichtbar, dass die Daten qualitativ mit einer Debye-Relaxation beschreibbar sind, deren charakteristische Zeitkonstante mit sinkender Temperatur ansteigt. Dies macht sich darin bemerkbar, dass sowohl die Maxima des Verlustpeaks als auch die Flanken des Realteils sich mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen verschieben.

Zudem kann man eine mit sinkender Temperatur einhergehende, leichte Zunahme des Grenzwertes $\varepsilon' \rightarrow 0$ feststellen. Die wesentliche Information der dielektrischen Spektren liegt in der Frequenzabhängigkeit. Die Amplituden von Real- und Imaginärteil können prinzipiell durch eine Kalibrierung mit Referenzwerten bei Raumtemperatur in Absolutwerte reskaliert werden, allerdings liegen die hierfür erforderlichen Frequenzen außerhalb des Messbereiches des verfügbaren Netzwerkanalysators. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten konnte sehr gut reproduziert werden und befindet sich in guter Übereinstimmung zu den aus der Literatur von Lunkenheimer et al. publizierten Daten [35]. Geringe Abweichungen ($\omega_{\max} = 1256 \text{ s}^{-1}$ aus der Literatur gegenüber $\omega_{\max} = 1200 \text{ s}^{-1}$) können durch den Wasser-

gehalt bedingt sein, über den in der Literatur keine Aussage getroffen wird. Für die eigenen Experimente wurde getrocknetes Glycerin mit einem Wassergehalt von 400 ppm verwendet. Im weiteren Verlauf werden die dielektrischen Spektren in Realteil ε' (links) und Imaginärteil ε'' (rechts) der Übersicht halber getrennt aufgetragen. Ein zweites Beispiel für ein organisches Molekül, welches einen Glasübergang zeigt, ist Propylencarbonat. Das dielektrische Spektrum ist in Abb. 5.12 gezeigt.

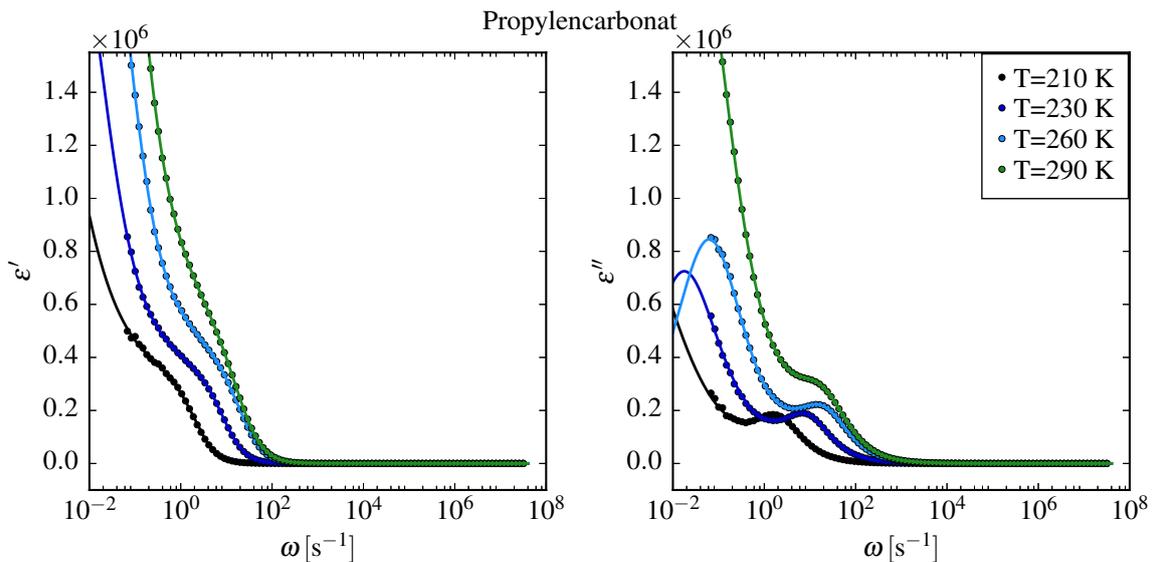


Abb. 5.12 Dielektrisches Spektrum von Propylencarbonat im Temperaturbereich von $T = 210\text{ K} - 290\text{ K}$. Links: Realteil der dielektrischen Konstante ε' , rechts: Imaginärteil der dielektrischen Konstante ε'' .

Im experimentell zugänglichen Frequenzbereich von $10^{-2}\text{ Hz} - 10^7\text{ Hz}$ zeigt sich im Fall des PC ein deutlicher Relaxationsprozess bei $\omega \approx 8\text{ Hz}$ bei $T = 230\text{ K}$, welcher von einem weiteren bei niedrigeren Frequenzen liegendem Prozess separiert ist. Aufgrund dessen wurde eine gewichtete Summe von 2 HN-Funktionen an die Daten angepasst. Aus der Literatur bekannt ist bisher nur ein schnellerer Relaxationsprozess ($\tau = 1 \cdot 10^6\text{ Hz}$ bei $T = 187\text{ K}$), welcher von Blochowicz et al. [9] publiziert wurde. Im vorliegenden Temperatur- und Frequenzbereich ist noch ein bei höheren Temperaturen sichtbarer, langsamer Relaxationsprozess aufgenommen worden, der bislang nicht beschrieben wurde. Unterschiede in beiden Experimenten sind dabei nicht nur das Temperaturintervall, sondern auch der Wassergehalt des Propylencarbonats, welcher nicht in der Literatur angegeben ist, in diesem Experiment aber bei $\varphi_{\text{Wasser}} = 1.27\text{ ppm}$ nach der Trocknung über Molsieben lag. Der Wassergehalt in der vermessenen Probe hat wesentlichen Einfluss auf die Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten.

5.3.2 Dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

Im Folgenden sind exemplarisch die dielektrischen Spektren von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 5.13) dargestellt. Die Reproduzierbarkeit bei einer konstanten Temperatur ist anhand von Abb. 5.14 sichtbar, in der die Daten dreier Messzyklen dargestellt sind. Abb. 5.13 und 5.14 zeigen exemplarisch die dielektrischen Spektren der in dieser Arbeit untersuchten ILs. Die experimentellen Spektren der $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Reihe sowie die 2 deuterierten Analoga des $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ bzw. $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ sind in Anhang A angefügt.

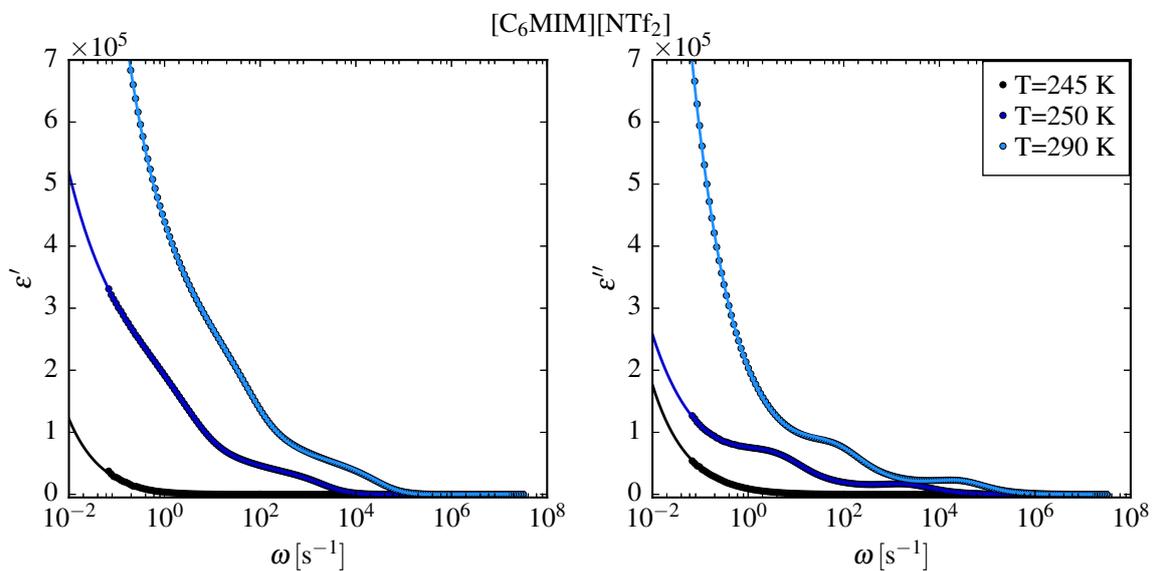


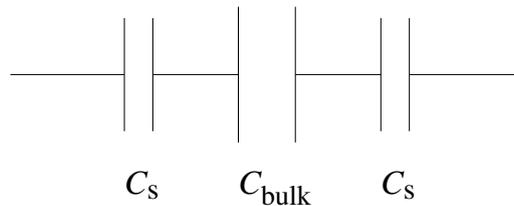
Abb. 5.13 Dielektrisches Spektrum von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Temperaturbereich von $T = 245 \text{ K} - 290 \text{ K}$. Links ist der Realteil $\varepsilon'(\omega)$, rechts der Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ der dielektrischen Konstante abgebildet.

In den dielektrischen Spektren aller untersuchten ILs sind drei Relaxationsprozesse erkennbar, von denen die beiden schnelleren vollständig im zugänglichen Frequenzbereich liegen. Vergleicht man die dielektrischen Spektren mit dem schematischen, sich über viele Größenordnungen der Frequenz erstreckenden, dielektrischen Spektrum von Lunkenheimer et al. (s. Abb. 3.2) wird deutlich, dass es sich um sogenannte slow β -Relaxationsprozesse handelt. Der langsame Prozess kann im zugänglichen Frequenzbereich nicht mehr vollständig erfasst werden, da die Messzeiten bei Frequenzen unterhalb von 1 Hz drastisch ansteigen und aufgrund der Verfügbarkeit von Flüssigstickstoff die Messzeiten nicht so ausgedehnt werden konnten, dass Frequenzen unterhalb von 10 mHz systematisch erfasst werden konnten.

5 Dynamische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten

Im Unterschied zu Glycerin liegen bei ILs Ionen als Ladungsträger vor, die zur Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Kondensatoroberfläche führen. Aufgrund der hohen Ladungsdichten und geringen Debye-Längen von wenigen Å sind die Doppelschichtkapazitäten vergleichsweise groß [48]. Oldham schätzt bei einer Potentialdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und Bulk-Elektrolyten von 0.5 V die Oberflächenkapazität in der Größenordnung von $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ab.

Nimmt man näherungsweise als Ersatzschaltbild eine Serienschaltung



aus zwei Metall-IL-Grenzschichtkapazitäten und einer Bulk-Kapazität an, ist die Gesamtkapazität

$$\frac{1}{C_{\text{ges}}} = \frac{2}{C_s} + \frac{1}{C_{\text{bulk}}}$$

$$C_{\text{ges}} = \frac{C_s \cdot C_{\text{bulk}}}{2C_{\text{bulk}} + C_s}$$

Im Grenzfall $C_s \gg C_{\text{bulk}}$ ist

$$C_{\text{ges}} \approx C_{\text{bulk}}$$

Bei dem verwendeten Kondensator ist bei der Amplitude der Wechselspannung von $U_0 = 1 \text{ V}$ die Differenz $\varphi_0 - \varphi_\infty = 0.5 \text{ V}$ und bei einer aktiven Kondensatorfläche von $A = 3.14 \text{ cm}^2$ die Grenzflächenkapazität mit etwa $30 \mu\text{F}$ um sieben Größenordnungen oberhalb der Vakuumkapazität. Selbst bei relativen Dielektrizitätskonstanten in der Größenordnung von $10^4 - 10^5$ ist damit die Kapazität des Messkondensators immer noch von C_{bulk} bestimmt.

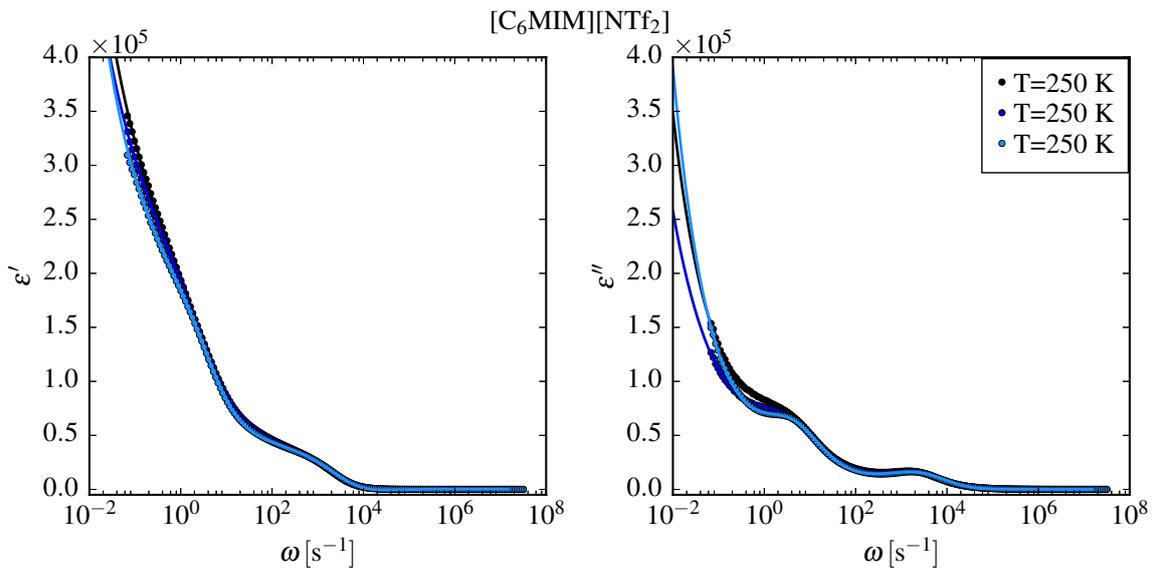


Abb. 5.14 Reproduzierbarkeit der dielektrischen Spektren von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei $T = 250 \text{ K}$ für drei Messzyklen.

Anhand des Vergleichs von Spektren, die mit derselben Probe bei identischer Temperatur von $T = 250 \text{ K}$ aufgenommen wurden, wird sichtbar, dass die Reproduzierbarkeit bei Frequenzen oberhalb von $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ sehr gut ist, bei niedrigeren Frequenzen die Amplituden jedoch offensichtlich von der Historie der Probe beeinflusst werden. Bei den drei Spektren wurde die Temperatur $T = 250 \text{ K}$ mit unterschiedlichen mittleren Abkühlraten ausgehend von Raumtemperatur erreicht. Hierbei wird ein generelles Phänomen sichtbar, das bei langsamen dynamischen Prozessen aller nicht ergodischen Systeme auftritt: gerade bei langsamen Prozessen können je nach Historie der Proben metastabile Zustände auftreten, die unterschiedliche Abstände zum thermischen Gleichgewicht abbilden. Beim Glasübergang werden seit geraumer Zeit dynamische Inhomogenitäten diskutiert [8] [54], die sich durch räumlich getrennte Bereiche der Probe mit deutlich differierenden Diffusionskoeffizienten äußern. Je langsamer dynamische Prozesse werden, umso ausgeprägter werden diese Inhomogenitäten.

Zum Vergleich sind in Abb. 5.15 dielektrische Spektren von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ gegenübergestellt. Zwischen beiden dielektrischen Spektren treten auch im Bereich $\omega > 10 \text{ s}^{-1}$ signifikante Unterschiede auf. Die charakteristischen Zeitskalen sind im Fall von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich zu dem Analogon mit einer n -Alkylkette doppelter Länge $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ um eine Größenordnung kürzer. Die Maxima des Verlustpeaks verschieben sich damit bei Halbierung der n -Alkylkettenlänge zu um eine Größenordnung höheren Frequenzen.

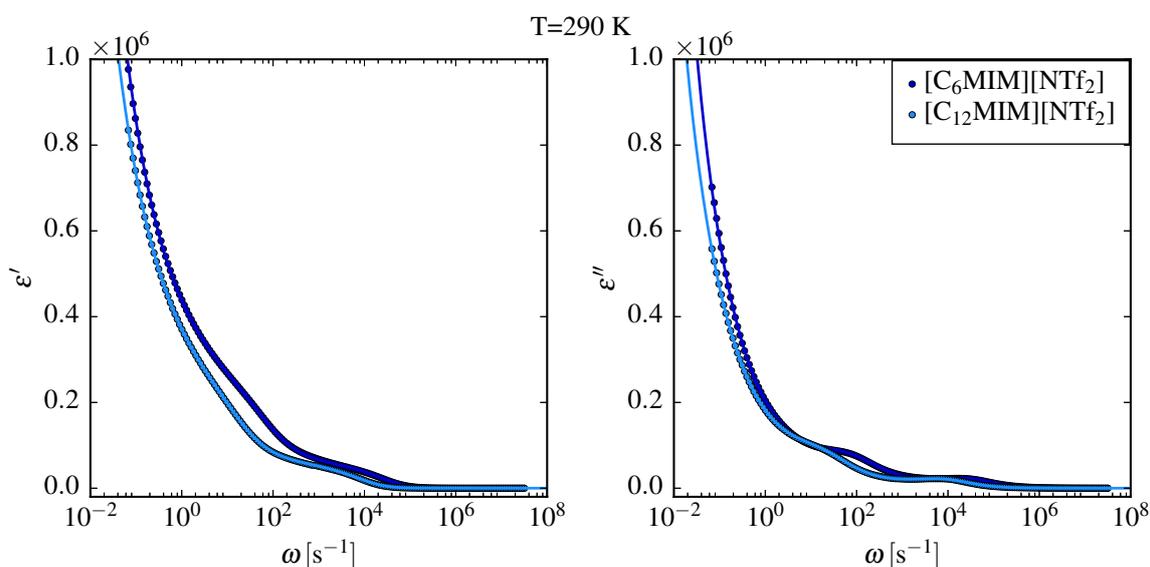


Abb. 5.15 Dielektrisches Spektrum von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei $T = 290$ K. Links: Realteil der dielektrischen Konstante $\varepsilon'(\omega)$, rechts: Imaginärteil der dielektrischen Konstante $\varepsilon''(\omega)$. Dargestellt sind die experimentellen Daten als Punkte sowie die Anpassung einer Überlagerung dreier HN-Funktionen an die experimentellen Daten als durchgezogene Linie.

Zudem weisen die Verlustpeaks des $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ eine größere Breite auf, wodurch im Vergleich zu $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ eine stärkere Überlagerung der verschiedenen Relaxationsprozesse auftritt.

Die Deuterierung des Imidazolium-Heterozyklus hingegen führt zu schmalere Verlustpeaks und damit zu einer stärkeren Separation der Verlustpeaks im Frequenzraum (s. Anhang A, Abb. A.8 und A.9).

Ähnliche Tendenzen sind auch in der homologen Reihe der $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ sichtbar, deren dielektrische Spektren in Anhang A, Abb. A.6 und A.7 dargestellt sind.

5.3.3 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten in der homologen Reihe $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$

Bei allen ILs wurden im zugänglichen Frequenzbereich drei Relaxationsprozesse beobachtet, deren Relaxationszeiten mit $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ bezeichnet werden. Von dem langsamsten Relaxationsprozess mit der Relaxationszeit τ_1 ist im zugänglichen Frequenzbereich nur die fallende Flanke des Verlustpeaks beobachtbar, sodass die Relaxationszeit τ_1 statistisch nicht sicher bestimmt werden kann. Daher wird die temperaturabhängige Auswertung auf die schnelleren

Prozesse mit den Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 , deren Verlustpeaks vollständig im zugänglichen Frequenzbereich liegen, beschränkt.

Analog wird beim Propylencarbonat nur die Temperaturabhängigkeit des schnelleren beider Prozesse untersucht, da hier ebenfalls der langsamere Prozess nicht vollständig im zugänglichen Frequenzbereich erfasst werden konnte.

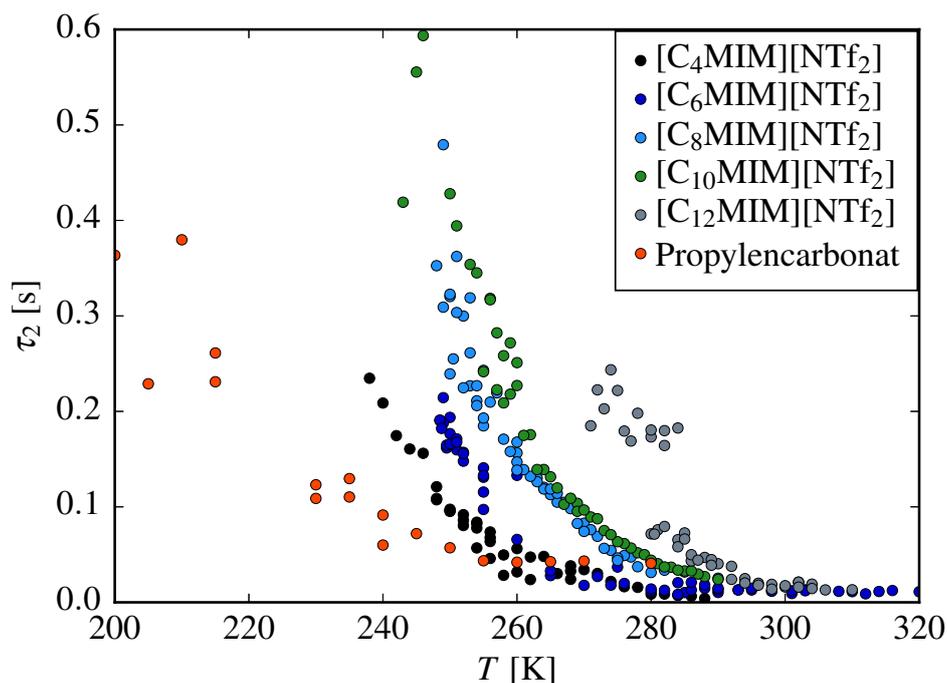


Abb. 5.16 Auftragung τ_2 gegen die Temperatur T der $[C_nMIM][NTf_2]$ -Reihe im Vergleich zu τ_2 des schnelleren Relaxationsprozesses von PC.

Anhand der in Abb. 5.16 gegen die Temperatur aufgetragenen Relaxationszeiten τ_2 der homologen $[C_nMIM][NTf_2]$ -Reihe ist qualitativ eine deutlich nichtlineare Abnahme der Relaxationszeiten mit steigender Temperatur zu beobachten. Zudem steigen die Relaxationszeiten mit der Kettenlänge des n -Alkylsubstituenten an, wobei zwischen $[C_4MIM][NTf_2]$ und $[C_{10}MIM][NTf_2]$ ungefähr eine Verdopplung der Relaxationszeit zu beobachten ist, was sich bei $[C_{12}MIM][NTf_2]$ in einem eingeschränkten Temperaturfenster fortsetzt.

Die Relaxationszeiten des zum Vergleich dargestellten Propylencarbonats gelangen erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen in Zeitskalen, die mit dem verfügbaren Netzwerkanalysator erfasst werden können. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Glasstemperatur von PC deutlich unterhalb derjenigen der $[C_nMIM][NTf_2]$ -Homologen liegt.

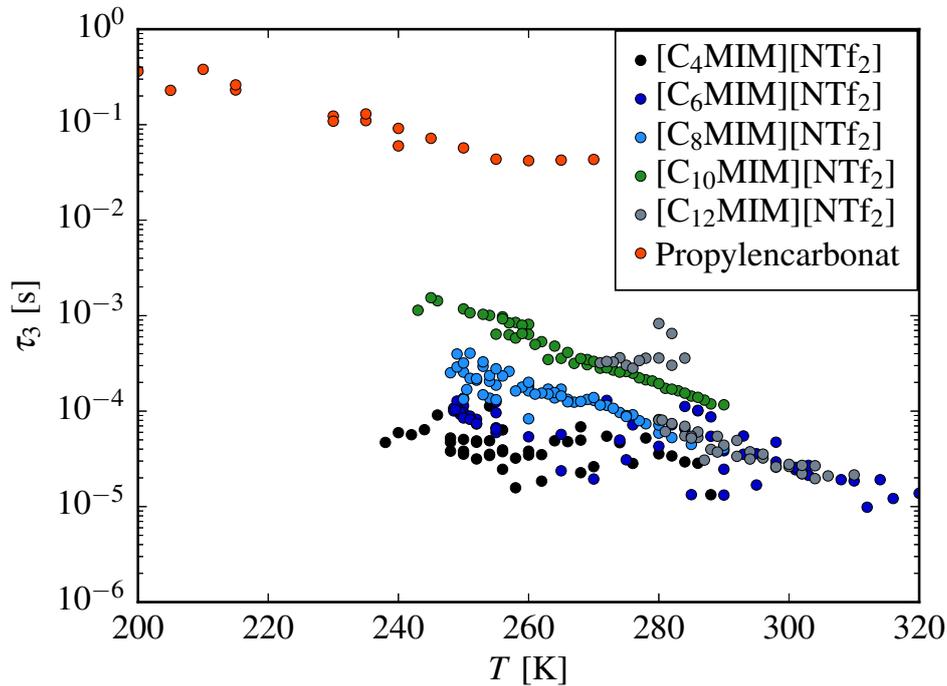


Abb. 5.17 Auftragung τ_3 gegen die Temperatur T der $[C_nMIM][NTf_2]$ -Reihe im Vergleich zu τ_2 des schnelleren Relaxationsprozesses von PC.

Bei den in Abb. 5.17 dargestellten Relaxationszeiten τ_3 ist eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur und Kettenlänge der n -Alkylsubstituenten zu beobachten, wie sie bei den Relaxationszeiten τ_2 des langsameren Prozesses auftreten: mit zunehmender Temperatur und sinkender n -Alkylkettenlänge sinken die Relaxationszeiten τ_3 ebenfalls.

Allerdings liegen die Relaxationszeiten τ_3 um etwa zwei bis drei Größenordnungen unterhalb der Relaxationszeiten τ_2 und liegen damit deutlich unterhalb derjenigen des schnelleren, in PC nachgewiesenen Prozesses, die zum Vergleich ebenfalls dargestellt sind.

Folgt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten einem Arrhenius-Verhalten, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(\tau)$ und T^{-1} besteht, können aus der Steigung der Ausgleichsgeraden Arrhenius-Aktivierungsenergien bestimmt werden. Ein Arrhenius-Verhalten tritt bei den Homologen $[C_nMIM][NTf_2]$ mit $n = 4, 8, 10$ auf.

Bei den Homologen $[C_6MIM][NTf_2]$ und $[C_{12}MIM][NTf_2]$ treten hingegen Abweichungen von einem Arrhenius-Verhalten auf, in diesem Fall wurden die Relaxationszeiten mit der VFT-Gleichung beschrieben.

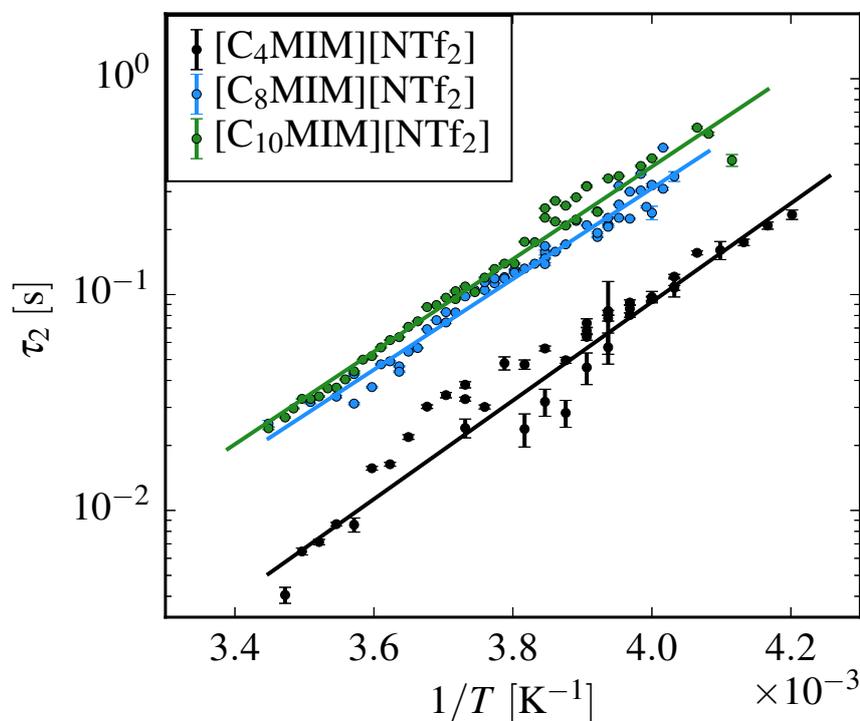


Abb. 5.18 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_2 für die ILs $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 8, 10$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der experimentellen Daten an Arrhenius-Verhalten.

Relaxationszeiten τ_2 der Homologen $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 8, 10$ zeigen ein Arrhenius-Verhalten. Die nahezu identische Steigung der Ausgleichsgeraden lässt auf nahezu identische Aktivierungsenergien schließen. Die Relaxationszeiten von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ sind deutlich kürzer als diejenigen der Homologen mit $n = 8$ und $n = 10$, was die höhere statistische Unsicherheit bedingt.

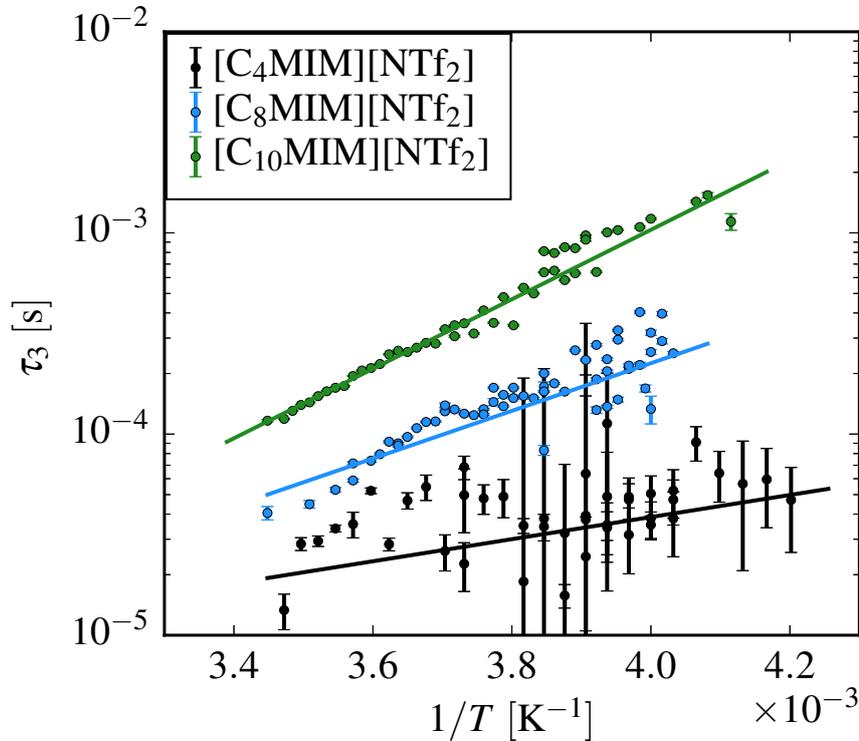


Abb. 5.19 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_3 für die ILs $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 8, 10$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der experimentellen Daten an Arrhenius-Verhalten.

Bei den Homologen $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 6$ und $n = 12$, im letzteren Fall aufgrund der höheren Glastemperatur jedoch nur in einem kleineren Temperaturintervall, sind deutliche Abweichungen von einem Arrhenius-Verhalten, sowohl bei den Relaxationszeiten τ_2 als auch τ_3 (s. Abb. 5.20 und 5.21), ersichtlich. Hier wurden Anpassungen der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung an die experimentellen Daten genutzt, um Aktivierungsenergien zu bestimmen.

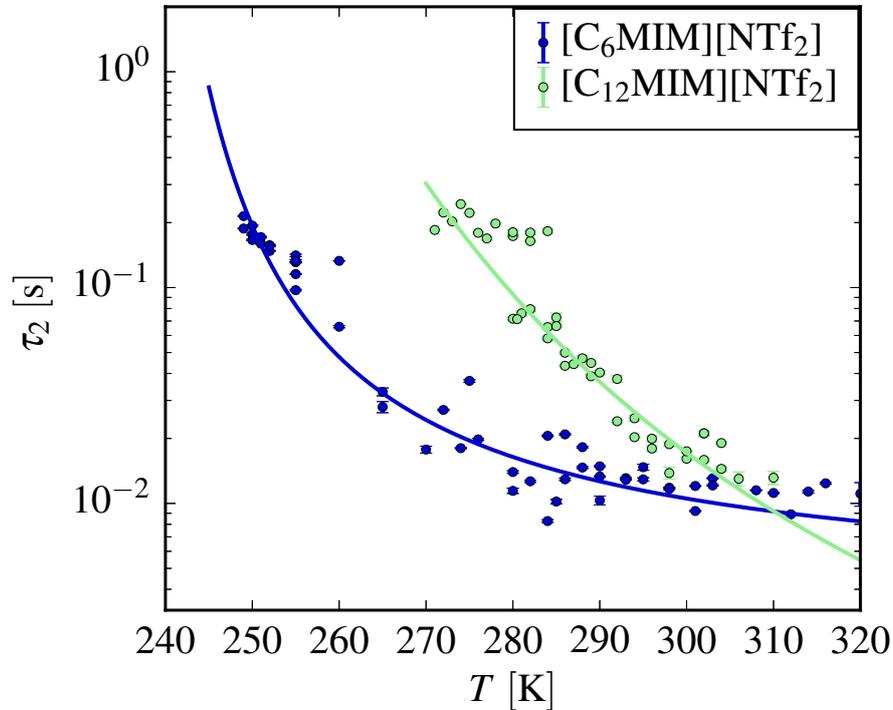


Abb. 5.20 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_2 für die ILs $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der experimentellen Daten an VFT-Verhalten.

Die VFT-Gleichung enthält gegenüber der Arrhenius-Gleichung einen zusätzlichen Parameter T_g , der als Glasübergangstemperatur interpretiert wird. T_g ist die Temperatur, bei der die Relaxationszeiten divergieren und damit die Relaxation zum Erliegen kommt. Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten sind ein Kennzeichen von fragilen Glasbildnern.

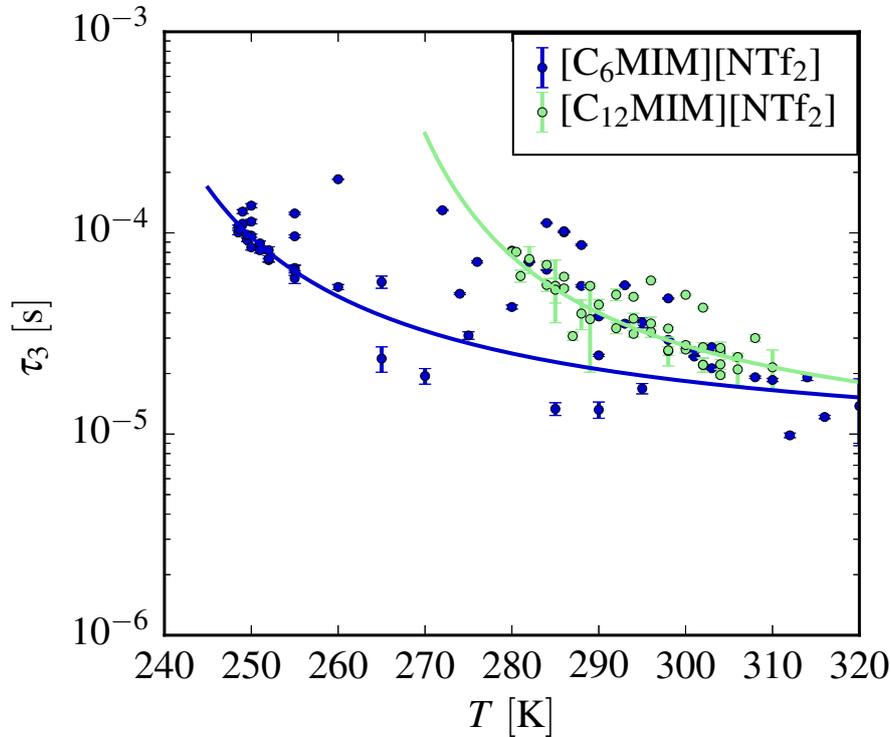


Abb. 5.21 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_3 für die ILs $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der experimentellen Daten an VFT-Verhalten.

Im Unterschied zu rheologischen Experimenten werden bei den mittels dielektrischer Spektroskopie ermittelten Relaxationszeiten nur Relaxationsprozesse erfasst, die eine einzelne oder aber eine schmale spektrale Verteilung von Relaxationsraten beinhalten. Hiermit ermittelte Aktivierungsenergien sind daher Aktivierungsenergien für Prozesse mit den entsprechenden Relaxationsraten.

Im Unterschied hierzu wird die Viskosität durch strukturelle Relaxationsprozesse bestimmt, die einen großen Bereich von Relaxationsraten umfassen. Die Viskosität resultiert daher aus einem gewichteten Mittelwert über alle strukturellen Reorientierungsprozesse. Aufgrund dessen sind auch die über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmten Aktivierungsenergien gewichtete Mittelwerte von Aktivierungsenergien für Prozesse mit sich stark unterscheidenden Relaxationsraten. Ähnliches gilt für die Glastemperaturen: aus dielektrischer Spektroskopie bestimmte Glastemperaturen werden dadurch bestimmt, dass Prozesse mit einer schmalen Verteilung von Relaxationsraten zum Erliegen kommen. Aus rheologischen Ex-

perimenten bestimmte Glastemperaturen werden dadurch bestimmt, dass sämtliche strukturelle Relaxationsprozesse mit merklichem Einfluss auf die Viskosität zum Erliegen kommen. Kalorimetrisch bestimmte Glastemperaturen werden dadurch bestimmt, dass sämtliche Prozesse, die einen signifikanten Beitrag zur Wärmekapazität beitragen, zum Erliegen kommen. Werden wie im Fall der dielektrischen Spektroskopie nur Prozesse in einem schmalen Bereich von Relaxationsraten erfasst, üben dynamische Inhomogenitäten einen größeren Einfluss aus als bei Methoden, die einen gewichteten Mittelwert über viele Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten erfassen. Dies macht auch die größere statistische Unsicherheit der mittels dielektrischer Spektroskopie gewonnenen Daten plausibel.

5.3.4 Relaxationszeiten von ionischen Flüssigkeiten mit dem Anion $[\text{BF}_4]^-$

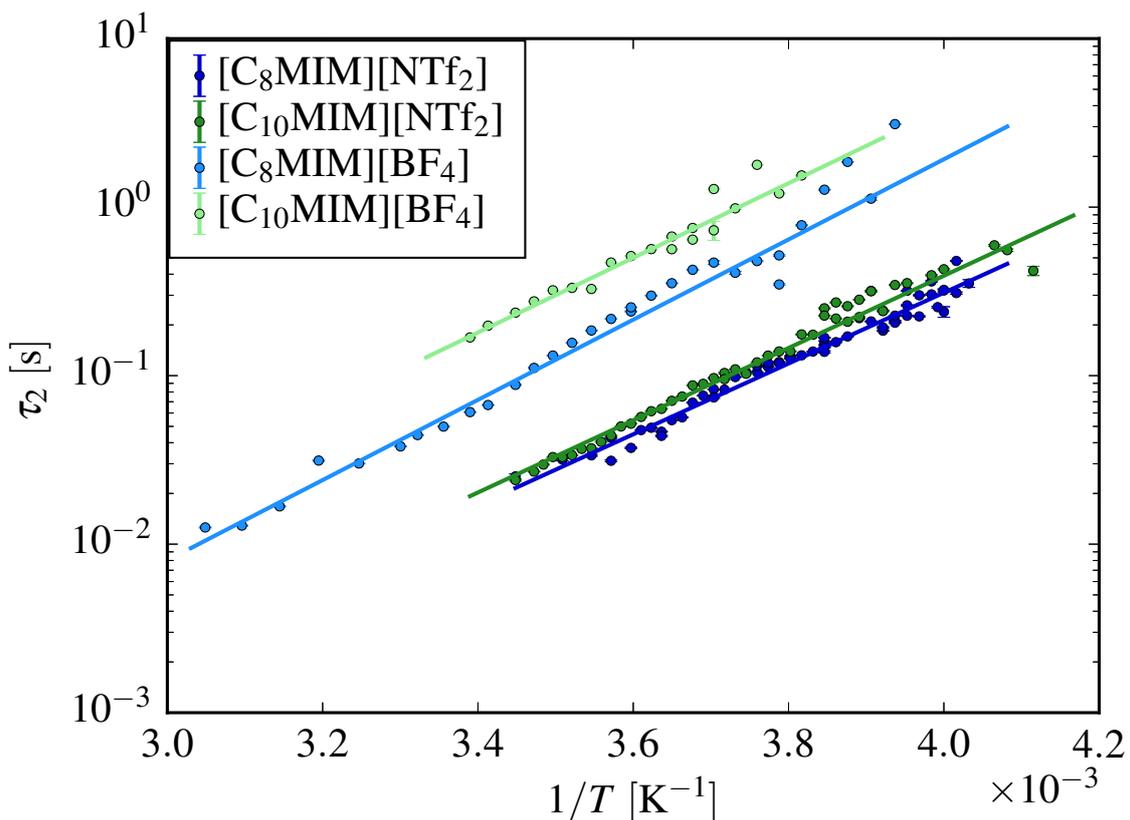


Abb. 5.22 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_2 der $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ - und $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kationen mit dem $[\text{NTf}_2]^-$ - bzw. $[\text{BF}_4]^-$ -Anion im Vergleich. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der experimentellen Daten mittels Arrhenius-Verhalten.

5 Dynamische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten

Im Vergleich zwischen den Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 mit der makroskopischen Viskosität zeigt sich eine deutliche Korrelation, die insbesondere im Vergleich der Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ deutlich wird. Die ILs mit $[\text{NTf}_2]^-$ -Anionen zeigen eine um etwa eine Größenordnung niedrigere Viskosität als diejenigen mit $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen, was sich in um etwa eine Größenordnung niedrigeren Relaxationszeiten widerspiegelt. In Abb. 5.22 ist dies exemplarisch für die Relaxationszeit τ_2 dargestellt. In Anhang D, Abb. D.1 sind die Temperaturabhängigkeiten der Relaxationszeit τ_3 gezeigt.

Bei gleichem Anion sinken die Viskosität und Relaxationszeiten mit abnehmender Kettenlänge der *n*-Alkylsubstituenten des Imidazolium-Heterozyklus.

Dieses Verhalten wird durch die mit abnehmender Kettenlänge sinkende Molekülgröße plausibel, da mit dielektrischer Spektroskopie die Reorientierungsdynamik von Dipolen erfasst wird. Sind die Dipole an die Struktur von Molekülen bzw. Ionenpaaren gekoppelt, sind rotatorische Reibungskoeffizienten die Größe, die entscheidend die Reorientierungsdynamik beeinflusst.

Der rotatorische Reibungskoeffizient einer Kugel ist durch die Stokes-Debye-Relation

$$\xi_{\text{rot}} = 8\pi\eta R_{\text{hyd}}^3 \quad (5.1)$$

mit dem hydrodynamischen Radius R_{hyd} und der Viskosität η verknüpft. Auch wenn die Geometrie eines in viskoser Umgebung rotierenden Objektes von der Kugelgestalt abweicht, skaliert der Reibungskoeffizient mit dem hydrodynamischen Volumen [50], also der dritten Potenz einer charakteristischen Länge. Der Einfluss rotatorischer Reibungskoeffizienten ist aufgrund deren Proportionalität zur Viskosität η auch die Ursache für die Korrelation zwischen Relaxationszeiten und Viskosität.

Der Einfluss des H/D-Austauschs der aziden Protonen des Imidazolium-Kations auf die Relaxationszeiten τ_2 wird in Abb. 5.23 sichtbar. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_3 ist in Anhang D, Abb. D.2 angefügt.

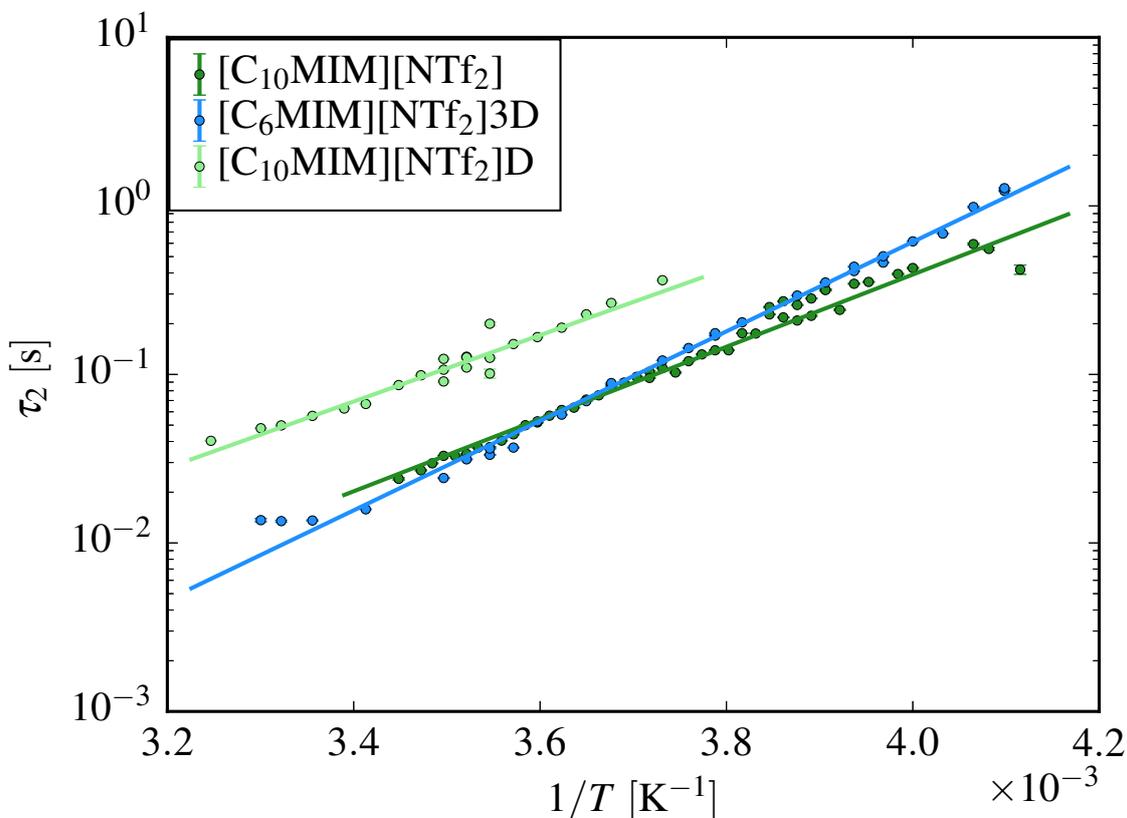


Abb. 5.23 Einfluss des H/D-Austauschs der aziden Protonen des Imidazolium-Kations auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 . Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der experimentellen Daten an Arrhenius-Verhalten.

Während die Relaxationszeiten τ_2 bei der protonierten Spezies 2H,4H,5H-[C₆MIM][NTf₂] deutliche Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten zeigen, wurde beim deuterierten 2D,4D,5D-[C₆MIM][NTf₂] ein Arrhenius-Verhalten nachgewiesen. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass über einzelne Ionenpaare hinausgehende, schwache intermolekulare Wechselwirkungen die Rotationsdynamik beeinflussen. Durch Deuterierung wird bei identischer Molekülgeometrie die Nullpunktsenergie herabgesetzt und damit das Verhältnis von Molekülenergie zu thermischer Energie beeinflusst. Durch Deuterierung wird insbesondere die Energie intermolekularer Wasserstoffbrücken beeinflusst. Selbst wenn sich hierdurch die Wechselwirkungsenergie von Clustern nur um wenige meV verändert, ist dadurch ein signifikanter Einfluss auf die Dynamik unterkühlter Schmelzen plausibel.

Die Deuterierung an der C₂-Position des Imidazolium-Kations in [C₁₀MIM][NTf₂] führt zu einer gegenüber dem protonierten Analogon erniedrigten Viskosität. Allerdings steigt entge-

gengesetzt dazu die mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmte Relaxationszeit τ_2 um nahezu eine Größenordnung. Offensichtlich beeinflusst der auf Zeitskalen von einigen zehn bis einigen hundert ms ablaufende Relaxationsprozess die Viskosität, die von strukturellen Relaxationsprozessen auf anderen Skalen von Raum und Zeit dominiert wird, nur wenig.

Auch durch definierte Zugabe kleiner Mengen Wasser können zusätzliche, über Wasserstoffbrücken vermittelte Wechselwirkungen etabliert werden.

In einer Mischung aus $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und Wasser mit $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.363$ beobachtet man eine Zunahme der Relaxationszeit τ_2 um etwa eine Größenordnung gegenüber der getrockneten IL $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit einem Wassergehalt von etwa 400 ppm. In der Mischung mit $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.363$ ist etwa ein Wassermolekül für zwei Ionenpaare der IL verfügbar, sodass die Zusammensetzung ungefähr als $([\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2])_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden kann. Die Verbrückung über zusätzliche Wasserstoffbrücken hat eine ähnliche Auswirkung auf die Relaxationszeit τ_2 wie der Austausch des $[\text{NTf}_2]^-$ -Anions gegen das wesentlich kleinere $[\text{BF}_4]^-$ -Anion (s. Abb. C.2), was ebenfalls durch Verringerung der Abstände zwischen Kationen und Anionen die Wechselwirkungen beeinflusst.

Die systematische Analyse der Temperaturabhängigkeit des schnelleren Relaxationsprozesses mit den Relaxationszeiten τ_3 findet sich im Anhang D. Auch die Relaxationszeiten τ_3 werden signifikant größer, wenn $[\text{NTf}_2]^-$ durch das kleinere $[\text{BF}_4]^-$ -Anion ausgetauscht wird.

Im Unterschied zu den Relaxationszeiten τ_2 werden die Relaxationszeiten τ_3 nur wenig durch H/D-Austausch am Imidazolium-Kation beeinflusst. Dies ist neben den deutlich kürzeren Relaxationszeiten ein Indiz dafür, dass der schnellere Prozess der Reorientierung einzelner Ionenpaare entspricht, während der langsamere Prozess mit den Relaxationszeiten τ_2 auf der Reorientierung größerer Aggregate beruht. Die Stabilität dieser Aggregate kann über die Stärke intermolekularer Wechselwirkungen beeinflusst werden, bei denen Wasserstoffbrücken einen signifikanten Einfluss haben. Hierdurch wird der deutliche Einfluss des Isotopenaustauschs azider Protonen durch Deuterium plausibel.

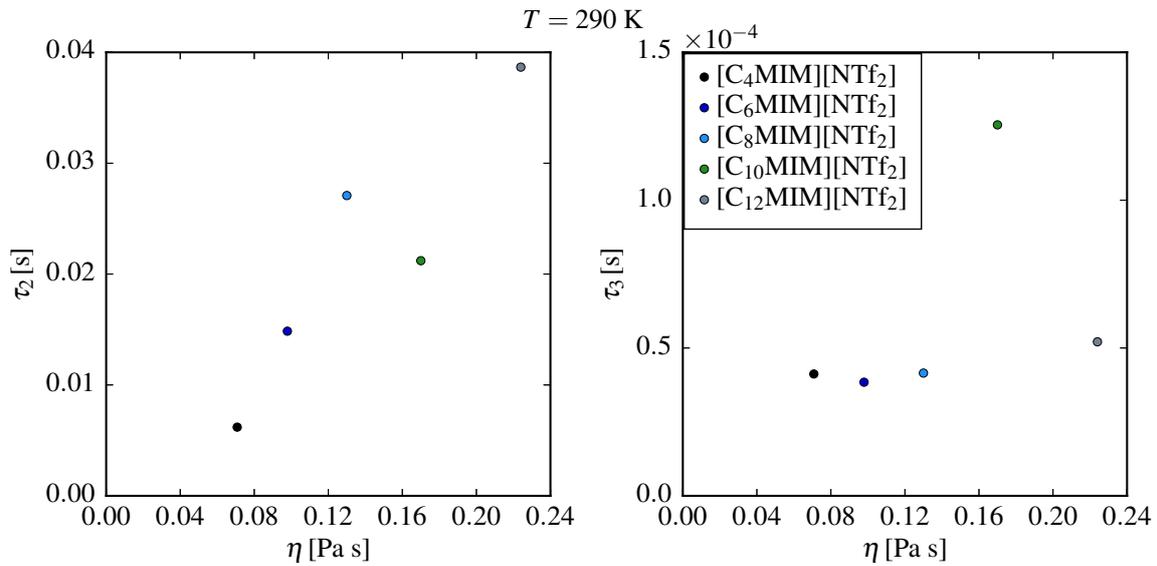


Abb. 5.24 Korrelation der Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 bei $T = 290 \text{ K}$ mit den bei identischer Temperatur bestimmten Viskositäten der $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Homologen

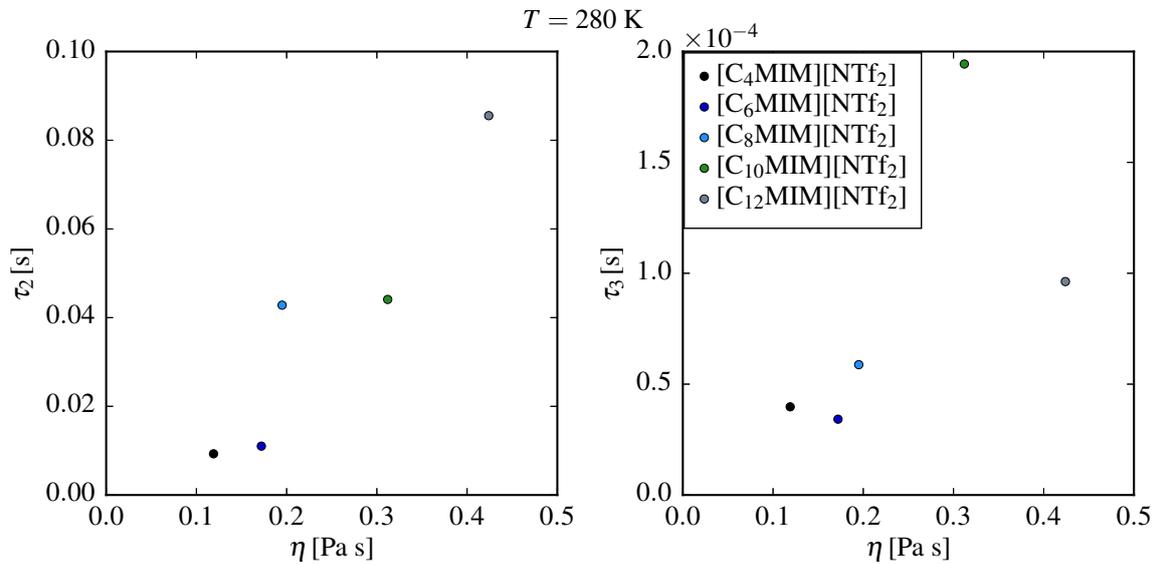


Abb. 5.25 Korrelation der Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 bei $T = 280 \text{ K}$ mit den bei identischer Temperatur bestimmten Viskositäten der $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Homologen

Die Bestparameter aus den Anpassungen der Arrhenius-Gleichung bzw. der VFT-Gleichung an die experimentell bestimmten Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4 Aus den Anpassungen der Arrhenius- bzw. VFT-Gleichung an die experimentellen Daten bestimmte Aktivierungsenergien E_A und Glastemperaturen T_g .

	IL	VFT				Arrhenius	
		T_g [K]	ΔT_g [K]	$E_{A,VFT}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{A,VFT}$ [kJ/mol]	$E_{A,Arrh}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{A,Arrh}$ [kJ/mol]
τ_2	[C ₄ MIM][NTf ₂]	231.5	3.6	0.61	0.15	43.7	1.7
	[C ₆ MIM][NTf ₂]					40.2	0.9
	[C ₈ MIM][NTf ₂]					41.0	0.9
	[C ₁₀ MIM][NTf ₂]						
	[C ₁₂ MIM][NTf ₂]					195.3	40.1
τ_3	[C ₄ MIM][NTf ₂]	222.3	14.2	0.60	0.41	10.5	3.0
	[C ₆ MIM][NTf ₂]					22.7	1.8
	[C ₈ MIM][NTf ₂]					33.1	1.0
	[C ₁₀ MIM][NTf ₂]						
	[C ₁₂ MIM][NTf ₂]					252.7	18.1

Die aus der Arrhenius-Gleichung bestimmten Aktivierungsenergien liegen etwa eine Größenordnung oberhalb derjenigen, die mittels der VFT-Gleichung bestimmt wurden. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass bei einem VFT-Verhalten eine Überlagerung mehrerer Relaxationsprozesse vorliegt, die in unterschiedlichen Temperaturbereichen mit verschiedenen Wichtungsfaktoren eine mittlere Relaxationszeit beeinflussen. Demzufolge ist auch die mit der VFT-Gleichung bestimmte Aktivierungsenergie ein gewichteter Mittelwert, der offensichtlich von Prozessen mit niedrigen Anregungsenergien dominiert wird. Der große Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien, die mit beiden Theoriefunktionen ermittelt wurden, ist durch den dominierenden Einfluss von Prozessen mit niedrigen Aktivierungsenergien begründet.

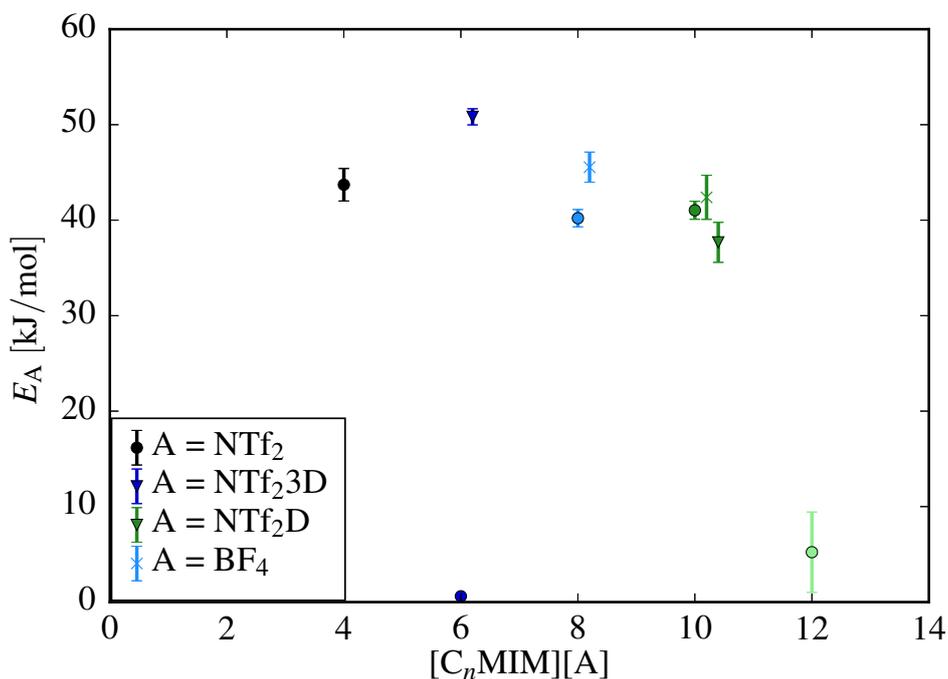


Abb. 5.26 Einfluss der Kettenlänge des *n*-Alkylsubstituenten sowie des H/D-Austauschs und des Anions auf die Aktivierungsenergie des Prozesses mit der Relaxationszeit τ_2

Die aus den Relaxationszeiten τ_2 bestimmten Aktivierungsenergien sind nahezu unabhängig von der Kettenlänge des *n*-Alkylsubstituenten an der N₁-Position des Imidazolium-Kations. Weder H/D-Austausch an den C₂, C₄ und C₅-Position des Imidazolium-Kations noch der Austausch des [NTf₂]⁻-Anions gegen das kleinere [BF₄]⁻-Anion beeinflussen die Aktivierungsenergie signifikant.

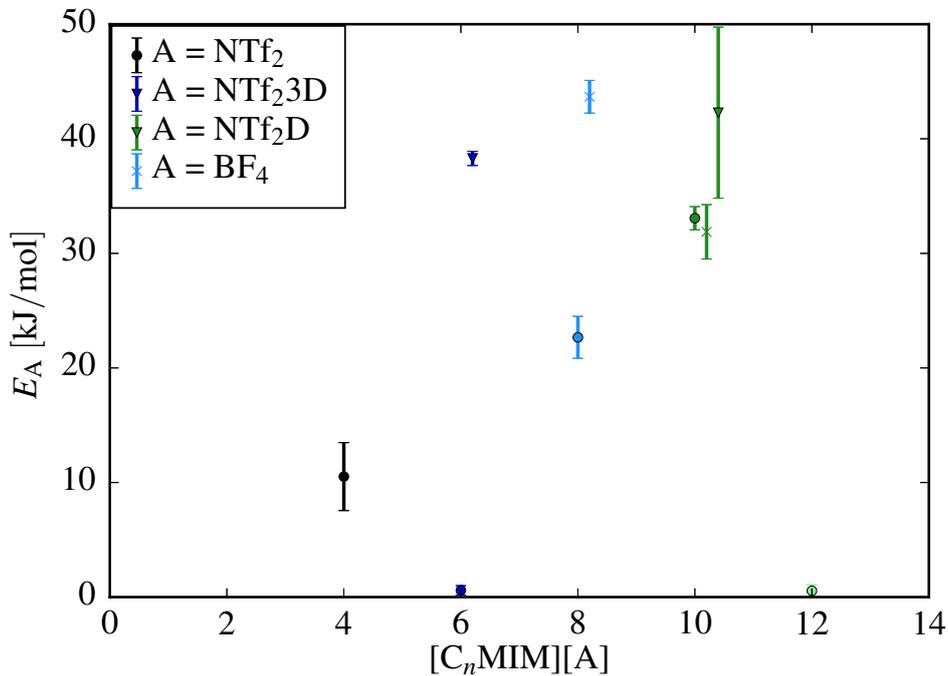


Abb. 5.27 Einfluss der Kettenlänge des n -Alkylsubstituenten sowie des H/D-Austauschs und des Anions auf die Aktivierungsenergie des Prozesses mit der Relaxationszeit τ_3

Im Unterschied zu den aus den Relaxationszeiten τ_2 bestimmten Aktivierungsenergien ist bei den aus den Relaxationszeiten τ_3 ermittelten ein signifikanter Einfluss der Kettenlänge des n -Alkylsubstituenten zu erkennen. Genügt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_3 einem Arrhenius-Verhalten, steigt die Aktivierungsenergie linear mit der Kettenlänge des n -Alkylsubstituenten und damit mit dem Molekülvolumen an.

5.3.5 Linienform der dielektrischen Spektren

Die Linienform der dielektrischen Spektren wird durch die Parameter α_i , welche die spektrale Breite quantifizieren und β_i , welche die Asymmetrie des Verlustpeaks beschreiben, der gewichteten Summe aus drei HN-Funktionen bestimmt. Die Linienform wird durch die spektrale Verteilung der Relaxationsraten bestimmt, die zu einem Relaxationsprozess beitragen. Da der langsamste Relaxationsprozess nicht vollständig im zugänglichen Frequenzbereich erfasst werden kann, wird hier nur der Einfluss von Temperatur und n -Alkylkettenlänge auf die Linienform der beiden schnellen Prozesse untersucht.

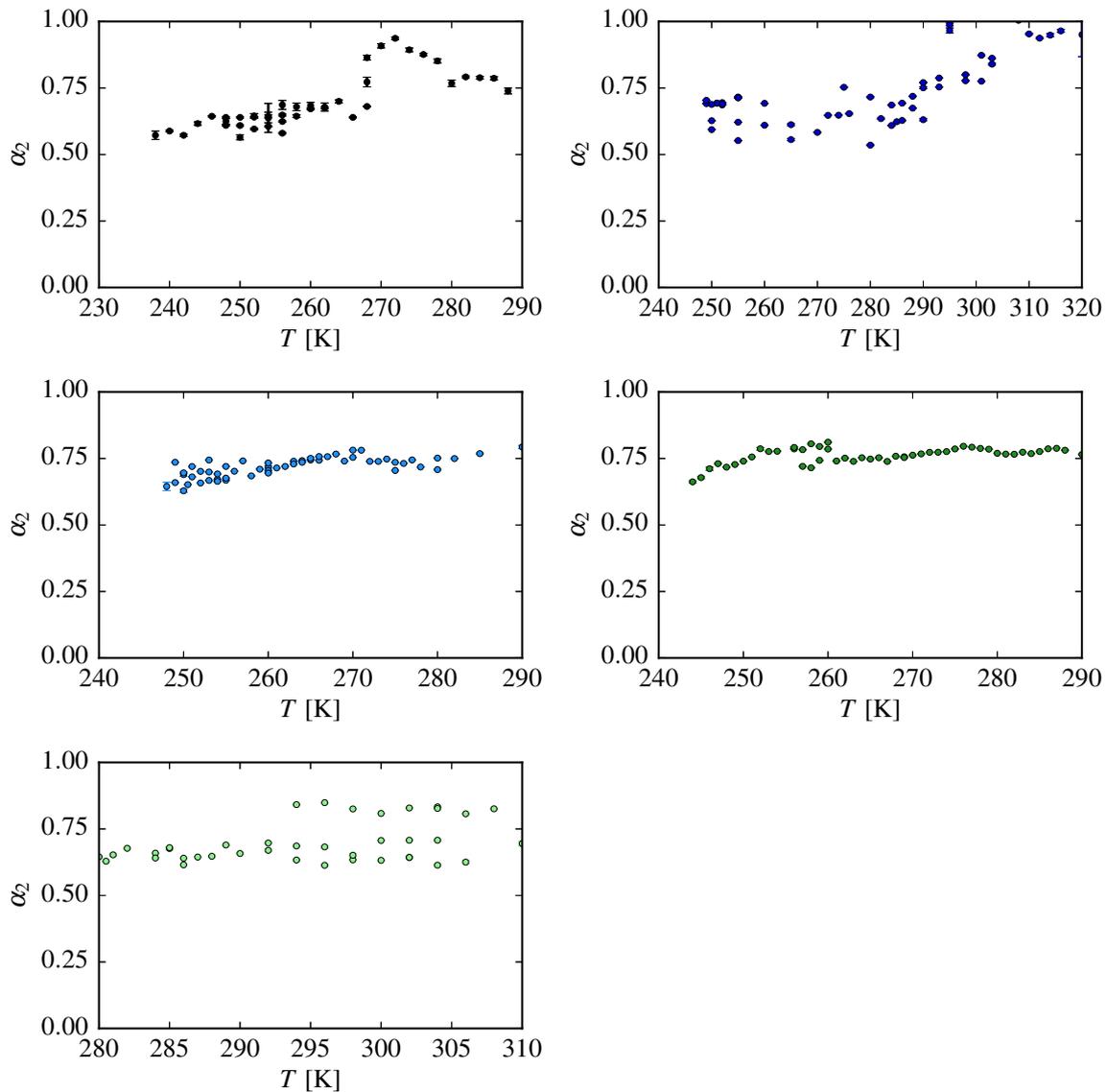


Abb. 5.28 Linienbreite α_2 des Relaxationsprozesses mit der Relaxationszeit τ_2 in Abhängigkeit der Temperatur für $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$

Die Linienbreite α_2 des Prozesses mit der Relaxationszeit τ_2 zeigt nahezu keine Abhängigkeit von der Temperatur, lediglich bei kurzkettingen n -Alkylsubstituenten ist eine schwache Zunahme der Breite mit steigender Temperatur sichtbar. Auch die Kettenlänge der n -Alkylsubstituenten hat nur einen schwachen Einfluss auf die Breite, die typischerweise bei $\alpha_2 = 0.75$ liegt. Lediglich im Fall von n -Butyl- und n -Hexylsubstituenten werden bei niedrigen Temperaturen etwas niedrigere Breiten $\alpha_2 \approx 0.6$ beobachtet. Auffällig ist die bei Temperaturen $T > 295$ K auftretende Streuung der Breite α_2 , die möglicherweise ein Indiz für

dynamische Inhomogenitäten ist.

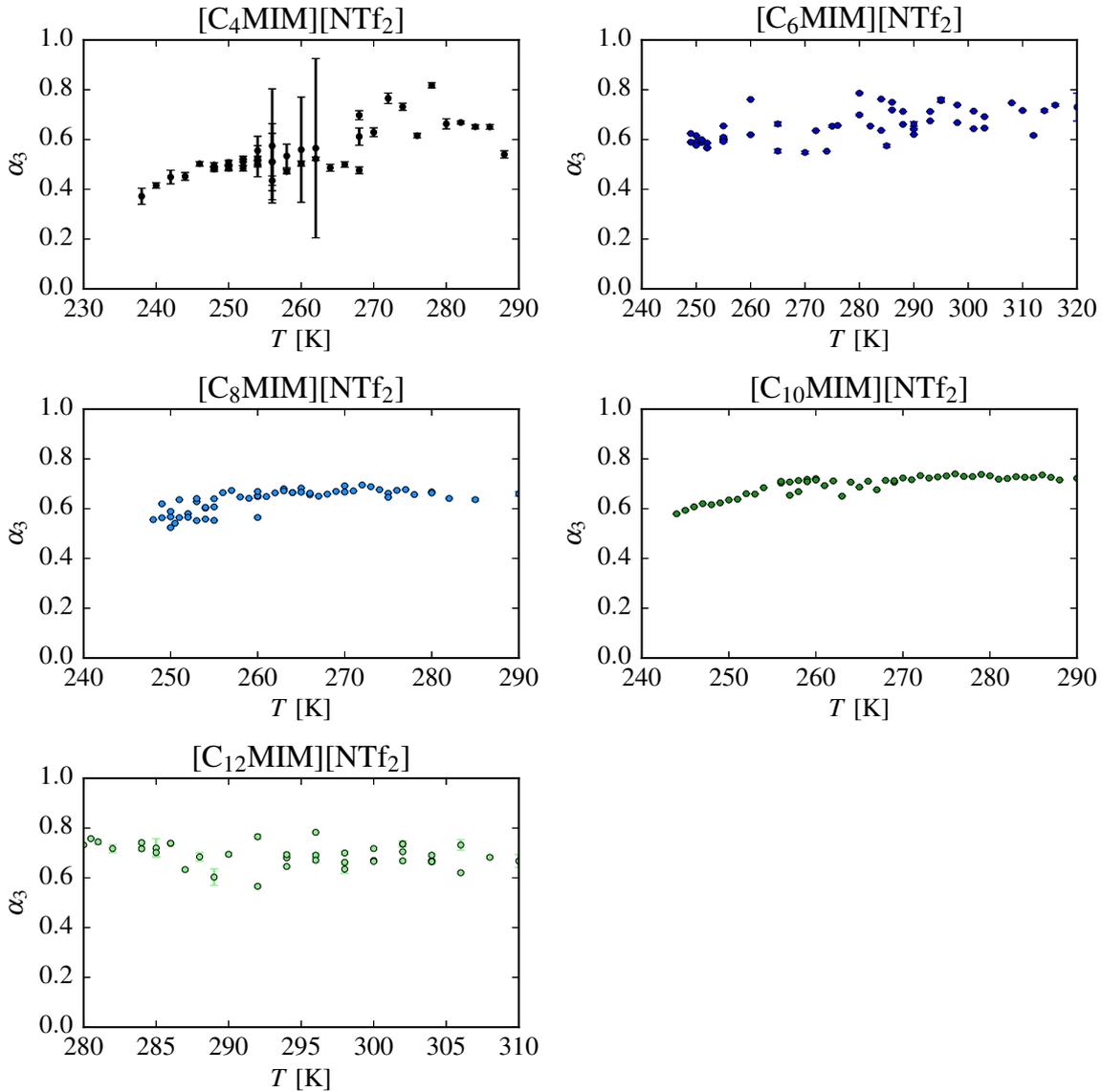


Abb. 5.29 Linienbreite α_3 des Relaxationsprozesses mit der Relaxationszeit τ_3 in Abhängigkeit der Temperatur für die ILs $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$

Die Breiten α_3 des schnellsten beobachteten Prozesses mit der Relaxationszeit τ_3 verhalten sich ähnlich wie diejenigen des langsameren Prozesses mit der Relaxationszeit τ_2 . Bei langen Kettenlängen findet man nahezu keine Temperaturabhängigkeit mit $\alpha_3 \approx 0.75$, während bei kurzkettingen Substituenten und niedrigen Temperaturen auch Breiten von $\alpha_3 \approx 0.5$ beobachtet werden. Auch bei den Breiten α_3 ist für $T > 295$ K beim $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ eine Streuung zu

beobachten, die allerdings weniger ausgeprägt ist als bei den spektralen Breiten α_2 .

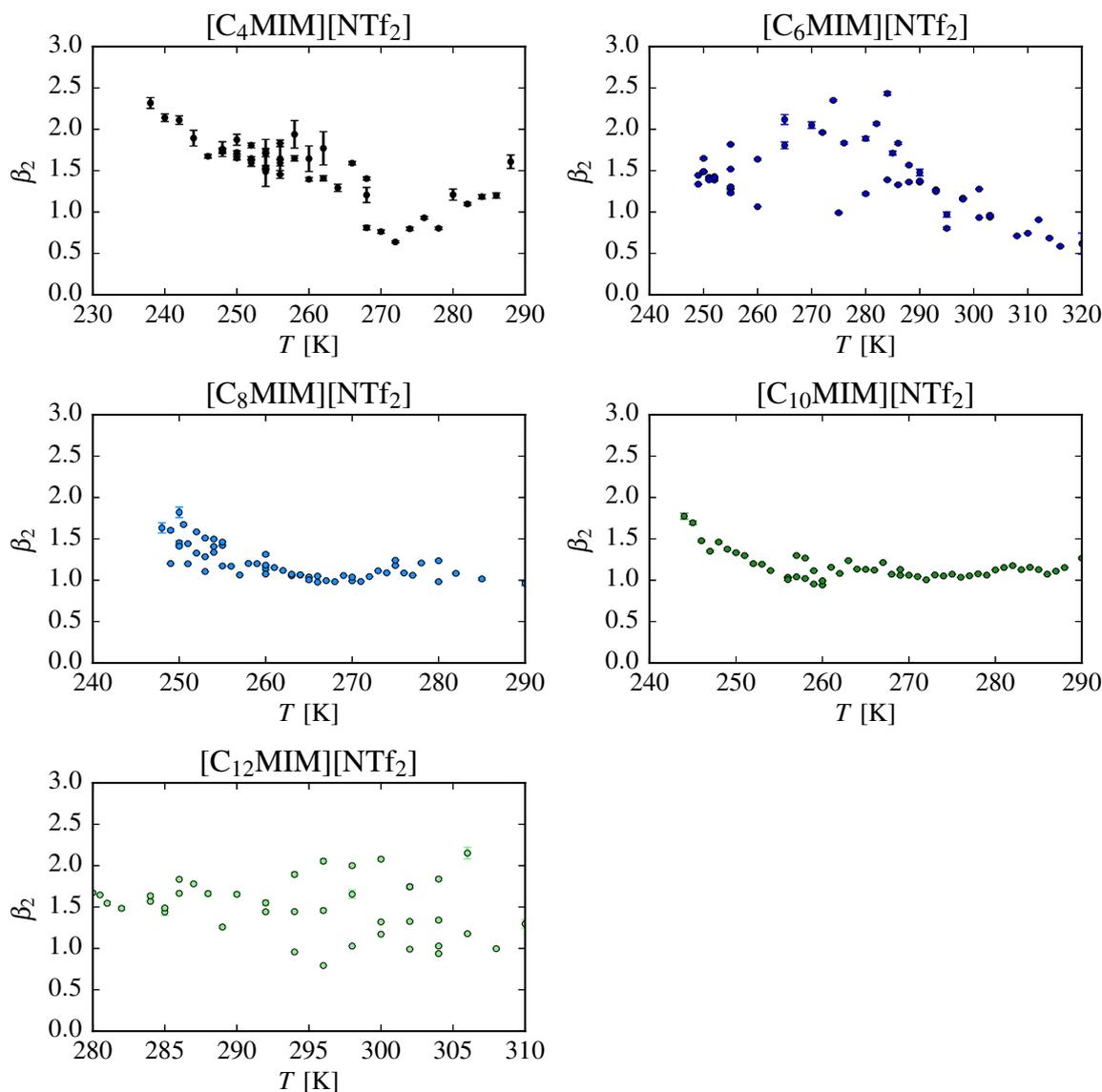


Abb. 5.30 Asymmetrieparameter β_2 des Relaxationsprozesses mit der Relaxationszeit τ_2 in Abhängigkeit der Temperatur für die ILs $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$

Die Schiefe der Spektrallinien wird durch den Parameter β beschrieben. Ist der Asymmetrieparameter $\beta > 1$, tritt Fronting, ein stärkeres Gewicht der ansteigenden Flanke, auf. Bei $\beta < 1$ hingegen ist bei stärkerem Gewicht der absteigenden Flanke Tailing zu beobachten. Bei allen dielektrischen Spektren tritt Fronting mit $\beta > 1$ auf. Bei den Prozessen mit der Relaxationszeit τ_2 sinkt die Asymmetrie mit steigender Temperatur und wachsender Länge des

n -Alkylsubstituenten. Beim $[C_{10}MIM][NTf_2]$ sinkt für $T > 260$ K der Asymmetrieparameter auf nahezu $\beta_2 \approx 1$. Auch für den Asymmetrieparameter ist beim $[C_{12}MIM][NTf_2]$ eine starke Streuung zu beobachten, die größer als die statistische Unsicherheit ist, was wiederum auf dynamische Inhomogenitäten hindeutet.

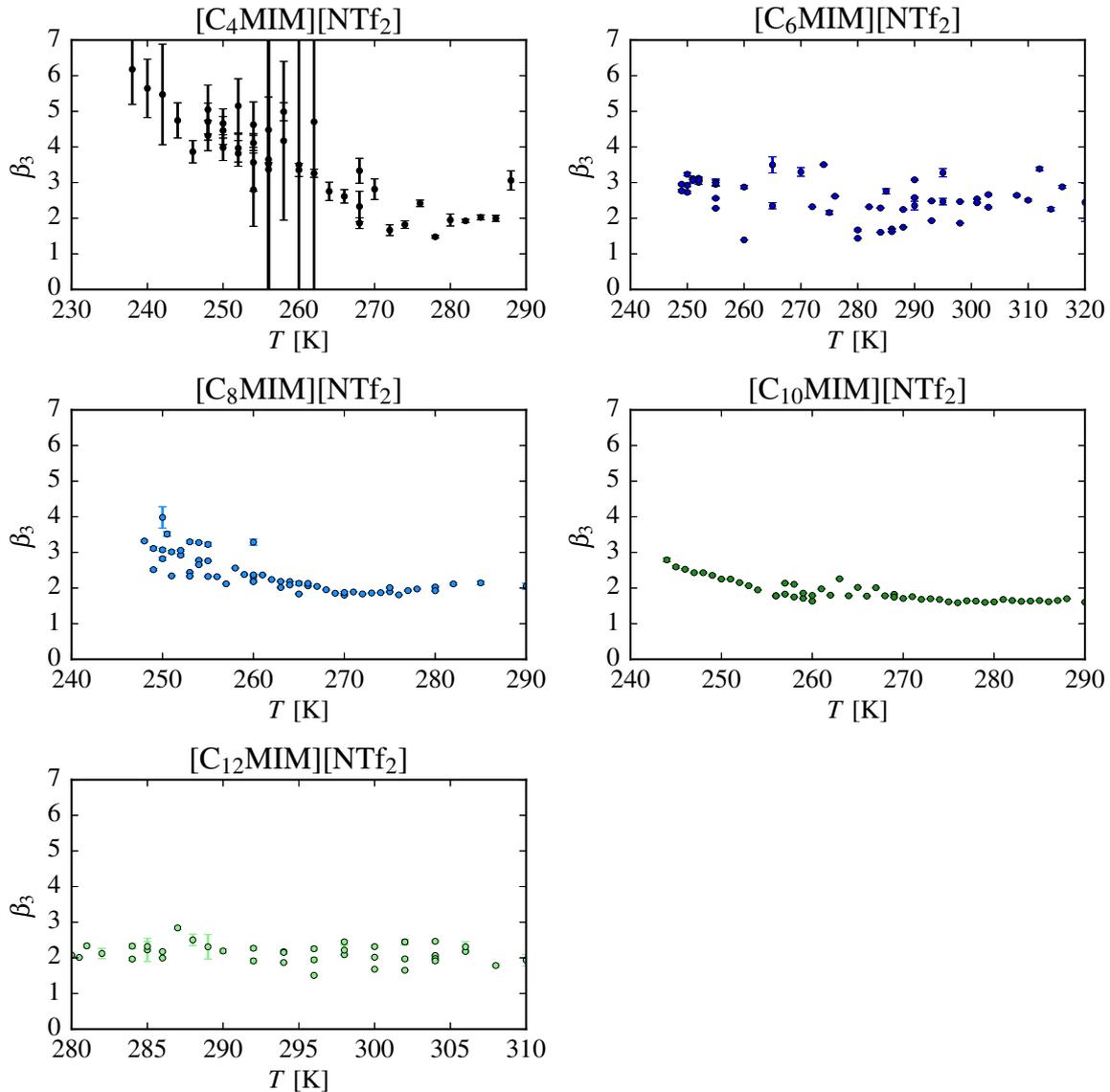


Abb. 5.31 Asymmetrieparameter β_3 des Relaxationsprozesses mit der Relaxationszeit τ_3 in Abhängigkeit der Temperatur für die ILs $[C_nMIM][NTf_2]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$

Die Asymmetrieparameter β_3 des schnelleren Prozesses mit der Relaxationszeit τ_3 sind deutlich größer als diejenigen der langsameren Prozesse und sinken von $\beta_3 \gtrsim 3$ im Fall des n -

Butylsubstituenten zu $\beta_3 \approx 2$ beim *n*-Decyl- und *n*-Dodecylsubstituenten. Die relative Temperaturabhängigkeit von β_3 beim schnelleren Prozess ist weniger ausgeprägt als beim langsameren Prozess mit der Relaxationszeit τ_2 .

Aufgrund der geringen Amplitude des schnellsten Prozesses ist vor allem bei niedrigen Temperaturen im Fall von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ die statistische Unsicherheit des Asymmetrieparameters β_3 groß.

Die Streuung der Breiten α und Asymmetrien β bei den Prozessen mit den Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 ist besonders in den Fällen ausgeprägt, in denen die Zeitabhängigkeit der Zeitkonstanten nicht einem Arrhenius-Verhalten genügt, wenn also fragile Glasbildner vorliegen.

ILs mit dem Anion $[\text{BF}_4]^-$ zeigen bei identischem Kation bei beiden untersuchten Relaxationsprozessen etwas geringere spektrale Breiten, die sich in geringfügig größeren α_2 und α_3 äußern. Gleichzeitig ist bei identischem Kation die Schiefe beim Anion $[\text{BF}_4]^-$ geringer, was zu niedrigeren Asymmetrieparametern β_2 und β_3 führt.

Die Temperaturabhängigkeit ist bei den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ identisch: mit steigender Temperatur ist ein schwacher Anstieg von α , gleichbedeutend mit abnehmender Breite, sowie ein sinkender Asymmetrieparameter β zu beobachten.

H/D-Austausch der aziden Protonen des Imidazolium-Kations übt keinen signifikanten Einfluss auf die spektrale Breite α_2 aus. Im Fall des teildeutერიerten 2-D $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ beobachtet man jedoch für den schnellsten Relaxationsprozess mit steigender Temperatur deutlich abnehmende spektrale Breiten, die mit einem deutlichen Anstieg von α_3 verknüpft sind. Im Fall des 2-D,4D,5D $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ist der Asymmetrieparameter β_2 deutlich geringer als bei seinem protonierten Analogon und zudem nahezu temperaturunabhängig. Auch im Fall des 2-D $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zeigen sich niedrige Asymmetrieparameter von $\beta_3 \approx 1$. Der langsame Relaxationsprozess mit der Relaxationszeit τ_2 wurde hier allerdings in einem Temperaturbereich, der 40 K oberhalb des charakteristischen Temperaturbereichs seines protonierten Analogons liegt, nachgewiesen. Auch bei dem protonierten Analogon finden sich bei ähnlich hohen Temperaturen Asymmetrieparameter $\beta_2 \approx 1$.

Die Asymmetrieparameter des schnellen Prozesses bei der Relaxationszeit τ_3 zeigen in ihrer Temperaturabhängigkeit im Fall der $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -H₂O-Mischung mit $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.363$ eine sehr starke Streuung. Dies kann ein Hinweis auf besonders ausgeprägte dynamische Inhomogenitäten in Mehrkomponentensystemen sein, die weiterer, systematischer Untersuchungen bedürfen.

Die Darstellung der Breite und Asymmetrieparameter im Vergleich beider Anionen und protonierter bzw. deuterierter Spezies ist in Anhang E angefügt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Tieftemperaturmesszelle für dielektrische Spektroskopie aufgebaut und in Betrieb genommen. Ziel hierbei war es, dielektrische Spektren mit möglichst geringen Probenmengen aufzunehmen und Resonanzen im Messbereich des Netzwerkanalysators zu vermeiden.

Durch Kühlung mit Flüssigstickstoff können Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur erreicht werden. Zur thermischen Isolierung wurde daher der Messkondensator in einen Hochvakuumrezipienten eingebaut, um bei einem Druck in der Größenordnung von 10^{-6} mbar sowohl Wärmeleitung als auch die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Die Kühlleistung wird über den Massenfluss des verdampften Stickstoffs geregelt, während die Temperaturregelung über die Heizleistung von Widerstandsheizelementen erfolgt. Mit dem Aufbau wird eine hohe Temperaturkonstanz von ± 0.0025 K erreicht.

Zur Steuerung des Experimentes und zur Datenerfassung wurde ein skriptbasiertes Messprogramm entwickelt, das eine automatisierte Aufnahme dielektrischer Spektren erlaubt. Wichtige Parameter zur Steuerung des Experimentes wie Kühlleistung und Heizleistung können während des Ablaufs eines Messprogramms über einen Netzwerkzugang beeinflusst werden. Zur Validierung des Aufbaus wurden zunächst literaturbekannte dielektrische Spektren von einfachen Molekülen wie Glycerin und Propylencarbonat reproduziert.

Zur systematischen Untersuchung langsamer dynamischer Prozesse in unterkühlten ionischen Flüssigkeiten wurden die komplexen dielektrischen Spektren der homologen Reihe $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Die dielektrischen Spektren dieser ILs zeigen im zugänglichen Frequenzbereich $10^{-2} \text{ s}^{-1} < \nu < 10^7 \text{ s}^{-1}$ drei im Frequenzraum separierte Relaxationsprozesse mit charakteristischen, temperaturabhängigen Relaxationszeiten $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$. Von dem langsamsten Relaxationsprozess ist in diesem Frequenzbereich nur die fallende Flanke des Verlustpeaks zugänglich. Daher beschränkt sich die systematische Auswertung auf die beiden schnelleren Prozesse mit den Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 , die vollständig im Frequenzbereich $10^{-2} \text{ s}^{-1} < \nu < 10^7 \text{ s}^{-1}$ erfasst werden können. Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion können sehr gut durch die simultane Anpassung einer gewichteten Summe von drei Havriliak-Negami-Funktion an die experimentellen Daten beschrieben werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten folgt für die Verbindungen $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 4, 8, 10$ einem Arrhenius-Verhalten. Abweichend davon wurde im Fall von n -Hexyl- und n -Dodecylsubstituenten an der Position des N_1 des Imidazolium-Kations ein Vogel-

Fulcher-Tammann-Verhalten beobachtet. Demnach deutet die Temperaturabhängigkeit für die n -Alkylkettenlängen $n = 6$ und $n = 12$ auf fragile Glasbildner hin, während für $n = 4, 8, 10$ eine für starke Glasbildner typische Temperaturabhängigkeit beobachtet wird.

Die Aktivierungsenergien der τ_2 und τ_3 Relaxationsprozesse bei den starken Glasbildnern mit $n = 4, 8, 10$ sind, wie bereits anhand der ähnlichen Steigung der Ausgleichsgeraden ersichtlich, nahezu identisch, während die mittels VFT-Gleichung ermittelten Aktivierungsenergien für $n = 6$ und $n = 12$ wesentlich geringer sind. Mögliche Ursache ist im Fall der n -Hexyl- und n -Dodecylsubstituenten eine Überlagerung von Prozessen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten, bei denen Prozesse mit niedriger Aktivierungsenergie signifikant zum hier bestimmten Mittelwert beitragen.

Obwohl ILs mit $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen im Vergleich zu Systemen mit größeren $[\text{NTf}_2]^-$ -Anionen sowohl etwa um eine Größenordnung höhere Viskositäten als auch um etwa eine Größenordnung längere Relaxationszeiten bei identischen Kationen zeigen, sind auch für ILs mit $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen die Aktivierungsenergien ähnlich und ebenfalls unabhängig von der Kettenlänge des n -Alkylsubstituenten.

Die mit der erhöhten Viskosität korrelierten, längere Relaxationszeiten werden durch die zu der Viskosität proportionalen rotatorischen Reibungskoeffizienten plausibel.

Nimmt man an, dass die Dipolmomente an die Geometrie von Ionenpaaren bzw. von Clustern gekoppelt sind, ist zu erwarten, dass die mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmte Reorientierungsdynamik der Stokes-Einstein-Beziehung folgt.

Der Austausch azider Protonen am Imidazolium-Kation gegen Deuteronen erlaubt es, unter Beibehaltung der Molekülgeometrie, intermolekulare Wechselwirkungen zu beeinflussen, zu denen wegen der vergleichsweise geringen elektrostatischen Wechselwirkungen von Wasserstoffbrücken signifikant beitragen. Infolge der durch H/D-Austausch erniedrigten Nullpunktsenergie wird die Bindungsstärke von Wasserstoffbrücken beeinflusst.

Bei Deuterierung wird der Einfluss auf den langsameren Relaxationsprozess mit der Relaxationszeit τ_2 sichtbar, während die Relaxationszeit τ_3 nahezu unverändert bleibt.

Die Analyse der Linienform von dielektrischen Spektren zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_2 und α_3 mit typischen Werten von $\alpha_2 \approx \alpha_3 \approx 0.75$, die vor allem bei kurzkettingen n -Alkylsubstituenten bei Temperaturen oberhalb von 290 K einen schwachen Anstieg zeigen.

Eine stärkere Temperaturabhängigkeit als bei den spektralen Breiten α_2 und α_3 tritt bei den Asymmetrieparametern β_2 und β_3 auf. Der Asymmetrieparameter β_2 sinkt von $\beta_2 \approx 1.5$ bei niedrigen Temperaturen auf $\beta_2 \gtrsim 1$ bei hohen Temperaturen. Der Asymmetrieparameter des schnellen Prozesses sinkt von $\beta_3 \approx 3$ bei niedrigen Temperaturen auf $\beta_3 \approx 2$.

Deuterierung des Imidazolium-Kations beeinflusst die spektralen Breiten α_2 und Asymmetrieparameter β_2 nur wenig, während der Parameter $\alpha_3 \approx 0.8$ ansteigt und die Asymmetrie mit $\beta_3 \approx 2$ sinkt.

Als makroskopische Transportgröße wird die Viskosität durch scherinduzierte, strukturelle Relaxationsprozesse bestimmt. Im Wirbelfeld des laminaren Scherstromes beeinflussen, wie im Falle der Reorientierungsdynamik von Dipolen im elektrischen Wechselfeld, rotatorische Reibungskoeffizienten die Viskosität. Wie zu erwarten zeigt sich eine deutliche Korrelation zwischen der aus dielektrischen Spektren ermittelten Relaxationszeiten und den Viskositäten. Steigende Kettenlänge der *n*-Alkylsubstituenten führt zu steigenden Relaxationszeiten und steigenden Viskositäten. Mit steigender Temperatur sinken sowohl Relaxationszeiten als auch Viskositäten.

Im Unterschied zu den frequenzabhängigen Spektren sind makroskopisch bestimmte Viskositäten gewichtete Mittelwerte über Prozesse mit einer spektralen Verteilung von Relaxationsraten. Die Temperaturabhängigkeit folgt daher bei allen ILs einem Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten.

Deuterierung des Imidazolium-Kations führt zu einer Erniedrigung der Viskosität, die im Fall des 2D,4D,5D-[C₆MIM][NTf₂] geringer ist, als im Fall des 2D-[C₁₀MIM][NTf₂]. Somit beeinflussen durch H/D-Austausch veränderte intermolekulare Wechselwirkungen auch die makroskopische Größe der Viskosität.

A Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

Nachfolgend sind die dielektrischen Spektren ionischer Flüssigkeiten bei ausgewählten Temperaturen dargestellt. In der linken Spalte ist jeweils der Realteil $\varepsilon'(\omega)$ der dielektrischen Funktion, in der rechten Spalte deren Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ dargestellt. Anpassungen einer gewichteten Summe von drei Havriliak-Negami-Funktionen, simultan an Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, sind jeweils als durchgezogene Linien dargestellt.

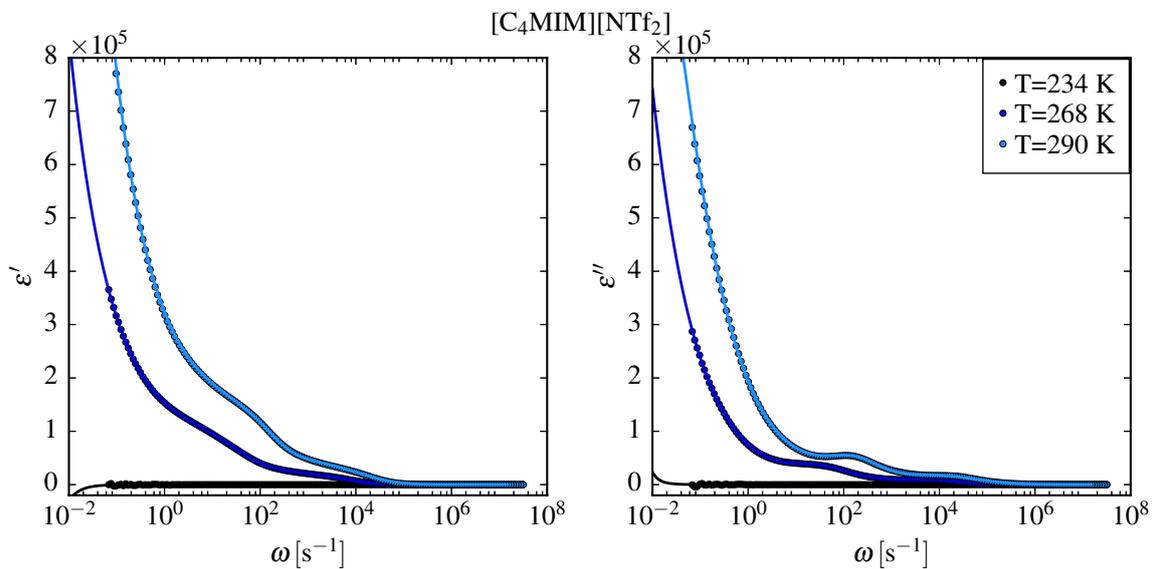


Abb. A.1 Dielektrische Spektren von $[C_4MIM][NTf_2]$

A Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

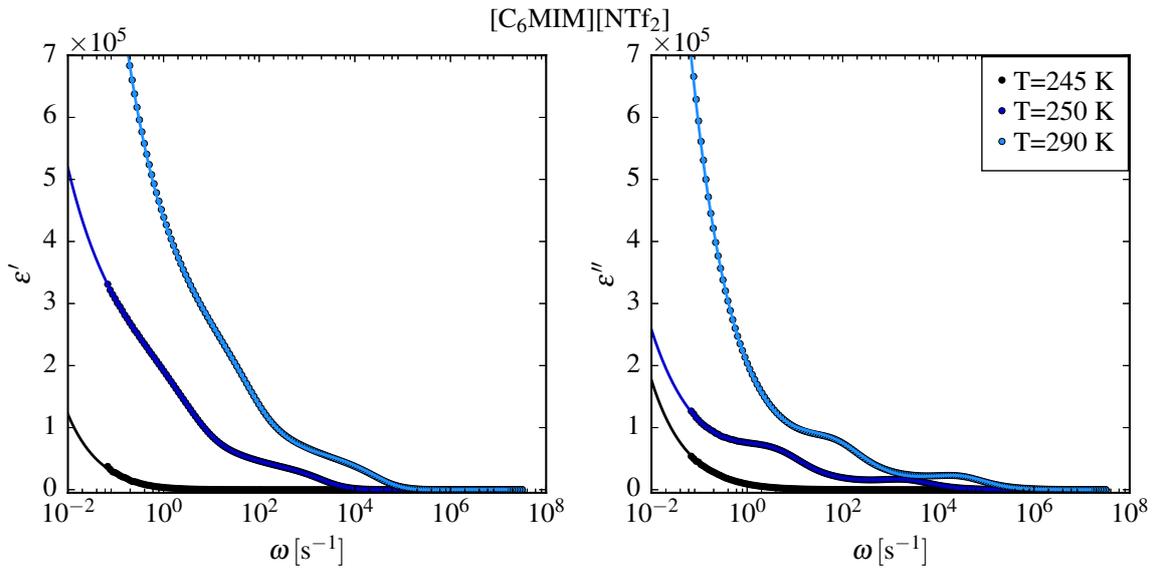


Abb. A.2 Dielektrische Spektren von [C₆MIM][NTf₂]

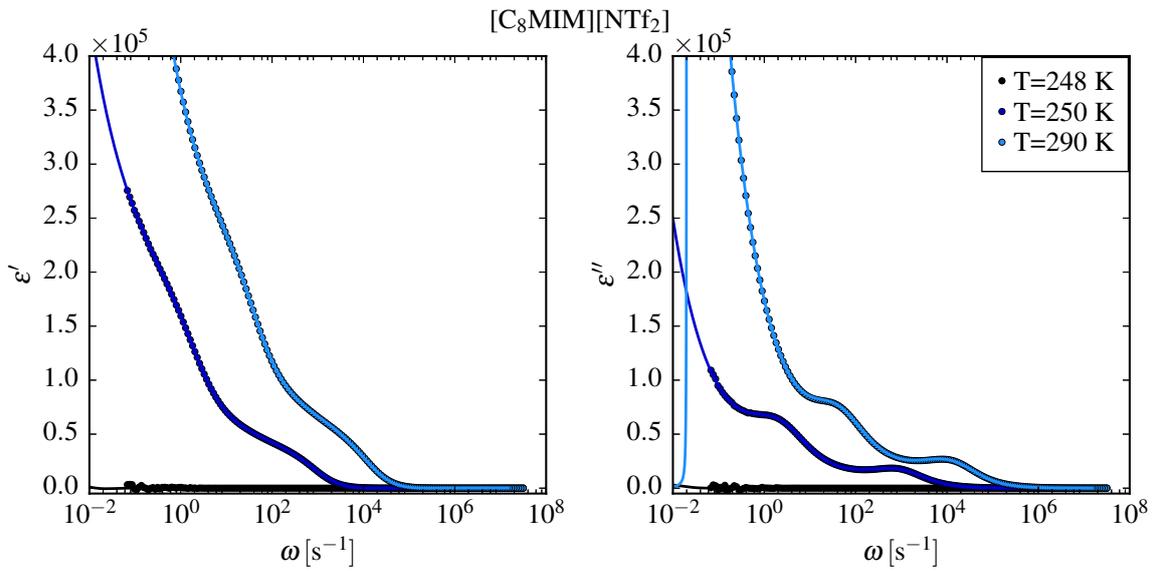


Abb. A.3 Dielektrische Spektren von [C₈MIM][NTf₂]

A Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

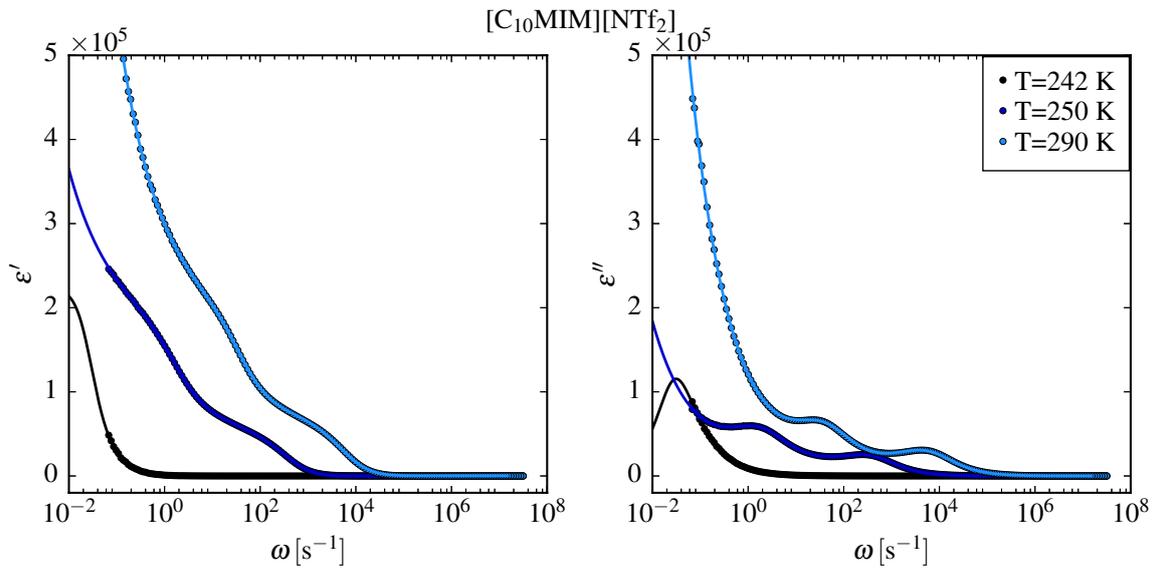


Abb. A.4 Dielektrische Spektren von $[C_{10}MIM][NTf_2]$

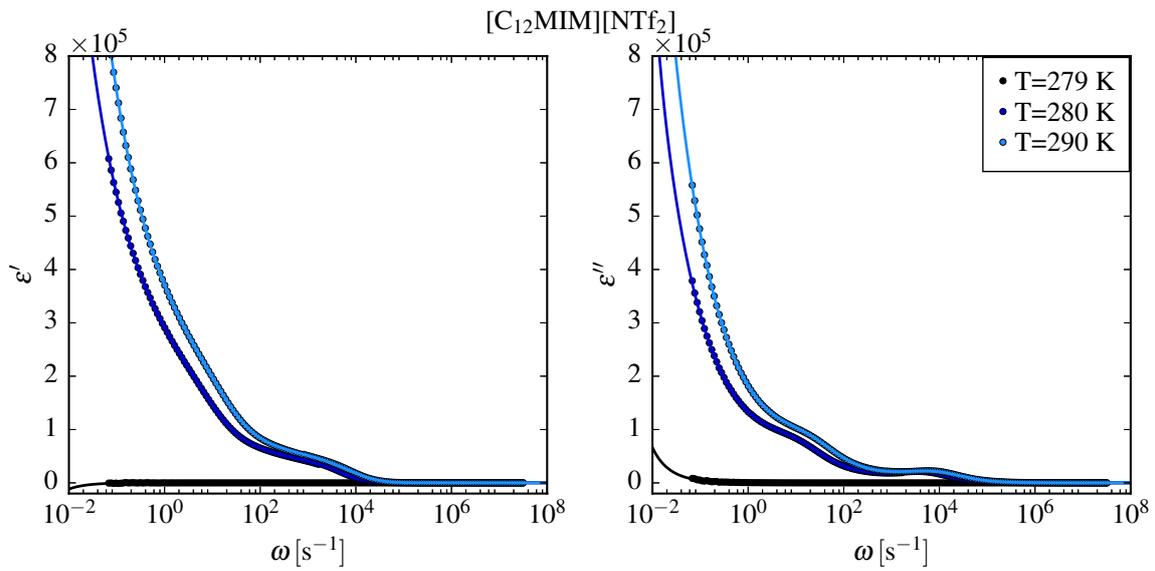


Abb. A.5 Dielektrische Spektren von $[C_{12}MIM][NTf_2]$

A Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

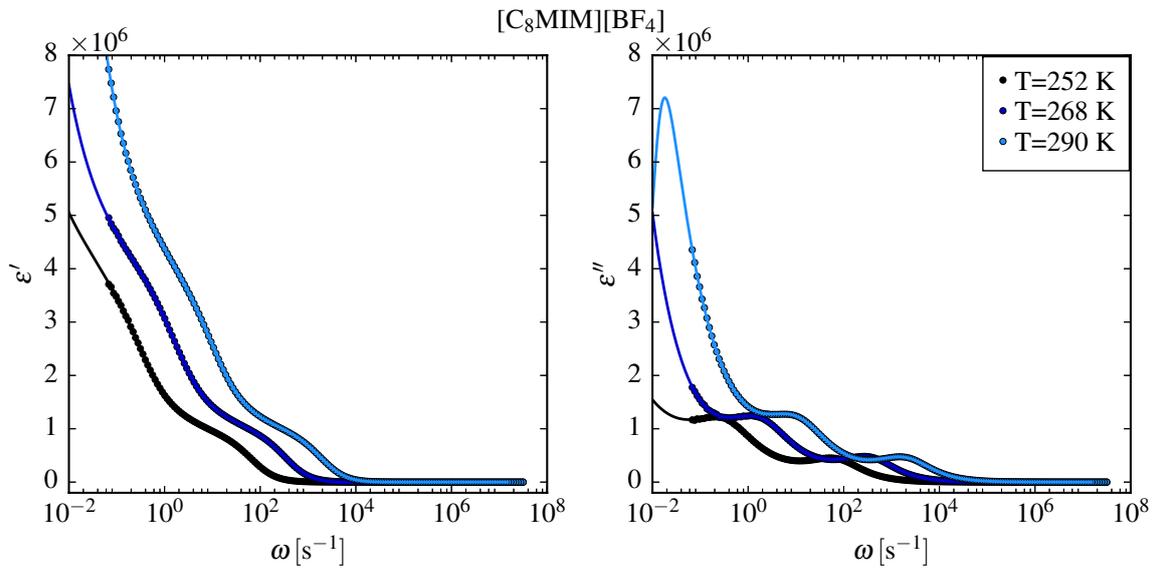


Abb. A.6 Dielektrische Spektren von [C₈MIM][BF₄]

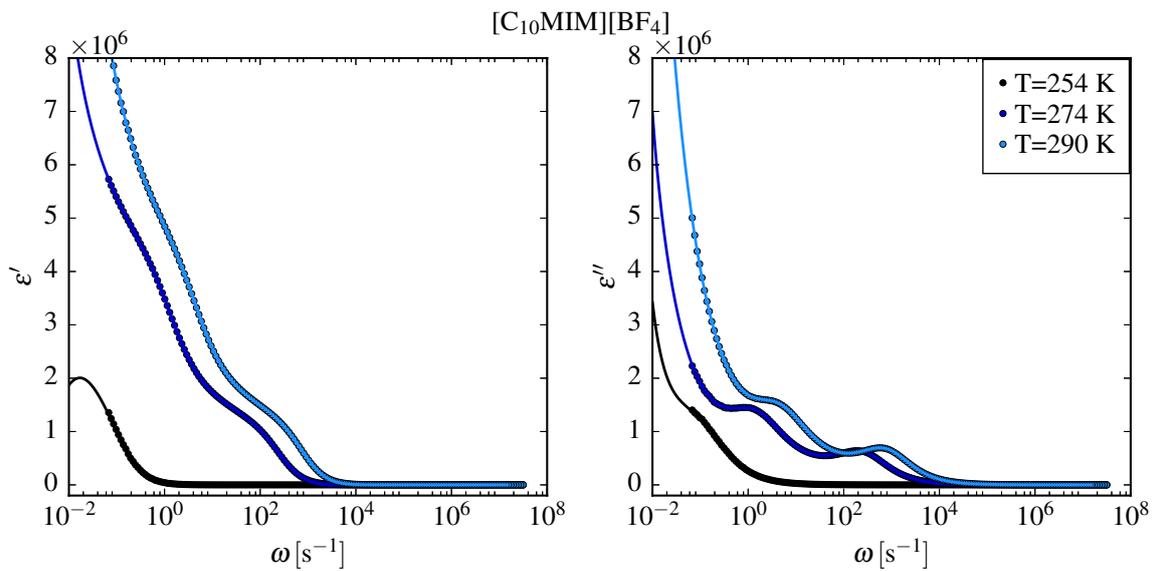


Abb. A.7 Dielektrische Spektren von [C₁₀MIM][BF₄]

A Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

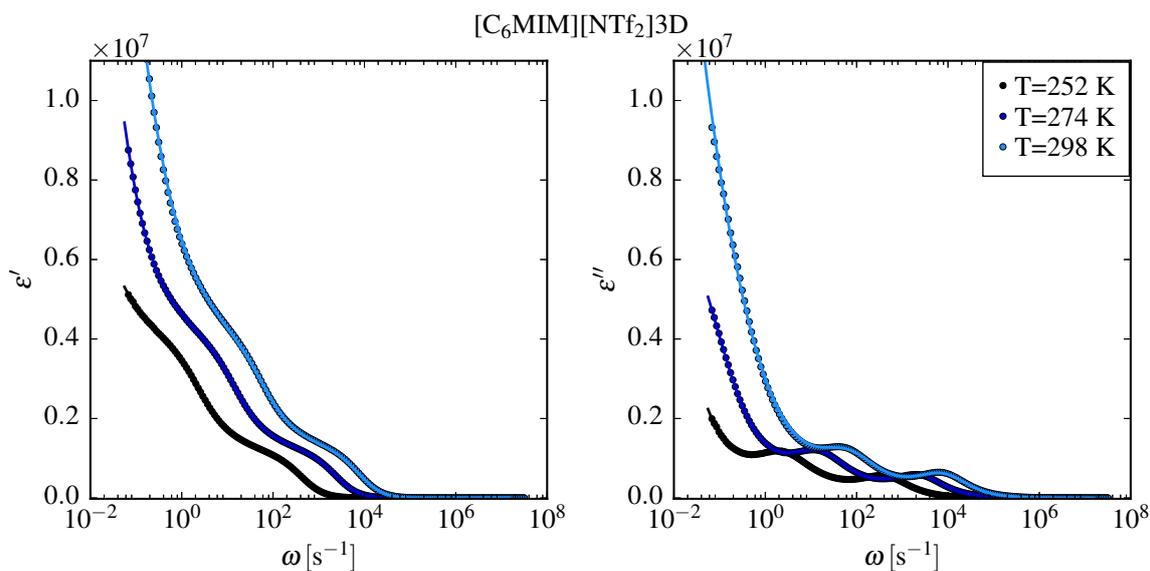


Abb. A.8 Dielektrische Spektren von 2D,4D,5D-[C₆MIM][NTf₂]

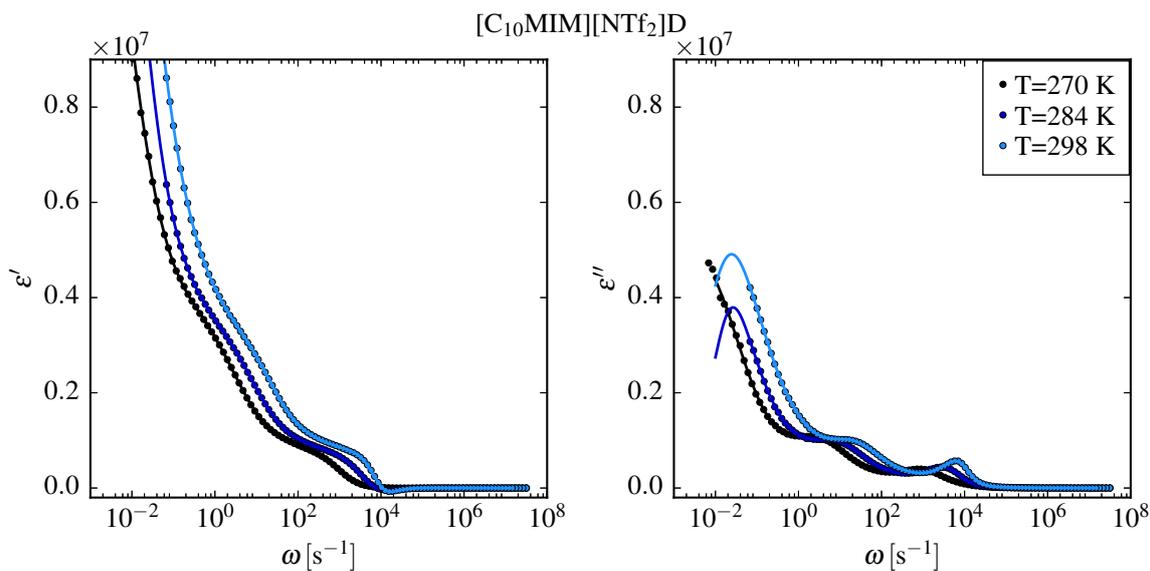


Abb. A.9 Dielektrische Spektren von 2D-[C₁₀MIM][NTf₂]

A Temperaturabhängige dielektrische Spektren ionischer Flüssigkeiten

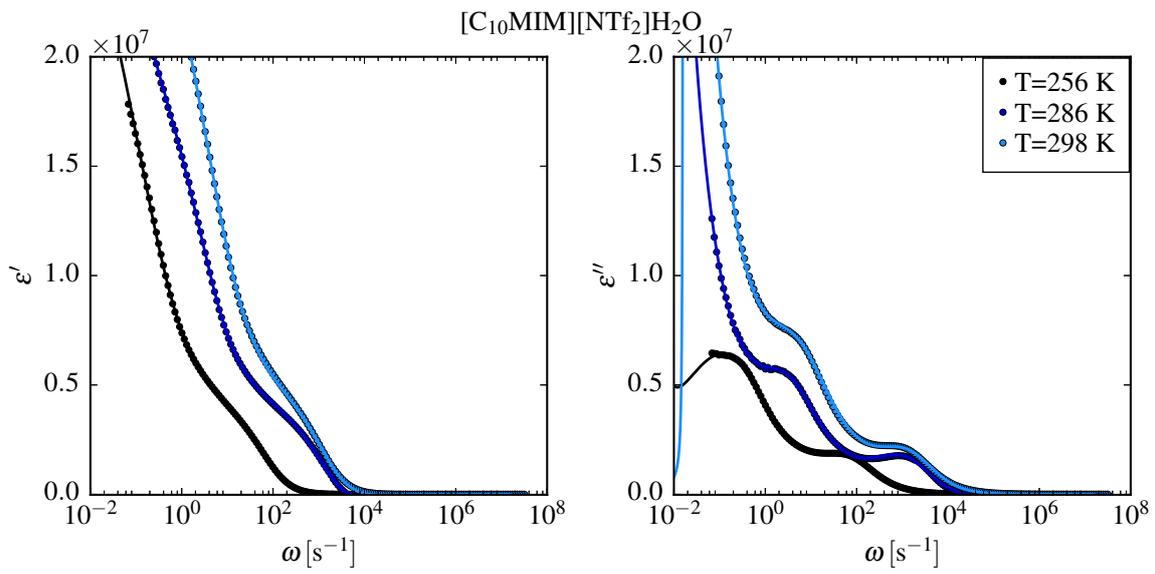


Abb. A.10 Dielektrische Spektren von [C₁₀MIM][NTf₂]₂H₂O

B Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten

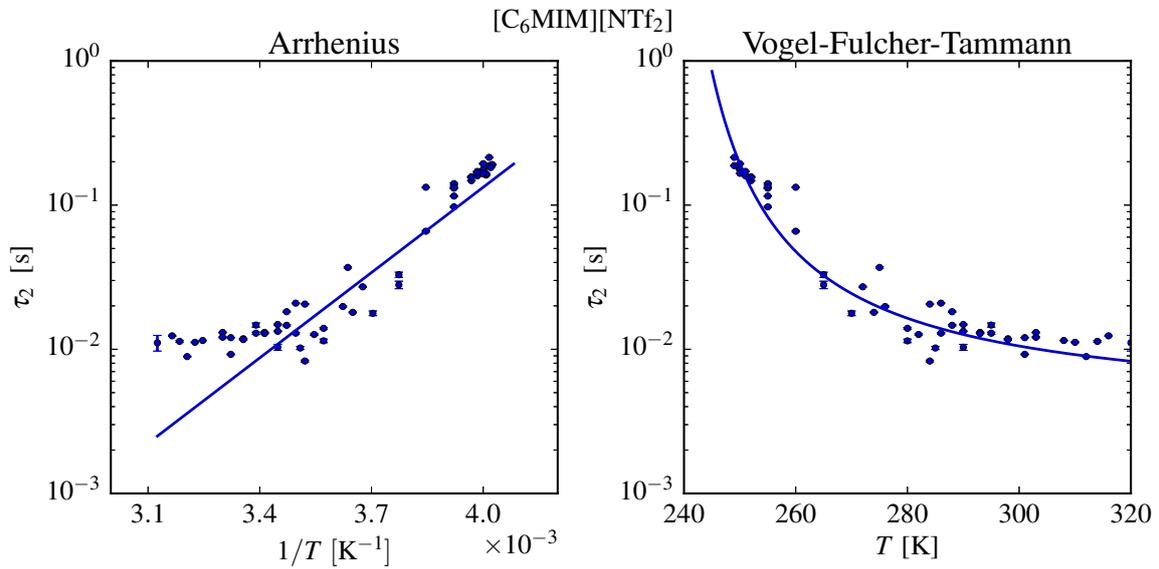


Abb. B.1 Gegenüberstellung der Arrhenius- und VFT-Anpassung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der τ_2 -Relaxationszeiten für $[C_6MIM][NTf_2]$

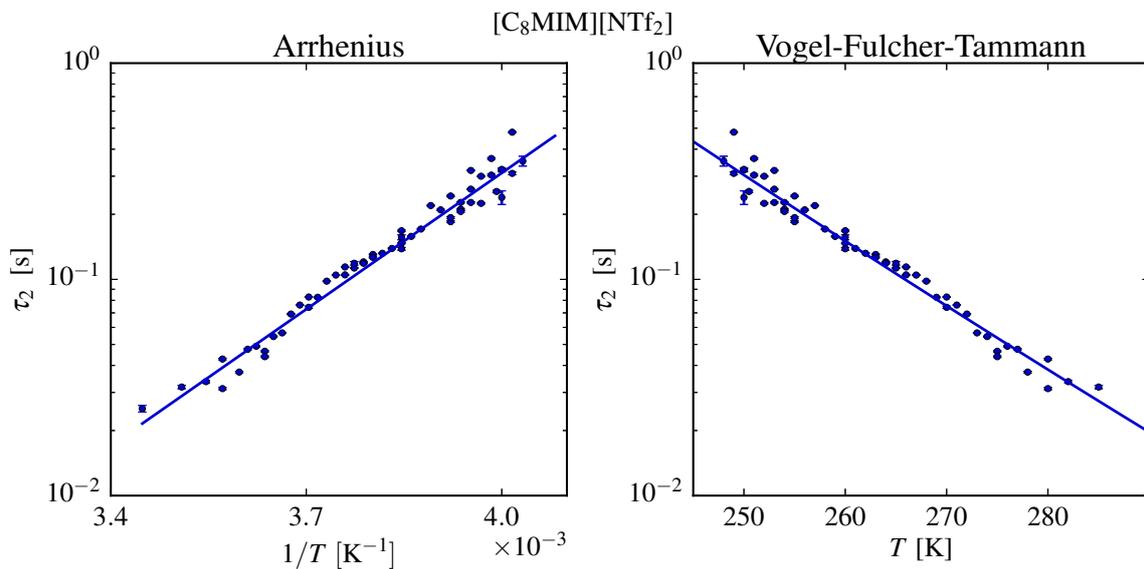


Abb. B.2 Gegenüberstellung der Arrhenius- und VFT-Anpassung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der τ_2 -Relaxationszeiten für $[C_8MIM][NTf_2]$

C Einfluss von Deuterierung und Anion auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2

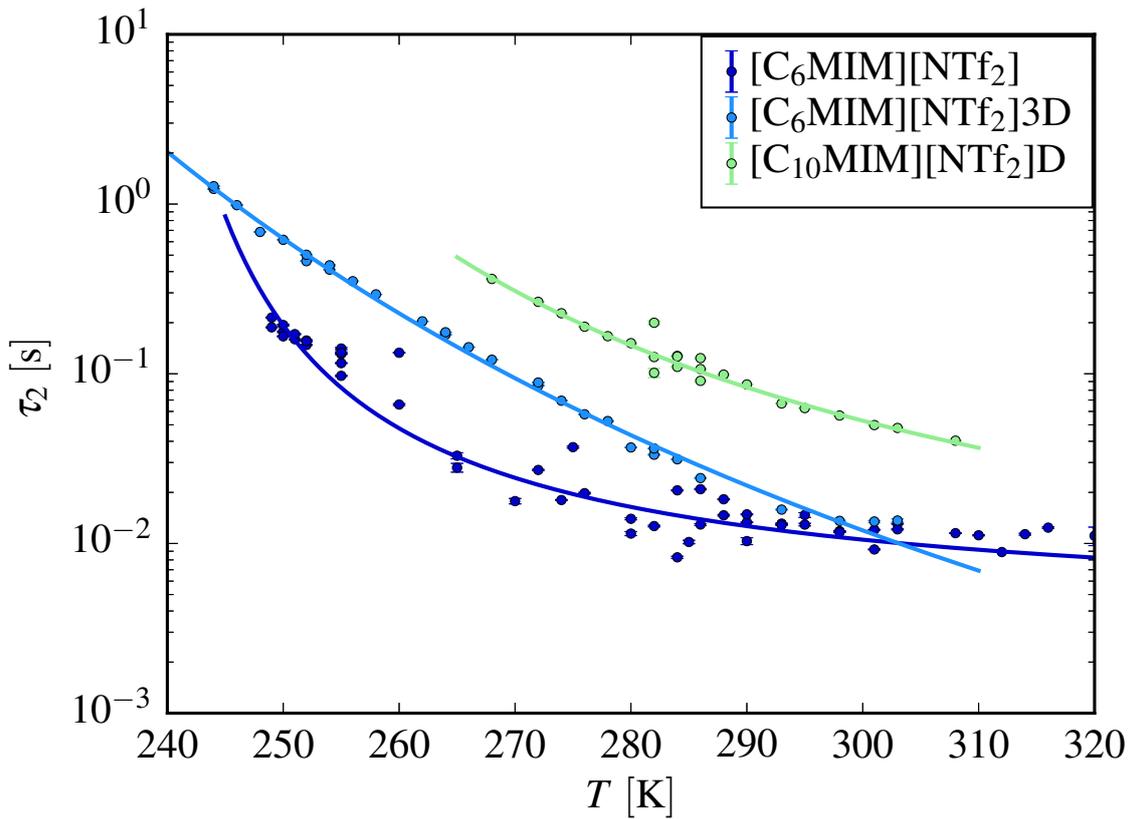


Abb. C.1 Einfluss der Deuterierung auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der VFT-Gleichung an die Experimentellen Daten.

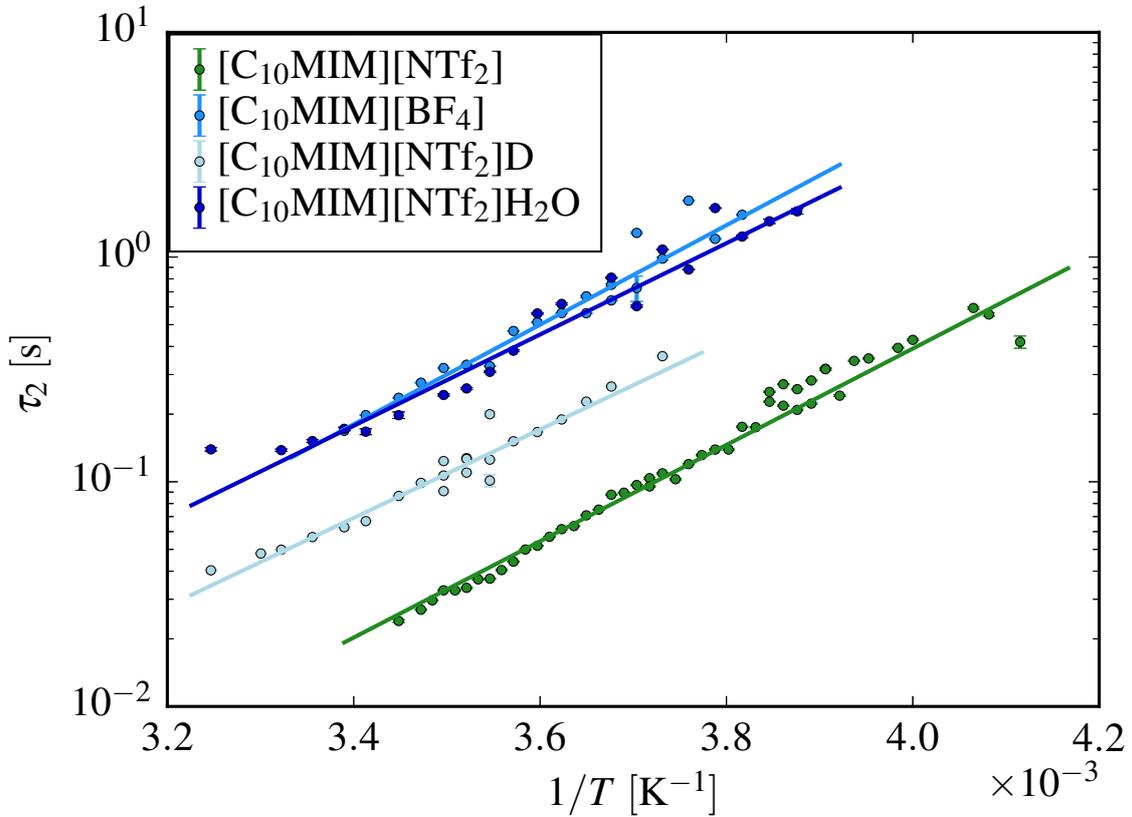


Abb. C.2 Einfluss des Anions, des H/D-Austauschs an der C₂-Position des Imidazolium-Kations sowie des Mischungsverhältnisses mit Wasser ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.363$) auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_2 . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Arrhenius-Gleichung an die Experimentellen Daten.

D Einfluss von Deuterierung und Anion auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_3

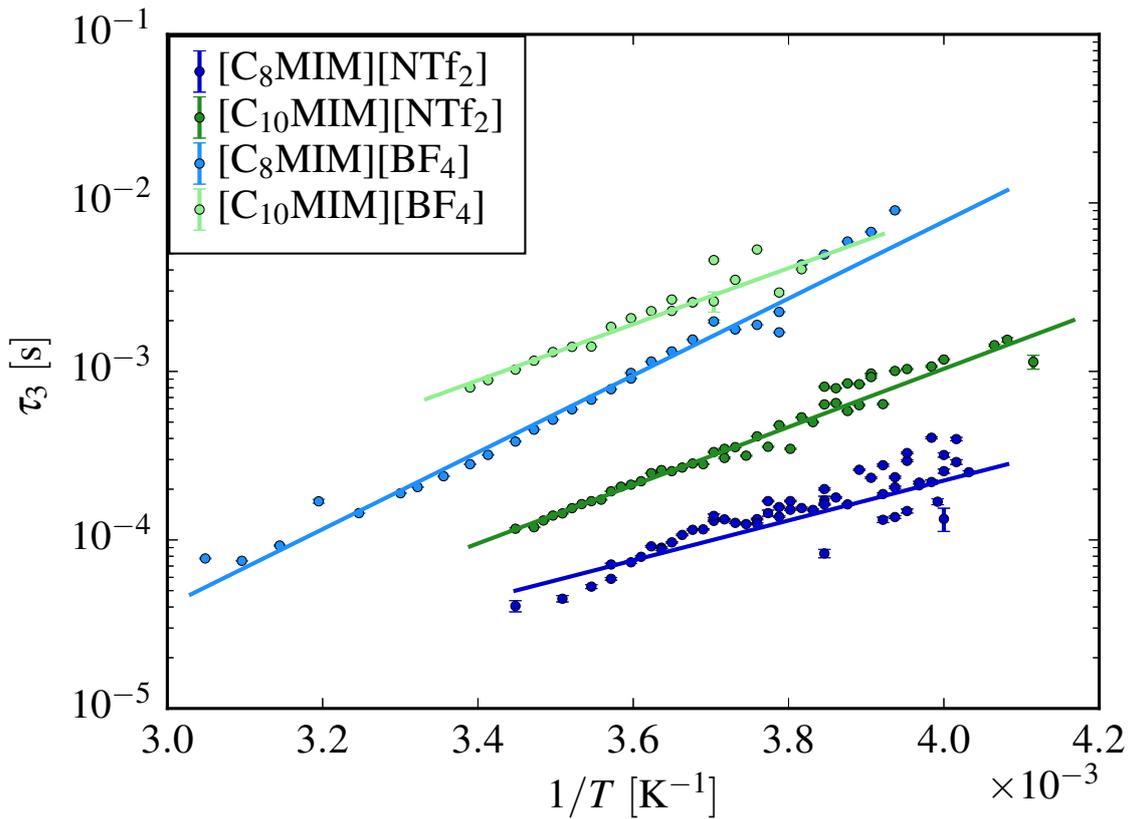


Abb. D.1 Einfluss des Anions auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_3 von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[C_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ mit $n = 8, 10$. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Arrhenius-Gleichung an die Experimentellen Daten.

D Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_3

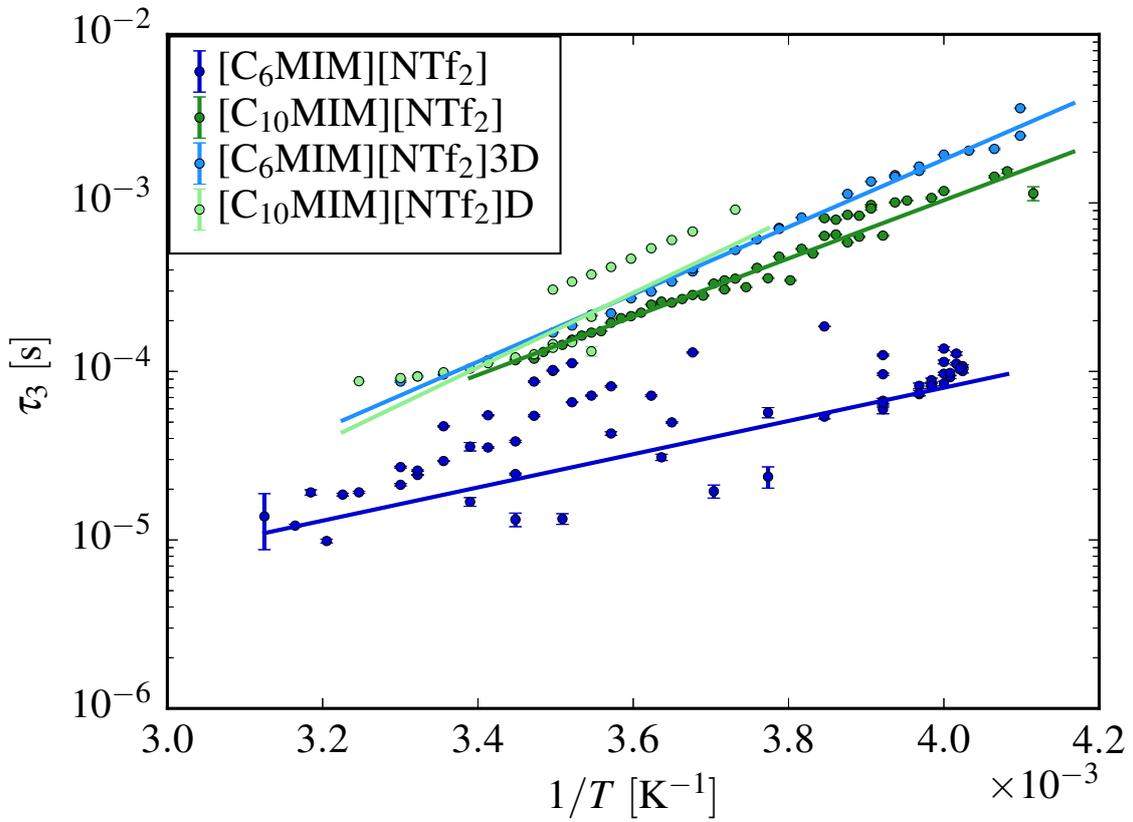


Abb. D.2 Einfluss des H/D-Austauschs auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_3 des schnellen Relaxationsprozesses. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Arrhenius-Gleichung an die Experimentellen Daten.

D Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_3

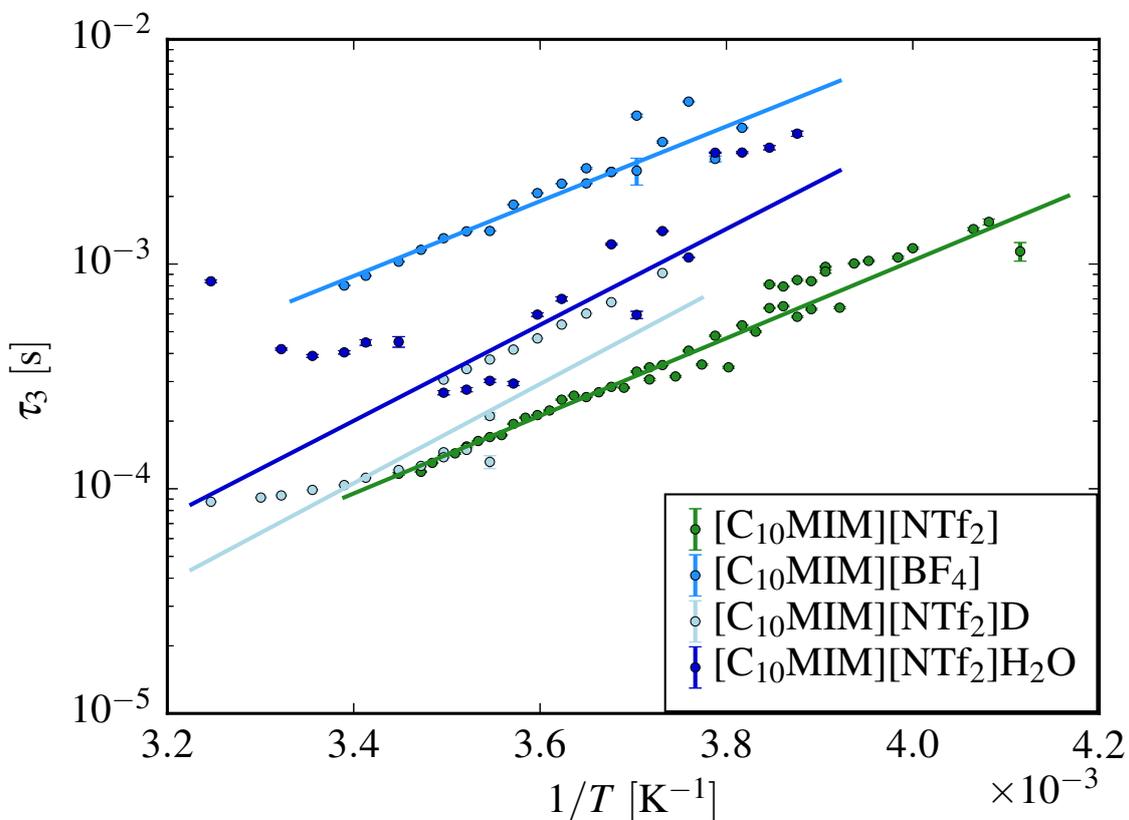


Abb. D.3 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_3 von ILs mit $[C_{10}MIM]^+$ -Kation. Der Einfluss des Anions wird durch den Vergleich von $[C_{10}MIM][NTf_2]$ und $[C_{10}MIM][BF_4]$ deutlich. Der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen wird durch H/D-Austausch an der C_2 -Position des Imidazolium-Kations sowie einer Mischung aus $[C_{10}MIM][NTf_2]$ mit Wasser ($x_{H_2O} = 0.363$) sichtbar. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Arrhenius-Gleichung an die Experimentellen Daten.

E Untersuchung der Linienform dielektrischer Spektren

E.1 Spektrale Breite α_2 des Relaxationsprozesses τ_2

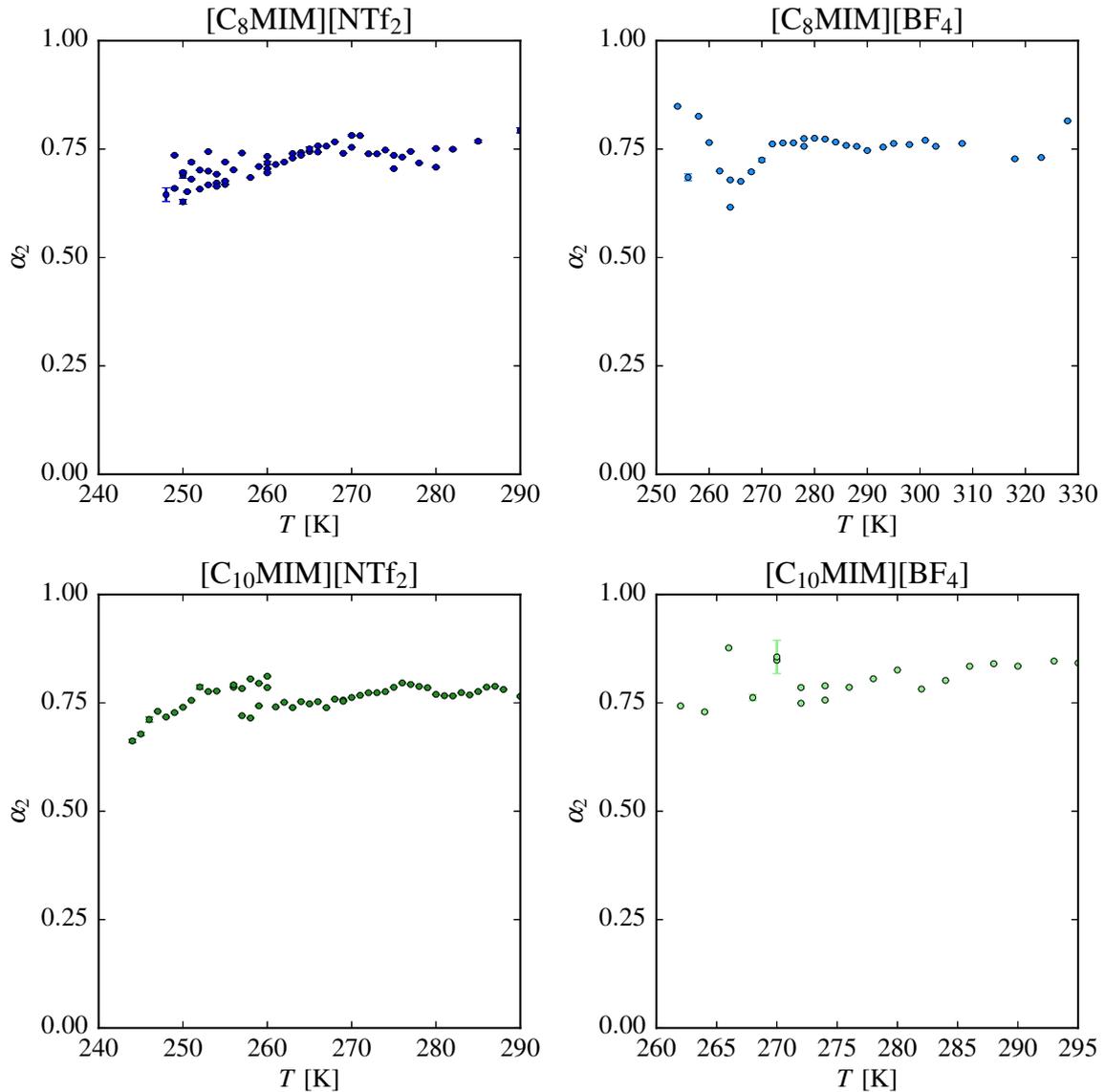


Abb. E.1 Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_2 von ILs mit [C₈MIM]⁺- und [C₁₀MIM]⁺-Kationen sowie den Anionen [NTf₂]⁻ bzw. [BF₄]⁻

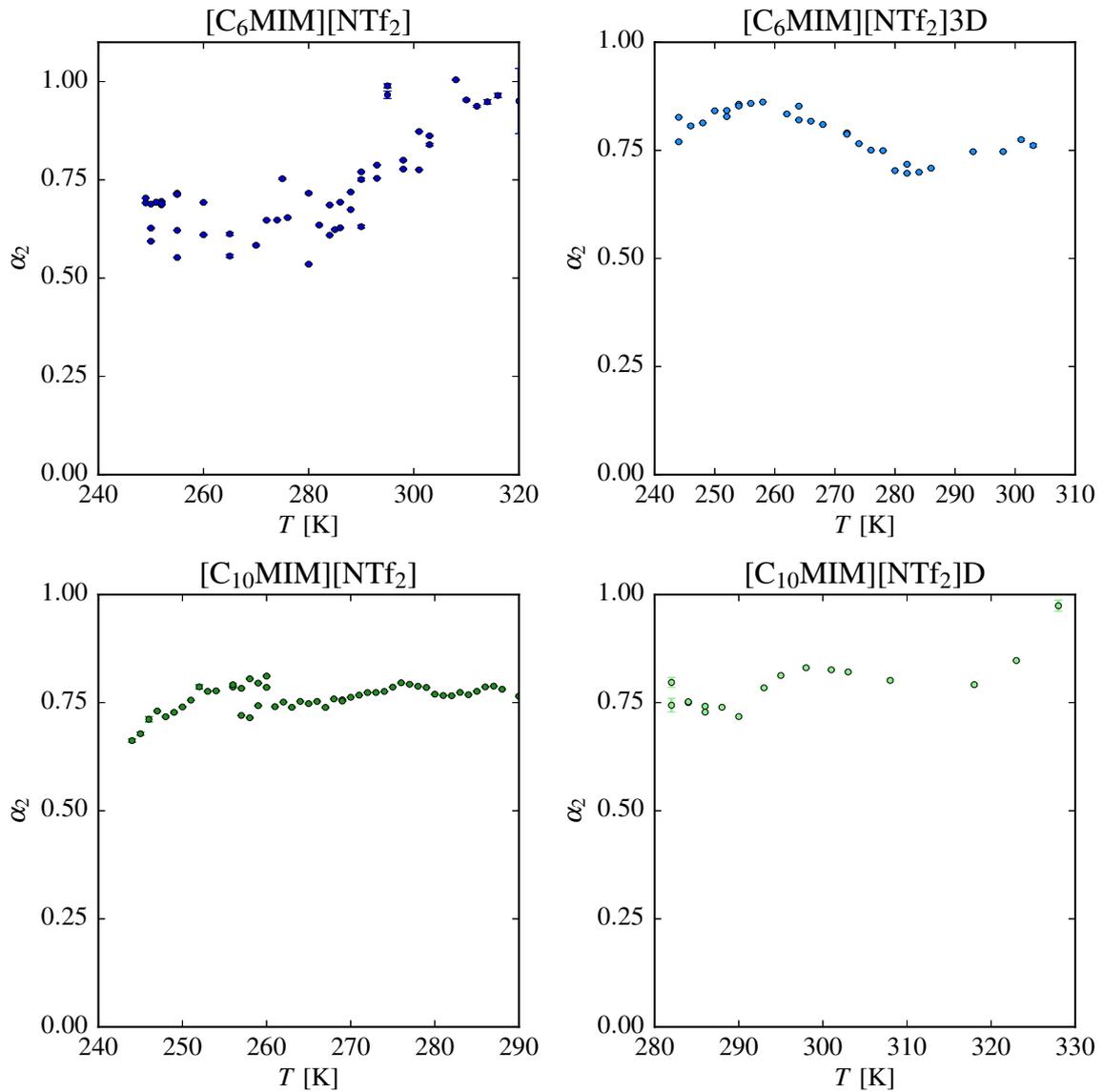


Abb. E.2 Einfluss des Austauschs azider Protonen gegen Deuteronen am Imidazolium-Kation auf die Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_2

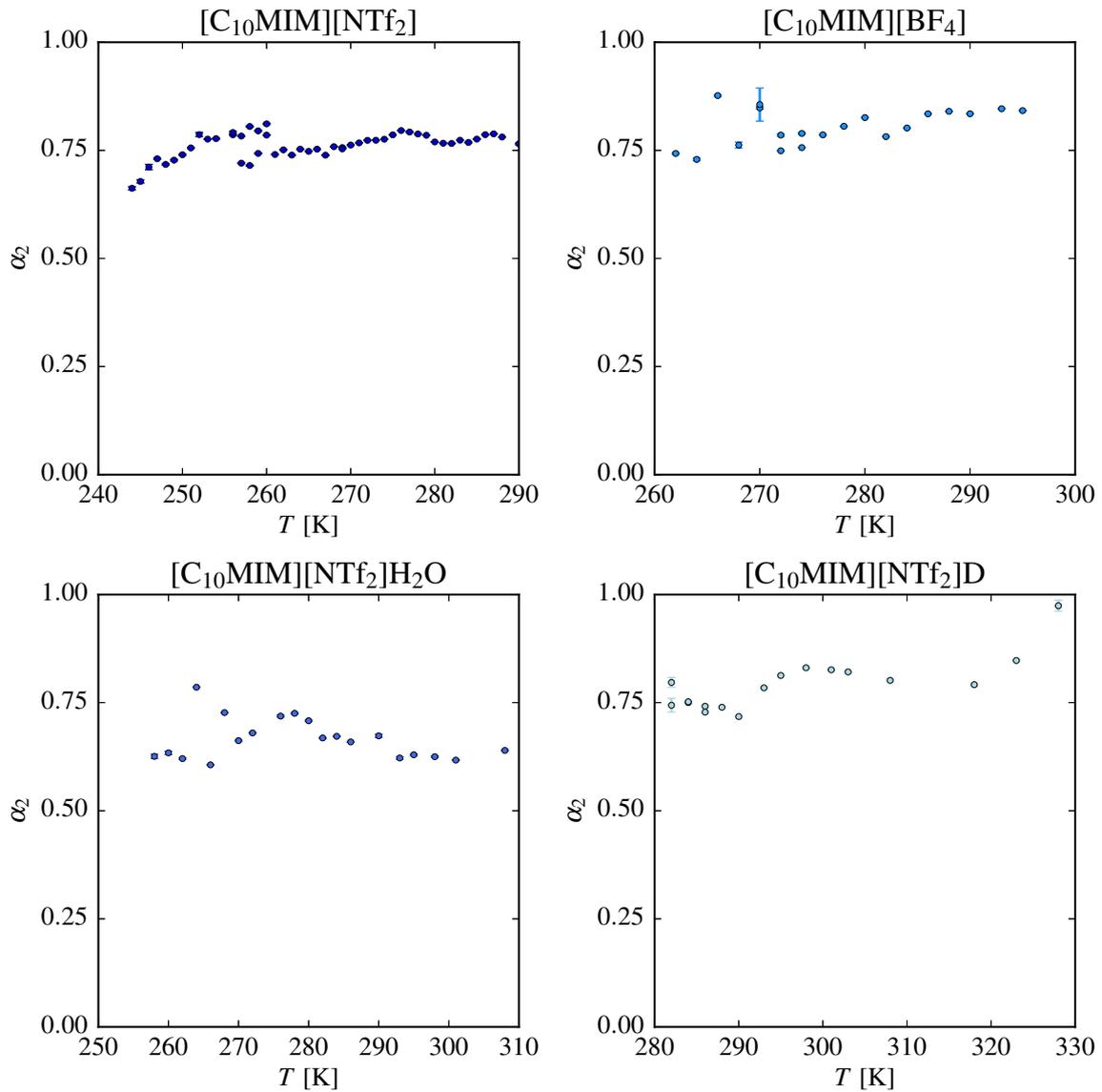


Abb. E.3 Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechselwirkungen auf die spektralen Breiten α_2 . Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch H/D-Austausch an der C₂-Position des Imidazolium-Kations sowie durch eine Mischung von $[C_{10}MIM][NTf_2]$ mit Wasser ($x_{H_2O} = 0.363$) beeinflusst

E.2 Spektrale Breite α_3 des Relaxationsprozesses τ_3

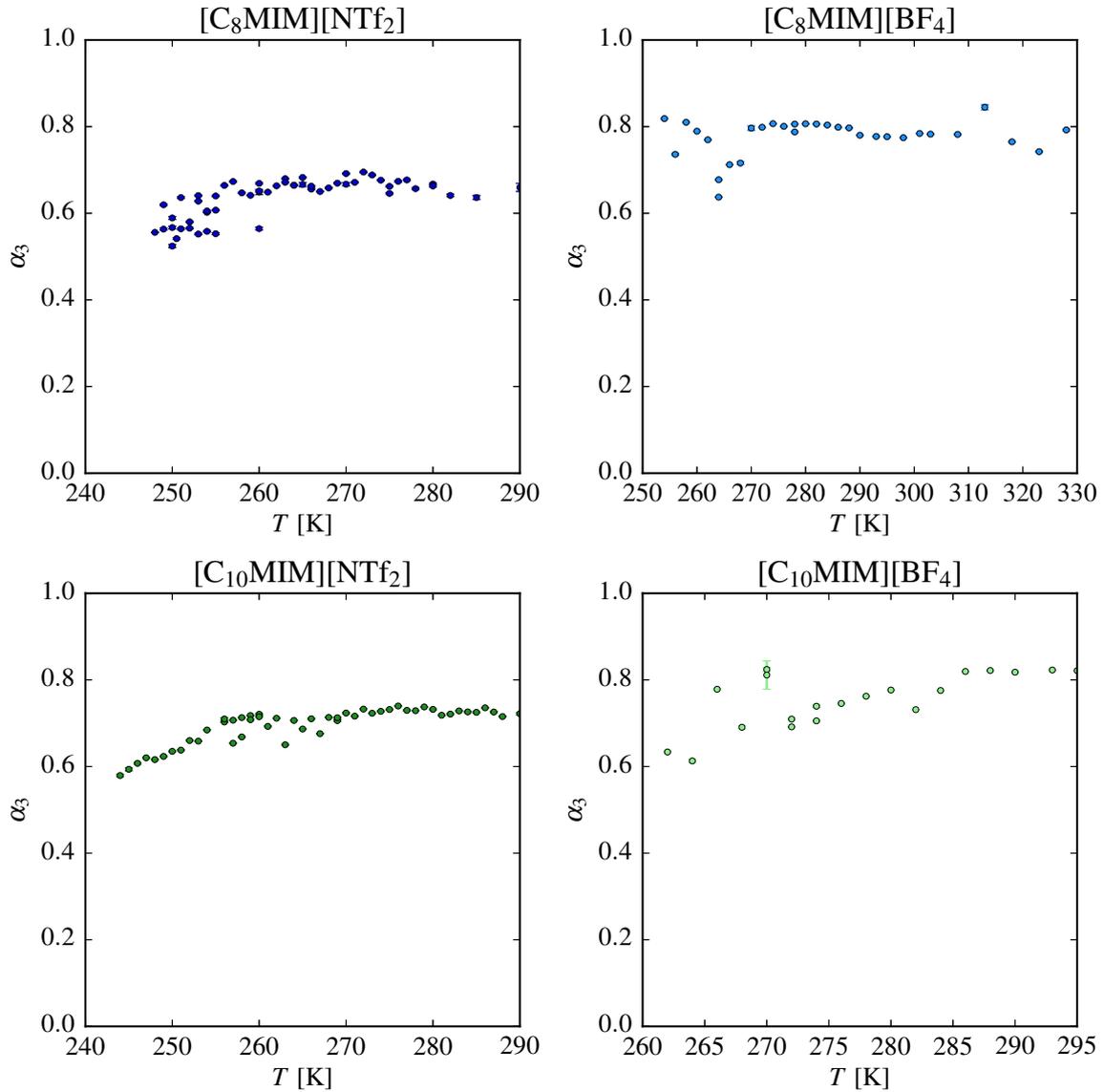


Abb. E.4 Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_3 von ILs mit $[C_8MIM]^+$ - und $[C_{10}MIM]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[NTf_2]^-$ bzw. $[BF_4]^-$

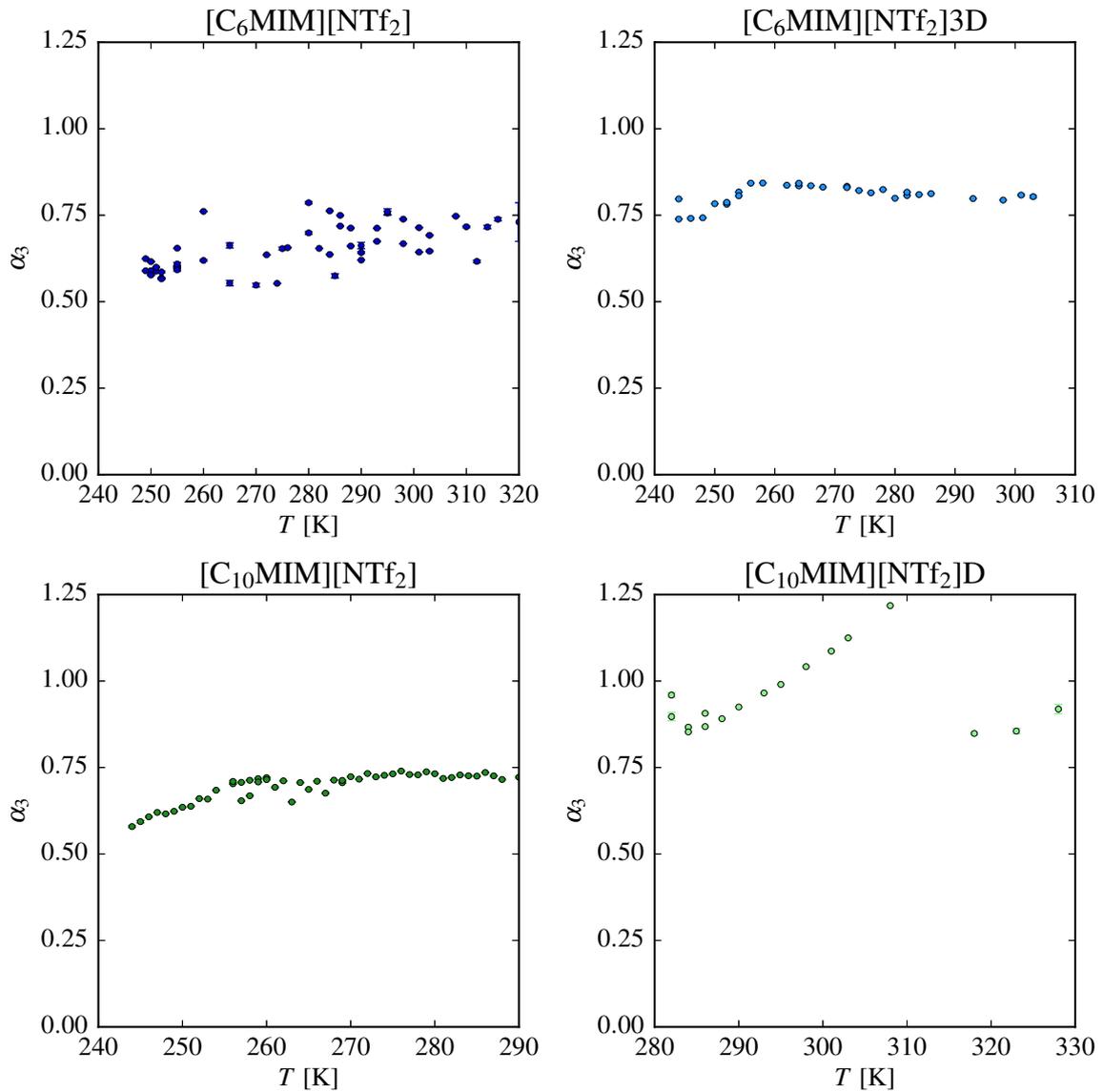


Abb. E.5 Einfluss des Austauschs azider Protonen gegen Deuteronen am Imidazolium-Kation auf die Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_3

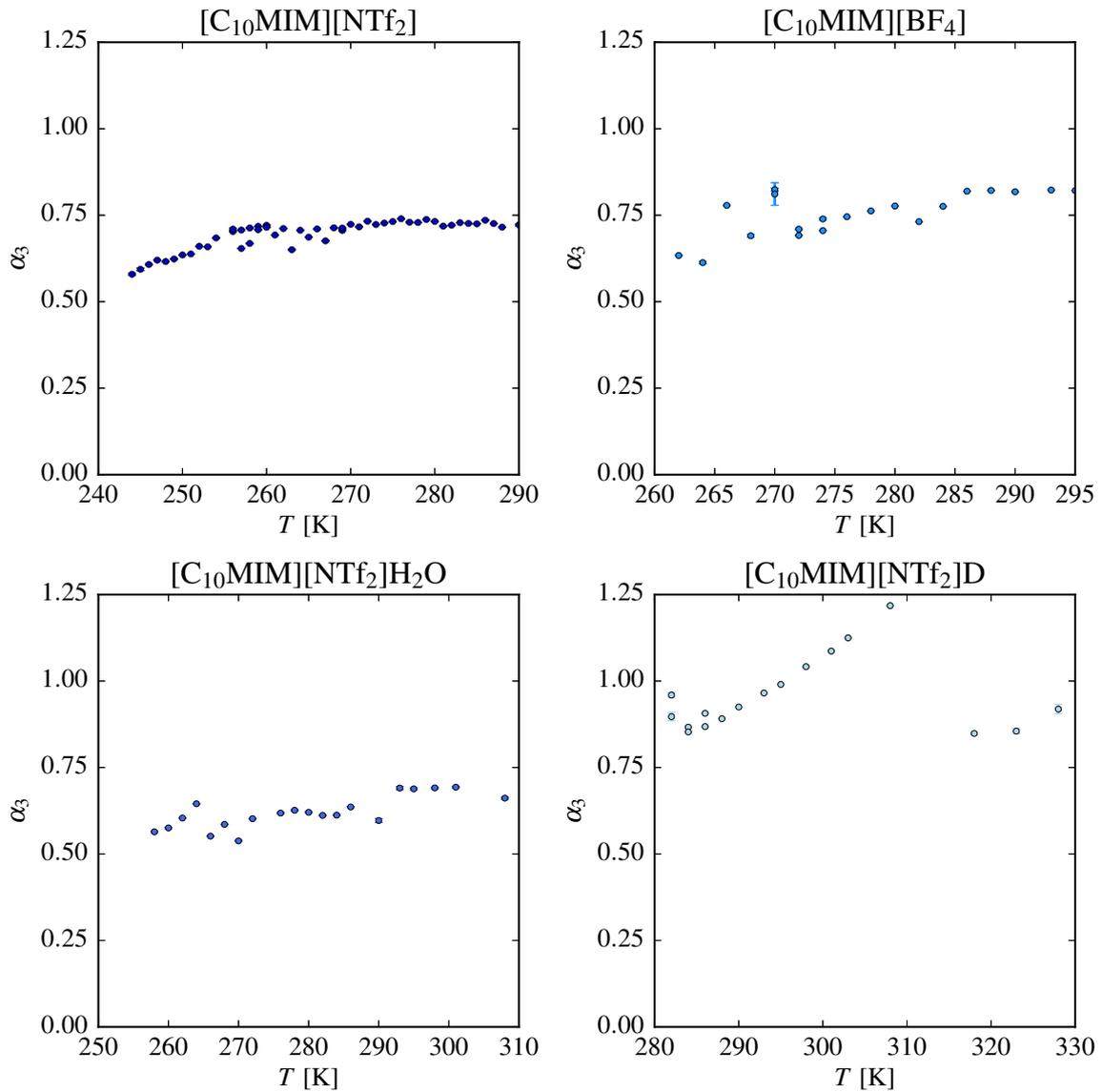


Abb. E.6 Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechselwirkungen auf die spektralen Breiten α_3 . Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch H/D-Austausch an der C_2 -Position des Imidazolium-Kations sowie durch eine Mischung von $[C_{10}MIM][NTf_2]$ mit Wasser ($x_{H_2O} = 0.363$) beeinflusst

E.3 Asymmetrie β_2 der Spektrallinien des Relaxationsprozesses τ_2

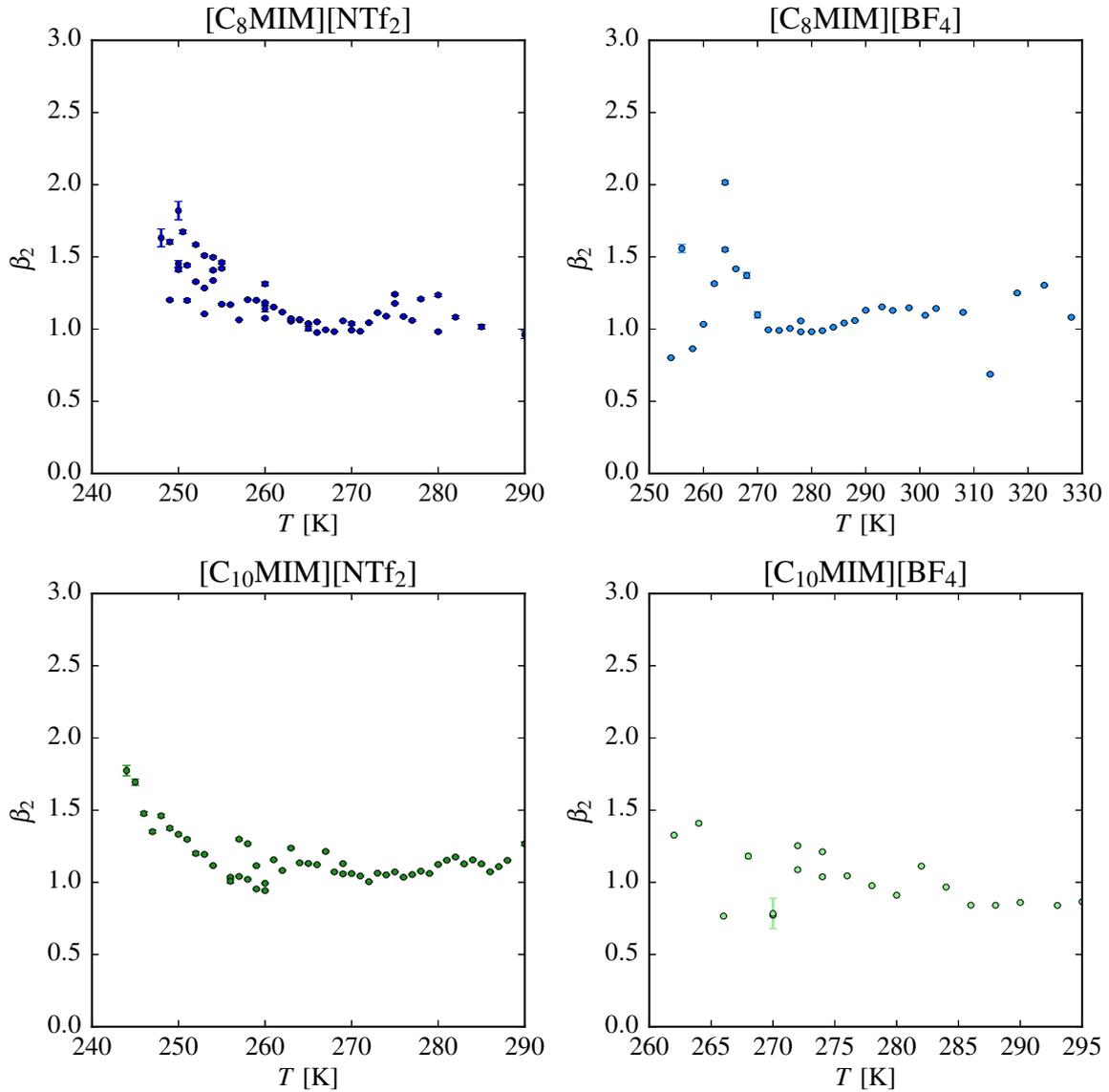


Abb. E.7 Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_2 von ILs mit $[C_8MIM]^+$ - und $[C_{10}MIM]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[NTf_2]^-$ bzw. $[BF_4]^-$

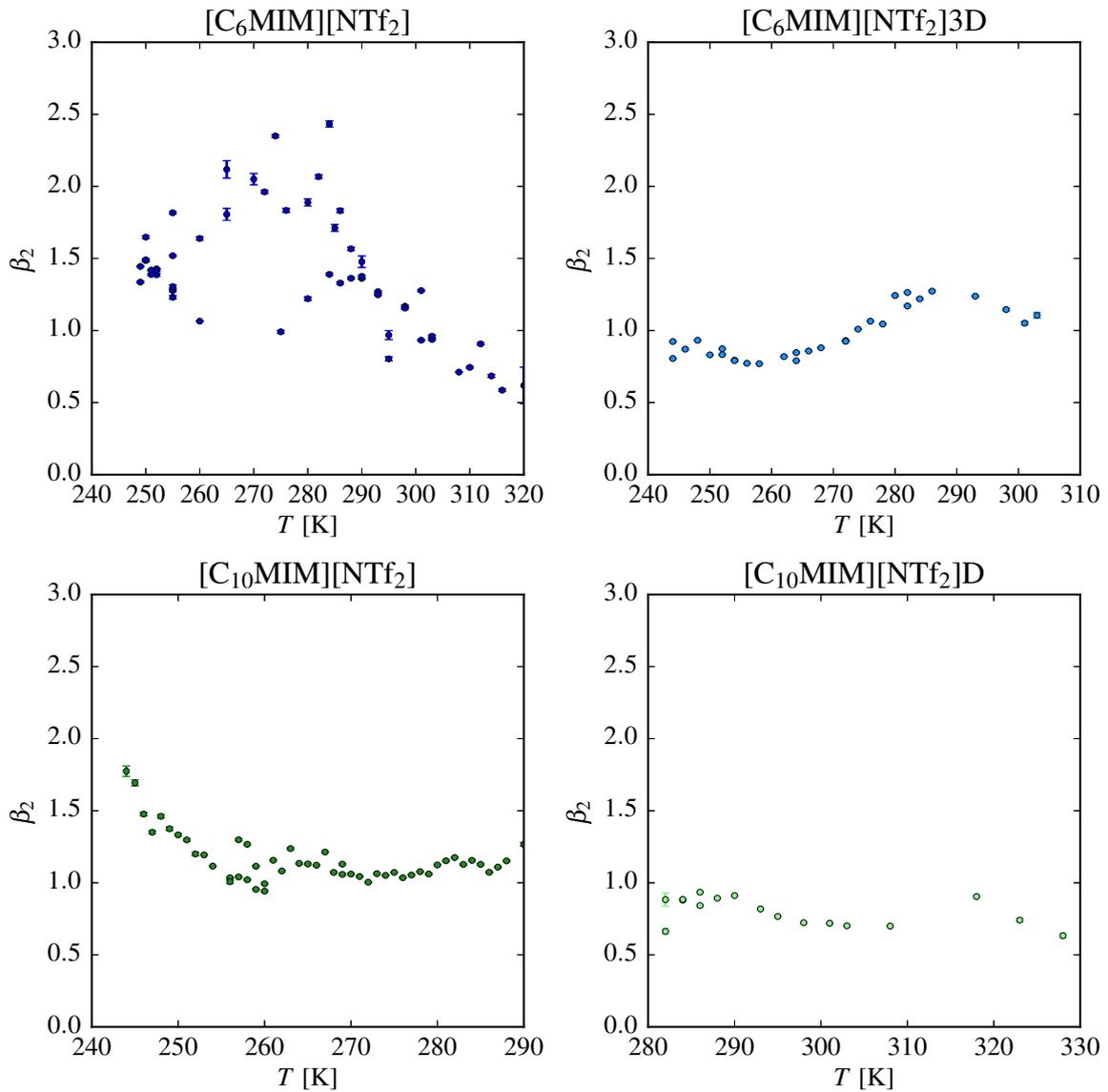


Abb. E.8 Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_2 . Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch H/D-Austausch azider Protonen des Imidazolium-Kations beeinflusst

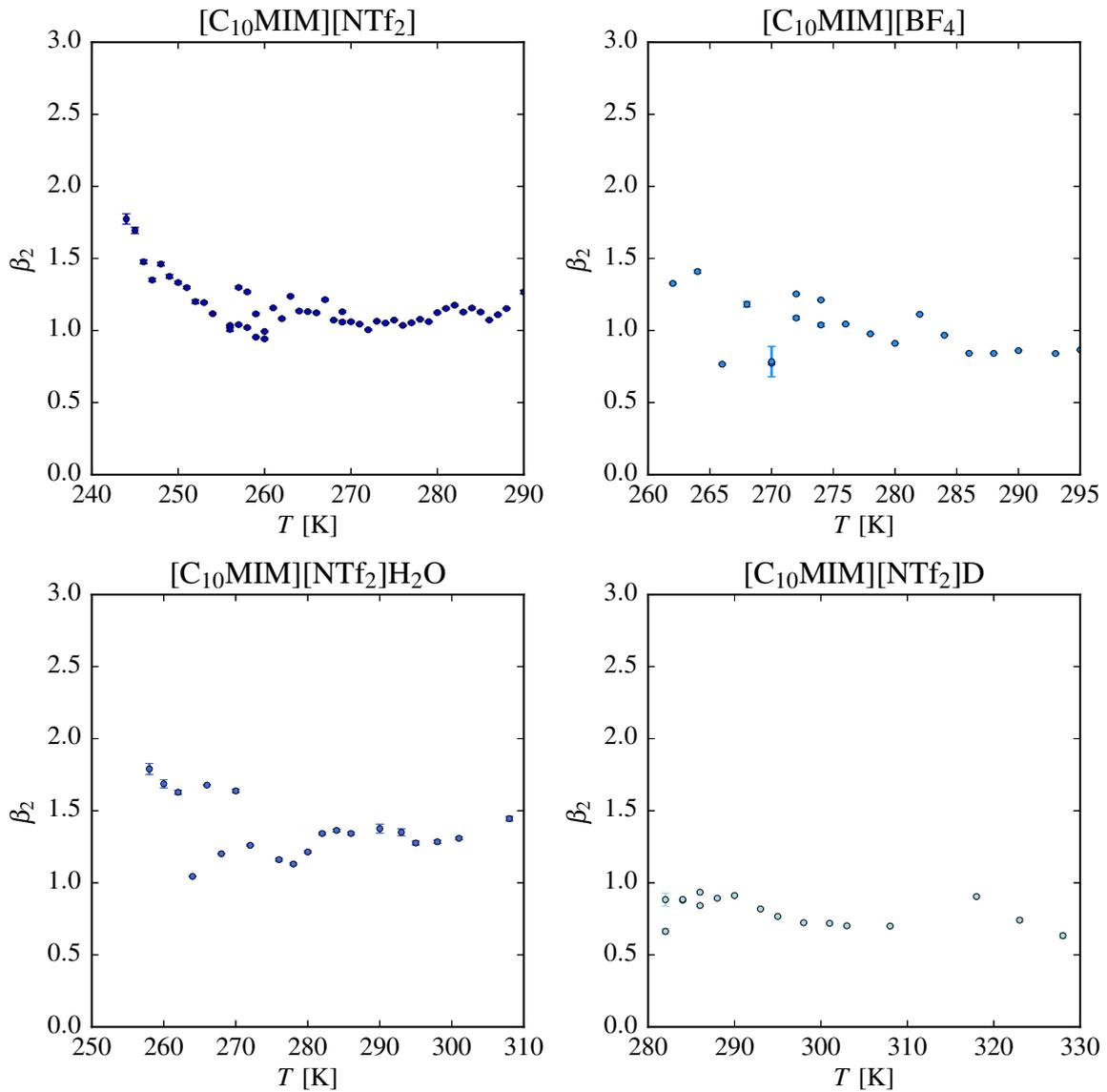


Abb. E.9 Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechselwirkungen auf den Asymmetrieparameter β_2 . Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch H/D-Austausch an der C_2 -Position des Imidazolium-Kations sowie durch eine Mischung von $[C_{10}MIM][NTf_2]$ mit Wasser ($x_{H_2O} = 0.363$) beeinflusst

E.4 Asymmetrie β_3 der Spektrallinien des Relaxationsprozesses τ_3

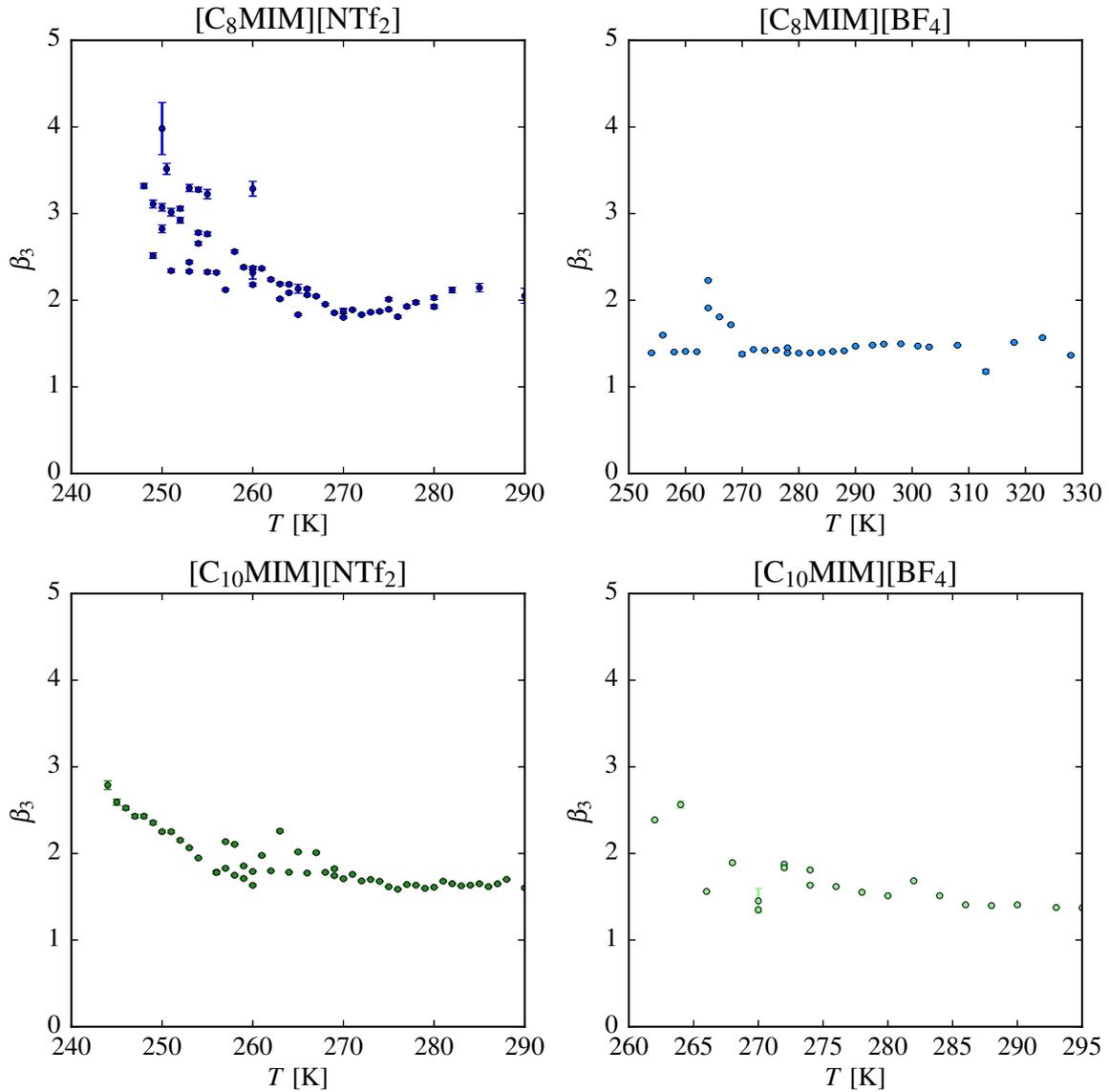


Abb. E.10 Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_3 von ILs mit $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ - und $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ bzw. $[\text{BF}_4]^-$

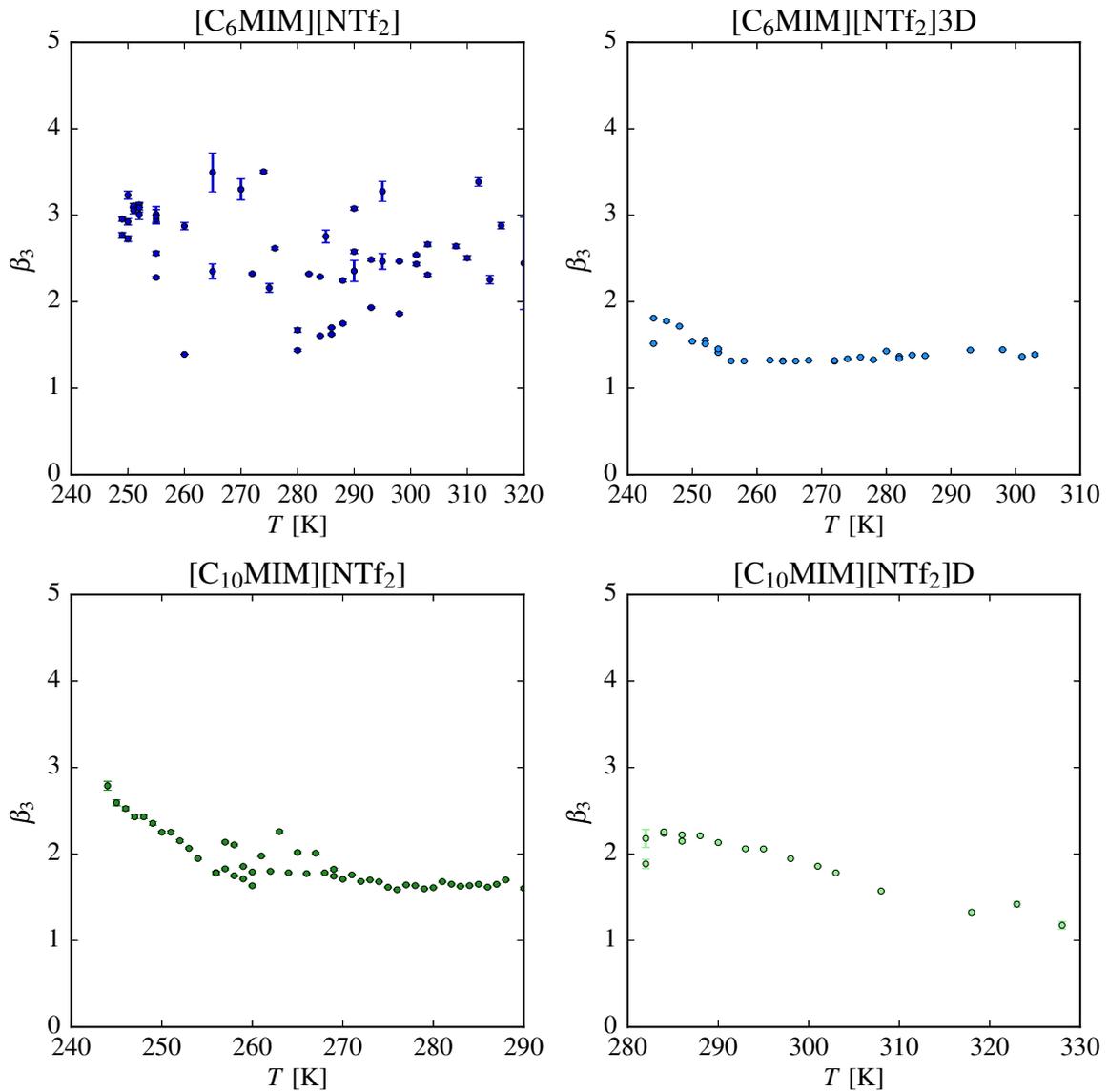


Abb. E.11 Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_3 . Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch H/D-Austausch azider Protonen des Imidazolium-Kations beeinflusst

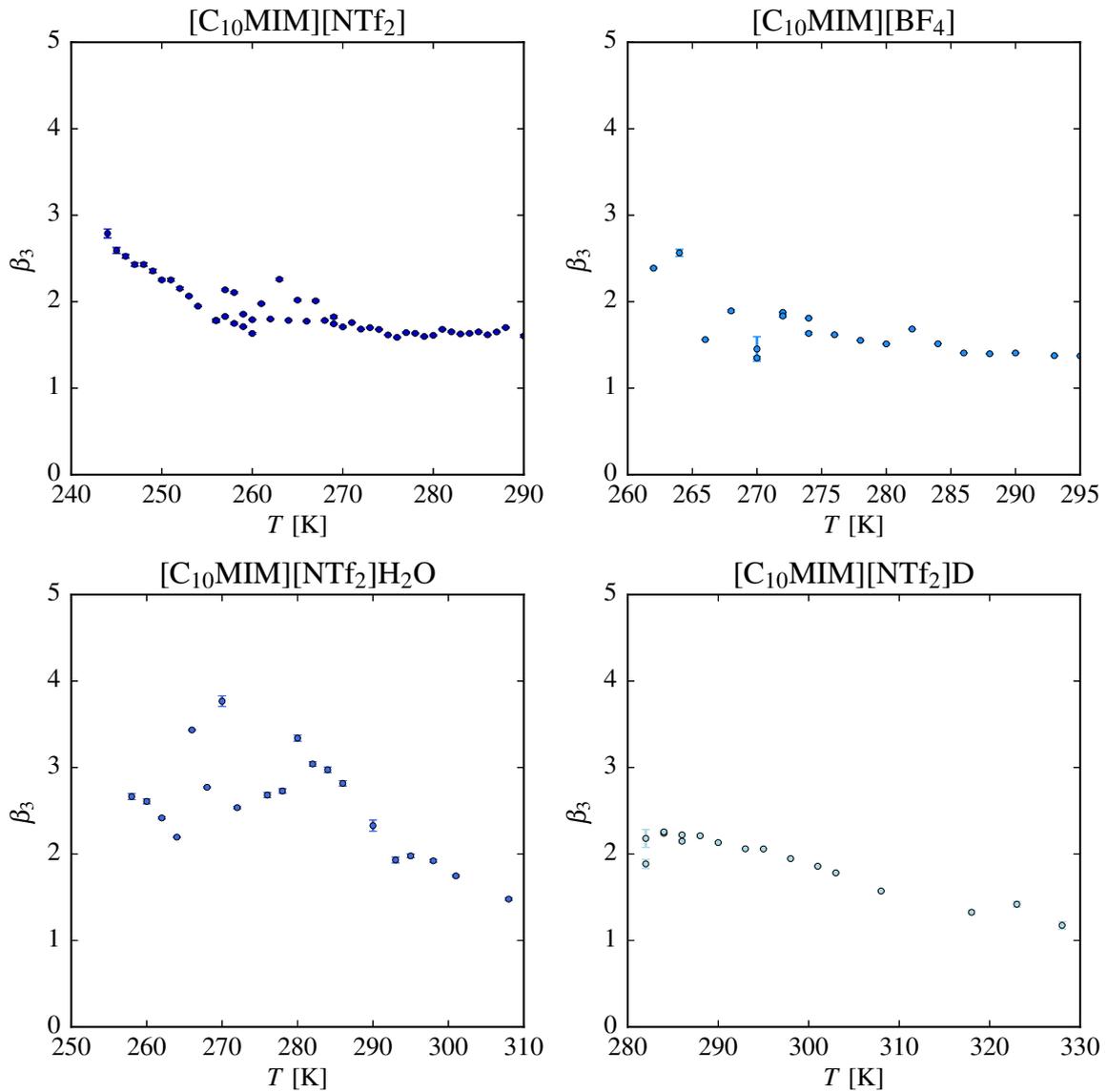


Abb. E.12 Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechselwirkungen auf den Asymmetrieparameter β_3 . Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch H/D-Austausch an der C_2 -Position des Imidazolium-Kations sowie durch eine Mischung von $[C_{10}MIM][NTf_2]$ mit Wasser ($x_{H_2O} = 0.363$) beeinflusst

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ausgewählte Beispiele für Ionische Flüssigkeiten	10
2.2	Radiale Paarverteilungsfunktion	13
2.3	Angell-Plot	14
2.4	Schematische Darstellung der Totalreflexion	16
3.1	Beschreibung von Relaxationsprozessen nach Debye, KWW und HN	19
3.2	Frequenzspektrum des dielektrischen Verlustfaktors	23
3.4	Relative tangentielle Verschiebung dx einer Ebene zum Abstand dz zu einer Referenzebene	26
3.5	Schematische Darstellung eines 2-Platten-Aufbaus	27
3.6	Schematische Darstellung eines Rheometers in Kegel-Platte-Geometrie	28
4.1	Aufbau der Tieftemperaturmesszelle mit Bemaßung in mm	32
5.5	Temperaturabhängige Viskosität der Systeme $[C_nMIM][NTf_2]$	39
5.6	Temperaturabhängige Viskosität der deuterierten Analoga	40
5.7	Temperaturabhängige Viskosität der ILs mit $[NTf_2]^-$ - bzw. $[BF_4]^-$ -Anion	41
5.8	Bestimmung der Vakuumkapazität C_0	43
5.9	Abkühlrate zwischen 2 Experimenten von 253 K auf 252 K im Verlauf gegen die Zeit t	44
5.10	Temperaturverlauf bei der Aufnahme dielektrischer Spektren	45
5.11	Dielektrisches Spektrum von Glycerin	46
5.12	Dielektrisches Spektrum von Propylencarbonat	47
5.13	Dielektrisches Spektrum von $[C_6MIM][NTf_2]$ bei $T = 245\text{ K} - 290\text{ K}$	48
5.14	Dielektrisches Spektrum von $[C_6MIM][NTf_2]$ für drei Messzyklen	50
5.15	Dielektrisches Spektrum von $[C_6MIM][NTf_2]$ und $[C_{12}MIM][NTf_2]$ bei 290 K	51
5.16	Relaxationszeiten τ_2 der $[C_nMIM][NTf_2]$ -Homologen	52
5.17	Relaxationszeiten τ_3 der $[C_nMIM][NTf_2]$ -Homologen	53
5.18	Temperaturabhängigkeit von τ_2 für $[C_nMIM][NTf_2]$ mit $n = 4, 8, 10$	54
5.19	Temperaturabhängigkeit von τ_3 für $[C_nMIM][NTf_2]$ mit $n = 4, 8, 10$	55
5.20	Temperaturabhängigkeit von τ_2 für $[C_6MIM][NTf_2]$ und $[C_{12}MIM][NTf_2]$	56
5.21	Temperaturabhängigkeit von τ_3 für $[C_6MIM][NTf_2]$ und $[C_{12}MIM][NTf_2]$	57
5.22	Temperaturabhängigkeit von τ_2 der $[C_8MIM]^+$ - und $[C_{10}MIM]^+$ -Kationen mit dem $[NTf_2]^-$ bzw. $[BF_4]^-$ -Anion	58
5.23	Relaxationszeit τ_2 nach H/D-Austausch am Imidazolium-Kation	60
5.24	Korrelation von τ_2 und τ_3 mit der Viskosität bei $T = 290\text{ K}$	62

5.25	Korrelation von τ_2 und τ_3 mit der Viskosität bei $T = 280$ K	62
A.1	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	74
A.2	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	75
A.3	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	75
A.4	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	76
A.5	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	76
A.6	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$	77
A.7	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$	77
A.8	Dielektrische Spektren von 2D,4D,5D- $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	78
A.9	Dielektrische Spektren von 2D- $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	78
A.10	Dielektrische Spektren von $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]\text{H}_2\text{O}$	79
B.1	Bestimmung der Aktivierungsenergie des τ_2 -Prozesses nach Arrhenius und VFT für $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	80
B.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie des τ_2 -Prozesses nach Arrhenius und VFT für $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	80
C.1	Einfluss des H/D-Austauschs auf die Temperaturabhängigkeit von τ_2	81
C.2	Einfluss des Anions, des H/D-Austauschs an der C_2 -Position des Imidazolium-Kations	82
D.1	Einfluss des Anions auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten τ_3 von $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ mit $n = 8, 10$. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Arrhenius-Gleichung an die Experimentellen Daten.	83
D.2	Einfluss des H/D-Austauschs auf die Temperaturabhängigkeit von τ_3	84
D.3	Temperaturabhängigkeit von τ_3 von ILs mit $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kation	85
E.1	Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_2 von ILs mit $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ - und $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ bzw. $[\text{BF}_4]^-$	86
E.2	Einfluss des H/D-Austauschs der Protonen auf die Temperaturabhängigkeit der spektralen Breite α_2	87
E.3	Spektrale Breiten α_2 bei ILs mit $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kation. Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechsellwirkungen	88
E.4	Temperaturabhängigkeit der spektralen Breiten α_3 von ILs mit $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ - und $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ bzw. $[\text{BF}_4]^-$	89
E.5	Einfluss des H/D-Austauschs der Protonen auf die Temperaturabhängigkeit der spektralen Breite α_3	90

E.6	Spektrale Breiten α_3 bei ILs mit $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kation. Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechselwirkungen	91
E.7	Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_2 von ILs mit $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ - und $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ bzw. $[\text{BF}_4]^-$	92
E.8	Einfluss des H/D-Austauschs der Protonen auf die Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_2	93
E.9	Einfluss des Anions sowie intermolekularer Wechselwirkungen auf den Asymmetrieparameter β_2 bei ILs mit $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kation	94
E.10	Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_3 von ILs mit $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ - und $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kationen sowie den Anionen $[\text{NTf}_2]^-$ bzw. $[\text{BF}_4]^-$	95
E.11	Einfluss des H/D-Austauschs der Protonen auf die Temperaturabhängigkeit des Asymmetrieparameters β_3	96
E.12	Asymmetrieparameter β_3 bei ILs mit $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ -Kation. Der Einfluss des Anions und intermolekularer Wechselwirkungen	97

Tabellenverzeichnis

1	Klassifizierung des rheologischen Verhaltens von Fluiden	28
2	Viskosität η der charakterisierten ILs	40
3	Glastemperaturen T_g und Aktivierungsenergien E_A nach VFT	42
4	Aus den Anpassungen der Arrhenius- bzw. VFT-Gleichung an die experimentellen Daten bestimmte Aktivierungsenergien E_A und Glastemperaturen T_g	63

Literatur

- [1] M. Ahmad and L. L. Hench, *Effect of taper geometries and launch angle on evanescent wave penetration depth in optical fibers*, Biosens. Bioelectron. **20** (2005), 1312–1319.
- [2] F. Alvarez, A. Alegria, and J. Colmenero, *Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami functions*, Phys. Rev. B **44** (1991), no. 14, 7306–7212.
- [3] C. A. Angell, *Formation of glasses from liquids and biopolymers*, Science **267** (1995), no. 5206, 1924–1935.
- [4] C. Beck, W. Härtl, and R. Hempelmann, *The glass transition of charged and hard sphere silica colloids*, J. Chem. Phys. **111** (1999), no. 17, 8209–8213.
- [5] M. Bee, *Quasielastic neutron scattering: principles and applications in solid state chemistry*, Adam Hilger, 1988.
- [6] L. Bergmann and C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 - Optik*, de Gruyter, 1993.
- [7] K. Beuth and O. Beuth, *Elementare Elektronik: Mit Grundlagen der Elektrotechnik*, Vogel Communications Group GmbH & Co. KG, 1997.
- [8] G. Biroli and J.-P. Bouchaud, *Diverging length scale and upper critical dimension in the mode-coupling theory of the glass transition*, Europhys. Lett. **67** (2004), 21–27.
- [9] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker, E. Rössler, and G. Hinze, *The spectral density in simple organic glass formers: Comparison of dielectric and spin-lattice relaxation*, J. Chem. Phys. **110** (1999), no. 24, 12011.
- [10] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, and C. A. M. Afonso, *Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids*, Chem. Eur. J. **8** (2002), 3671–3677.
- [11] T. Burankova, R. Hempelmann, A. Wildes, and J. P. Embs, *Collective ion diffusion and localized single particle dynamics in pyridinium-based ionic liquids*, J. Phys. Chem. B **118** (2014), 14452–14460.

- [12] G. Cordoba, R. Arroyo, J. L. G. Fierro, and M. Viniegra, *Study of xerogel-glass transition of CuO/SiO₂*, *J. Solid State Chem.* **123** (1996), 93–99.
- [13] S. P. Das, *Mode-coupling theory and the glass transition in supercooled liquids*, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004), 785–851.
- [14] D. W. Davidson and R. H. Cole, *Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol*, *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 1484–1490.
- [15] R. F. de Souza, J. C. Padilha, R. S. Gonçalves, and J. Dupont, *Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells*, *Electrochem. commun.* **5** (2003), 728–731.
- [16] J. Fahrenfort, *Attenuated total reflection - a new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds*, *Spectrochim. Acta* **17** (1961), 698–709.
- [17] A. Fernandez, J. S. Torrecilla, J. Garcia, and F. Rodriguez, *Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids*, *J. Chem. Eng. Data* **52** (2007), 1979–1983.
- [18] H. E. Fischer, A. C. Barnes, and P. S. Salmon, *Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses*, *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006), 233–299.
- [19] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, and J. F. Brennecke, *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*, *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004), 954–964.
- [20] G. S. Fulcher, *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1925), 339–355.
- [21] R. Giernoth and D. Bankmann, *Transition-metal free ring deuteration of imidazolium ionic liquid cations*, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006), 4293–4296.
- [22] J. Goodwin and R. Hughes, *Rheology for chemists: An introduction: Edition 2*, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [23] N. J. Harrick, *Surface chemistry from spectral analysis of totally internally reflected radiation*, *J. Phys. Chem.* **64** (1960), 1110–1114.
- [24] S. Havriliak and S. J. Havriliak, *Comparison of the havriliak-negami and stretched exponential functions*, *Polymer* **37** (1996), no. 18, 4107–4110.

- [25] Bo Jakobsen, Kristine Niss, and Niels Boye Olsen, *Dielectric and shear mechanical alpha and beta relaxations in seven glass-forming liquids*, J. Chem. Phys. **123** (2005), 234511.
- [26] G. Jarosz, M. Mierzwa, J. Ziolo, and M. Paluch, *Glass transition dynamics of room-temperature ionic liquid 1-methyl-3-trimethylsilylmethylimidazolium tetrafluoroborate*, J. Phys. Chem. B **115** (2011), 12709–12716.
- [27] M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, and O. Yamamuro, *Heterogeneous slow dynamics of imidazolium-based ionic liquids studied by neutron spin echo*, J. Phys. Chem. B **117** (2013), 2773–2781.
- [28] F. Kremer and A. Schönhal's (eds.), *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, 2003.
- [29] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, and E. Rössler, *The dielectric response of simple organic glass formers*, J. Mol. Struct. **479** (1999), 201–218.
- [30] R. G. Larson, *Structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, 1999.
- [31] A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, *Ionic liquids as electrolytes for li-ion batteries - an overview of electrochemical studies*, J. Power Sources **194** (2009), 601–609.
- [32] D. R. Lide, *Crc handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 2005.
- [33] Y. Liu, B. Wang, Y. Dong, X. Zhao, and J. Yin, *Distinctly different electroresponsive electrorheological effect in low-molecular-weight and polymerized ionic liquids: Rheological and dielectric relaxation studies*, J. Phys. Chem. B **122** (2018), 12184–12193.
- [34] P Lunkenheimer and A. Loidl, *Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: α -relaxation and excess wing*, Chem. Phys. **284** (2002), 205–219.
- [35] P Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl, *Glassy dynamics*, Contemp. Phys. **41** (2000), no. 1, 15–36.
- [36] A. Madsen, A. Fluerasu, and B. Ruta, *Structural dynamics of materials probed by x-ray photon correlation spectroscopy*, Springer, 2016.
- [37] Yizhak Marcus, *Ionic liquid properties. from molten salts to rtils*, Springer Verlag, 2016.
- [38] N. A. Mauro, M. Blodgett, M. L. Johnson, A. J. Vogt, and K. F. Kelton, *A structural signature of liquid fragility*, Nature **5** (2014), 4316.

- [39] L. Mertz, *Auxiliary computation for fourier spectrometry*, *Infrared Phys.* **7** (1966), 17–23.
- [40] D. Meschede, *Gerthsen physik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [41] W. H. Meyer, *Polymer electrolytes for lithium-ion batteries*, *Adv. Mater.* **10** (1998), no. 6, 439–448.
- [42] F. Mezei, W. Knaak, and B. Farago, *Neutron spin echo study of dynamic correlations near liquid-glass transition*, *Phys. Scr.* **T19** (1987), 363–368.
- [43] F. M. Mirabella, *Internal reflection spectroscopy review and supplement*, Harrick Scientific Corp, 1985.
- [44] H. Nakamoto and M. Watanabe, *Bronstes acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes*, *Chem. Commun.* (2007), 2539–2541.
- [45] F. Nemoto, M. Kofu, and O. Yamamuro, *Thermal and structural studies of imidazolium-based ionic liquids with and without liquid-crystalline phases: The origin of nanostructure*, *J.Phys. Chem. B* **119** (2015), 5028–5034.
- [46] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*, *Thermochim. Acta* **357-358** (2000), 97–102.
- [47] H. Ohno, *Functional design of ionic liquid*, *B. Chem. Soc. Jpn.* **79** (2006), 1665–1680.
- [48] K. B. Oldham, *A gouy-chapman-stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface*, *J.Electroanal. Chem.* **613** (2008), 131–138.
- [49] C. Passow, B. Fischer, M. Sprung, M. Köckerling, and J. Wagner, *Direction-dependent freezing of diamagnetic colloidal tracers suspended in paramagnetic ionic liquids*, *Langmuir* **30** (2014), 7283–7288.
- [50] C. Passow, B. ten Hagen, H. Löwen, and J. Wagner, *Depolarized light scattering from prolate anisotropic particles: The influence of the particle shape on the field autocorrelation function*, *J. Chem. Phys.* **143** (2015), 044903.
- [51] A. Patkowski, M. Paluch, and J. Gapinski, *Relationship between T_0 , T_g and their pressure dependence for supercooled liquids*, *J. Non-Cryst. Solids* **330** (2003), 259–263.
- [52] B. C. Ranu and S. Banerjee, *Ionic liquid as catalyst and reaction medium. the dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmim]oh, in michael addition of active methyle-*

- ne compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles*, *Org. Lett.* **7** (2005), no. 14, 3049–3052.
- [53] V. P. Sachanyuk, G. P. Gorgut, V. V. Atuchin, I. D. Olekseyuk, and O. V. Parasyuk, *The Ag_2S – In_2S_3 – $Si(Ge)S_2$ systems and crystal structure of quaternary sulfides $Ag_2In_2Si(Ge)S_6$* , *J. Alloy. Compd.* **452** (2008), 348–358.
- [54] T. Sentjabrskaja, P. Chaudhuri, M. Hermes, W. C. K. Poon, J. Horbach, S. U. Egelhaaf, and M. Laurati, *Creep and flow of glasses: strain response linked to the spatial distribution of dynamical heterogeneities*, *Sci. Rep.-UK* **5** (2015), 11884.
- [55] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *Dissolution of cellulose with ionic liquids*, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002), 4974–4975.
- [56] H. Tanaka, J. Meunier, and D. Bonn, *Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels*, *Phys. Rev. E* **69** (2004), 031404.
- [57] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. Canongia Lopes, and L. P. N. Rebelo, *Viscosity of (C2-C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range*, *Fluid Phase Equilib.* **301** (2011), 22–32.
- [58] H. Tokuda, S. Tsuzuki, Md. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *How ionic are room-temperature ionic liquids? an indicator of the physicochemical properties*, *J. Phys. Chem.* **110** (2006), 19593–19600.
- [59] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez, and H. Grimm, *Relaxation processes in room temperature ionic liquids: The case of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*, *J. Phys. Chem.* **109** (2005), 22061–22066.
- [60] F. van Rantwijk, R. M. Lau, and R. A. Sheldon, *Biocatalytic transformations in ionic liquids*, *Trends Biotechnol.* **21** (2003), no. 3, 131–138.
- [61] J. Verwohlt, M. Reiser, L. Randolph, A. Matic, L. A. Medina, A. Madsen, M. Sprung, A. Zozulya, and C. Gutt, *Low dose x-ray speckle visibility spectroscopy reveals nanoscale dynamics in radiation sensitive ionic liquids*, *Phys. Rev. Lett.* **120** (2018), 168001.
- [62] J. S. Wilkes, *Properties of ionic liquid solvents for catalysis*, *J. Mol. Catal. A* **214** (2004), 11–17.

- [63] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, *Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities*, J. Phys.Chem. A **107** (2003), 6170–6178.
- [64] O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, *Hierarchical structure and dynamics of an ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium chloride*, J. Chem. Phys. **135** (2011), 054508.
- [65] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, and E. Min, *Ionic liquids: applications in catalysis*, Catal. Today **74** (2002), 157–189.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zuallererst bei Prof. Dr. Joachim Wagner bedanken, der mich schon 2013 zu meiner Bachelorarbeit in seinen Arbeitskreis aufgenommen hat. Unter seiner Betreuung konnte ich an vielen verschiedenen Themen der physikalischen Chemie, von Polymersynthese und dynamischer Lichtstreuung, über rheologische Experimente bis hin zur Synthese und Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln und zuletzt der dielektrischen Spektroskopie arbeiten und immer mehr dazu lernen.

Besonderen Dank schulde ich Peter Kumm und Martin Riedel aus der mechanischen Werkstatt, ohne sie wäre die Konstruktion der Messzelle und der Zusammenbau der einzelnen Geräte nicht möglich gewesen.

Bedanken möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis von Prof. Wagner und auch der gesamten physikalischen Chemie für das gute Arbeitsklima, hervorheben möchte ich Annemarie Nack, Falko Ziegert und Christopher Passow, die mich von Anfang an herzlich und mit Rat und Tat bei allen Aufgaben unterstützt haben, ebenso wie bei Philipp Marienhagen für alle Tipps bei Programmier- und Plotschwierigkeiten.

Sabine Kindermann und Margitta Pries danke ich für die unkomplizierte Art und Weise, sich administrativen Aufgaben zu stellen und diese zu bewältigen und die vielen Pausengespräche und Aufmunterungen, dass schon alles gut wird.

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden, die mich während meines Studiums begleitet, unterstützt und ausgehalten haben.

Erklärung der Urheberschaft

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde. Es wurden keine anderen Quellen außer den von mir angegebenen verwendet und inhaltlich und wörtlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Rostock, den 20.03.2019

Kira Arndt