

4. Experimentelle Realisierung

4.1. Präparation

4.1.1. Kolloidsynthese

Kolloidale TiO_2 -Nanopartikel wurden gemäß einer Vorschrift von KORMANN et al. [100] hergestellt. In einem typischen Verfahren wurden 3.5 ml Titantetrachlorid (TiCl_4 , pro analysis¹, MERCK-SCHUCHARDT) auf -20°C vorgekühlt, langsam zu 900 ml kräftig gerührtem deionisierten Wasser bei 1°C gegeben und weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Diese bereits kolloidalen TiO_2 -Suspensionen zeigten aufgrund hoher Konzentration und Ionenstärke selbst bei 5°C nach einigen Stunden sichtbaren Niederschlag von weißem TiO_2 . Daher wurden diese Reaktionslösungen unter Verwendung von $4\text{ dm}^3 \dots 6\text{ dm}^3$ deionisierten Wassers 2h...3h bei $20^\circ\text{C} \dots 25^\circ\text{C}$ dialysiert, um den pH-Wert von 1.7 auf 2.3 zu ändern. Nach Entzug des Lösungsmittels (Wasser) bei 30°C im Rotationsverdampfer wurde ein gelblich-weißes Kristallpulver erhalten. Das Pulver wurde freundlicherweise von D. BAHNEMANN, Universität Hannover, zur Verfügung gestellt.

Dieses Pulver ließ sich auch nach mehr als fünf Jahren in wäßrigen Lösungen zu Suspensionen von 2.4 nm großen Kolloiden auflösen, wie mittels TEM festgestellt wurde (s. [100] und 5.1.6). Solche Suspensionen erwiesen sich unter Lichtausschluß und bei 7°C über mehrere Monate als stabil, zeigten danach aber selbst bei elektrostatischer Stabilisierung bei $\text{pH} = 1$ unvorhersagbares Koagulationsverhalten.

4.1.2. Probenvorbereitung

Suspensionen von 1 g dm^{-3} wurden durch Aufschütteln von 100 mg Kolloidpulver in 100 ml mit wahlweise HClO_4 , HCl oder HBr angesäuerter wäßriger Lösung von $\text{pH} = 1$ hergestellt. Nach zwölfstündiger Wartezeit war der Auflösungsprozess rückstandsfrei beendet, der pH-Wert betrug unverändert 1 und die Spektren der Suspensionen zeigten in einem Wellenlängenbereich von 700 nm...480 nm keine Lichtstreuung mehr. Die Suspensionen waren während der Dauer der LIOAC-Messungen (mehrere Wochen) unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur stabil. Die Beladung war mit 1 g dm^{-3} so gewählt worden, daß die Suspensionen bezüglich ihrer Extinktion bei 355 nm, $E_{355}^\lambda \approx 0.28$, in einer 10 mm-Küvette als optisch dünn gelten und bei den eingestrahnten Laserenergien von ca. $90\text{ }\mu\text{J}$ lediglich ein Elektron-Loch-Paar pro 2.4 nm Partikel erzeugt wurde.

¹Eine Vorreinigung dieses kommerziellen Produkts durch Vakuum-Destillation war nicht erforderlich. Kolloide aus vorgereinigtem TiCl_4 [100] und aus nicht vorgereinigtem Material, das seit 1997 [14] verwendet wird, hatten dieselben physikalisch-photochemischen Eigenschaften [8].

Da bei LIOAC-Untersuchungen die Referenzlösung die gleichen thermoelastischen Eigenschaften aufweisen muß wie die Probenlösung, wurde $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in wäßriger HClO_4 ($\text{pH} = 1$) aufgelöst, bis $E_{355}^\lambda \approx 0.28$ betrug. Damit wurde sichergestellt, daß von Probensuspension und Referenzlösung bei gleicher eingestrahelter Laserpulsenergie auch vergleichbare Energiemengen absorbiert wurden. Die konstante Konzentration an H^+ -Ionen ($\text{pH} = 1$) garantiert gleiche thermoelastische Koeffizienten, da sie aufgrund starker Solvatisierung bestimmend sind für die Wasserstruktur. Es war dadurch nicht nötig, der Referenzlösung Halogenide zuzugeben, da sich in Voruntersuchungen gezeigt hatte, daß Halogenide lichtinduziert mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reagieren. Zudem war die Ionenstärke aller Lösungen gleich, da auf Salzzusätze verzichtet wurde, um die Vielfalt der an den Photoreaktionen unbeteiligten Ionen gering zu halten. Eine Diskussion dieses Vorgehens zur Einstellung gleicher thermoelastischer Parameter findet sich in Abschn. 3.3.2.

Zur Ermittlung der thermoelastischen Koeffizienten wurden außerdem wäßrige Lösungen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Extinktionen von 0.28 bei 355 nm hergestellt.

4.2. Aufbau der Apparatur

Abb. 4.1 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus einschließlich einer Meßkurve für die Referenzsubstanz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Die Untersuchungssubstanzen befanden sich in einer Quarzküvette mit Seitenlängen von je 10 mm. Diese Küvette (101-QS) wird von der Firma HELLEMA ursprünglich für Fluoreszenz-Anwendungen vertrieben. Sie bietet im Gegensatz zu Standard-Küvetten für spektroskopische Anwendungen den Vorteil von vier optisch hochwertigen Fenstern, deren Homogenität auch Streuungsfreiheit bei der Durchleitung von Schallwellen garantiert. Die Küvette wurde in eine mit Kühlkörpern versehene Halterung eingebaut (Abb. 4.2). Die Kühlkörper waren an einen Thermostaten (ULTRATEMP 2000, F30, JULABO) angeschlossen und konnten wahlweise auch für Messungen über der Raumtemperatur erwärmt werden. Es wurden Temperaturen im Bereich von $12^\circ\text{C} \dots 27^\circ\text{C}$ zwecks Veränderung des thermoelastischen Koeffizienten $C_p\rho/\beta$ eingestellt, um die Werte von α gemäß Gl. 3.26 ermitteln zu können. Die Temperaturäquilibrierung im Photolysebereich der Untersuchungslösungen/-suspensionen wurde mit Hilfe eines Laborthermometers vor Versuchsbeginn überprüft.

Als Lichtquelle mit definierten Eigenschaften diente ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser (501-D.NS 710, B.M.INDUSTRIES). Der Laserpuls (Wellenlänge $\lambda_{\text{ph}} = 355 \text{ nm}$; entsprechende molare Anregungsenergie der Photonen $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$) hat eine Pulsdauer von 6 ns mit GAUSS-förmigem Zeitprofil. Seine Intensität konnte durch Glasfilter variiert werden, die in einer Halterung vor dem Strahlteiler im Strahlengang je nach Anforderung ausgetauscht wurden. Der ca. 7 mm breite Laserstrahl passierte eine Lochblende des Durchmessers 0.6 mm, was zu einem wohl-definierten zylinderförmigen Anregungsvolumen in den Untersuchungslösungen bzw. -suspensionen führte. Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich der Laserstrahl geradlinig hinter der Blende ausbreitet, was wegen zwangsläufig nach einer Blende auftretender FRAUNHOFER-Beugung nicht exakt gegeben ist. Die Aufweitung und der Intensitätsverlauf des Strahls können mit der AIRY-Gl. beschrieben werden [2] und die zugehörige Energie mit einer von RAYLEIGH angegebenen Gl. [143]. Folgen wir den exemplarischen Berechnungen von BORN und WOLF [27], dann befinden sich bei den gegebenen apparativen Parametern ($\lambda_{\text{ph}} = 355 \text{ nm}$, Durchmesser der Lochblende: 0.6 mm und Abstand Lochblende-Küvette: 11 cm) $\approx 99\%$ der durch die

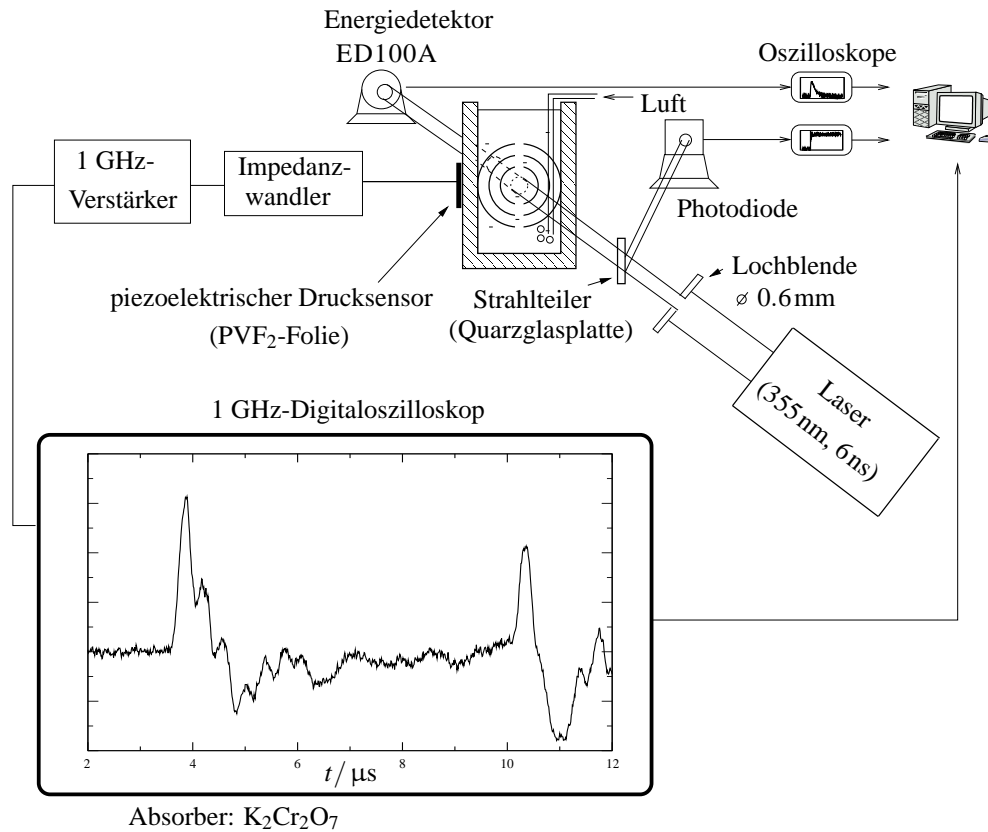


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Erläuterungen siehe Text.

Lochblende tretenden Photonen (bzw. Laserpulsenergie) am Ort der Küvette innerhalb eines Zylinders von 0.6 mm Durchmesser. Tatsächlich demonstrierte BORN mit Hilfe der FRESNELSchen Überlegungen zum HUYGENSSchen Prinzip der Lichtausbreitung in [26] anschaulich, daß eine Blende mit dem Durchmesser des 1000-fachen der Lichtwellenlänge die geradlinige Lichtausbreitung nur unwesentlich beeinflußt. D. h., in der aufgebauten Apparatur kann der Durchmesser der Lochblende gleichgesetzt werden dem des Anregungsvolumens. Weiterhin wurde in Kap. 3.2 gezeigt, daß der Durchmesser des zylinderförmigen Anregungsvolumens über die akustische Transitzeit τ_{ak} die zeitliche Auflösung der Apparatur begrenzt. Je kleiner dieser Durchmesser ist, umso höher ist die zeitliche Auflösung der Apparatur, da sich (im Falle ihres Auftretens) verschiedene Beiträge mit kürzerer Lebenszeit zum gesamten Schallsignal nachweisen lassen. Andererseits geht mit der Verwendung einer Lochblende aber auch ein Teil der vom Laser verfügbaren Anregungsenergie verloren. Auf der Grundlage einer durchschnittlichen Intensität des verwendeten Lasers von 5.8 MW cm^{-2} und einer Extinktion der Suspensionen von 0.28 sowie den Forderungen von maximal einem absorbierten Photon pro Partikel und bester Zeitauflösung wurde eine Lochblende mit einem Durchmesser $d_{\text{LB}} = 0.6 \text{ mm}$ in die Apparatur eingebaut. Die Zeitauflösung der Apparatur betrug mit einer in den wäßrigen Lösungen und Suspensionen an-

zunehmenden Schallgeschwindigkeit von $v_{\text{ak}} \approx 1500 \text{ m s}^{-1}$ [154] gemäß Gl. 3.4 $\tau_{\text{ak}} \approx 200 \text{ ns}$.

Die innerhalb dieses zylinderförmigen Photolysevolumens induzierten Volumenänderungen pflanzen sich durch das Lösungsmittel hindurch als Schallwelle fort und wurden durch eine an die Seite der Küvette angepreßte piezoelektrische Folie (Polyvinylidendifluorid, PVF₂, Dicke: 28 μm , beidseitige Silberbeschichtung, AMP INCORPORATED) in ein elektrisches Signal umgewandelt. PVF₂-Folie ist ein breitband-piezoelektrischer Detektor für Schallwellen, der sich bei LIOAC-Anwendungen bereits bewährt hat [83, 126]. Die Folie war auf der Küvette-seite zur Abschirmung und Erdung mit Haushaltsaluminiumfolie kontaktiert. Zur Vermeidung von Luftblasen wurde die akustische Ankopplung mit Hilfe eines zähflüssigen Polysulfids verbessert. Das elektrische Signal des von der PVF₂-Folie gewandelten Druckpulses wurde über einen Impedanzwandler (ROHR, BRASLAVSKY, SCHWARTZE, s. Anhang 9.3, S. 157) und einen 1 GHz-Verstärker (JANATA [94]) auf ein Oszilloskop der Firma LECROY (1 GHz sampling rate) geleitet. Sowohl der Impedanzwandler als auch der Verstärker waren frei von Integrierten Schaltkreisen aufgebaut. Das ermöglichte die Aufnahme so rauscharmer Signale, daß erstmals Einzelpuls-Auswertung angewandt werden konnte. Die elektronische Zeitauflösung der Apparatur wurde durch die Bandbreite des Impedanzwandlers von ca. 30 MHz auf ca. 30 ns begrenzt.

Die Anordnung LIOAC-Küvette/PVF₂-Folie/Kühlkörper wurde auf einen senkrecht zum Laserstrahl beweglichen Schlitten montiert. Eine Mikrometerschraube ermöglichte eine definierte seitliche Verschiebbarkeit, wodurch sich der Abstand Photolysevolumen-Detektor variieren und damit die Schallgeschwindigkeit in den Untersuchungslösungen/-suspensionen über die Ankunftszeit des Signals am Detektor nach Laserpulsanregung ermitteln ließ. Die gesamte Apparatur war schwingungsgedämpft gelagert.

In Abb. 4.1 ist das Beispiel des Signals der kalorimetrischen Referenzsubstanz K₂Cr₂O₇ gezeigt. Um das Signal quantitativ auswerten zu können, muß es auf die absorbierte Laserenergie bezogen werden. Sie wurde berechnet aus der eingestrahlten Laserenergie, der Extinktion der Lösungen und der transmittierten Laserenergie. Die transmittierte Laserenergie wurde mit einem Joulemeter (ED100A, GENTEC) ermittelt. Aus dem Laserpuls wurde nach der Lochblende über eine in den Strahlengang eingesetzte Quarzglasscheibe ein kleiner Teil der eingestrahlten Laserenergie auf eine Photodiode gelenkt. Zur Berechnung der eingestrahlten Laserenergie war die Photodiode mit Hilfe des ED100A geeicht worden. Insgesamt war auf diese Weise eine redundante, aber sichere Bestimmung der von den Untersuchungssubstanzen absorbierten Photonenenergie möglich, die im Bereich 50 μJ ... 60 μJ lag.

4.3. UV/Vis-Spektren

Alle Spektren dieser Arbeit wurden mit dem UV/Vis/NIR-Spektrometer „LAMBDA 9“ der Firma PERKIN ELMER unter Verwendung des UVWINLAB-Softwarepaketes zur elektronischen Datenverarbeitung aufgenommen. Anschlüsse zur Proben temperierung und für Messungen unter Schutzgasatmosphäre waren vorhanden. Der Detektor befand sich in einer mit BaSO₄ beschichteten Integrationskugel, um von den Proben ausgehendes Streulicht erfassen zu können. Die Küvetten (Schichtdicke von $l = 1 \text{ cm}$) konnten in Abständen von 0 cm ... 20 cm zur Detektoreinheit positioniert werden. Auf diese Weise ist Streuung sicher nachweisbar. Da sich mit zunehmendem Abstand der Öffnungswinkel zur Detektoreinheit verkleinert, würde sich im Fal-

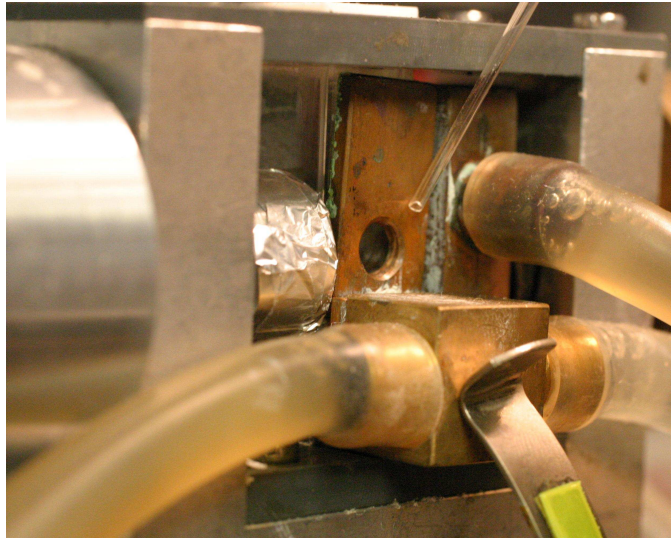


Abbildung 4.2.: Küvettenhalterung. Die Küvette war mit Kühlkörpern thermostatierbar und gegen störende Lichteinflüsse abgeschirmt. Über Pipetten wurde gegen Licht-Ein- und Austrittsfenster getrocknete Luft zur Beschlagsvermeidung bei tieferen Temperaturen geblasen. Auf der linken Seite ist ein mit Aluminiumfolie umwickelter Ring zu erkennen, unter dem sich die akustische Ankopplung (PVF₂-Folie) verbarg.

le des Auftretens von Streuung mit größer werdendem Abstand die am Detektor gemessene Lichtintensität verringern. Umgekehrt sollte bei fehlender Streuung in der Probe die am Detektor gemessene Lichtintensität unabhängig vom Abstand der Küvette zur Detektoreinheit sein.

4.4. Methodik

4.4.1. Signalaufnahme

Die in der Literatur bisher veröffentlichte Vorgehensweise bei der Durchführung von LIOAC-Untersuchungen beinhaltet die Aufnahme aller Schallpulse sowie ihre Mittelung über eine größere Anzahl von Laserpulsen (oft 100...200) und die davon getrennte Mittelwertbildung der während dieser Laserpulse absorbierten Photonenenergie. Die Bestimmung der Quantenausbeute z. B. nach Gl. 3.26 erfolgte dann mit Hilfe der Mittelwerte $\bar{S}/\bar{n}_{\text{abs}}$ [168]. Der Vorteil besteht in einer prinzipiell schnelleren Durchführbarkeit der Messungen; es können sich jedoch Reaktionsprodukte in der Photolysezone anreichern, Edukte darin verarmen und/oder die Temperatur in der Photolysezone steigen, falls die Wärmeableitung langsamer ist als die Repetitionsrate der Messungen. Der hauptsächliche Nachteil der Methode der getrennten Mittelung von Schallsignalen und absorbierter Energie liegt aber im Verschenken der Information über die zu einem einzelnen Schallsignal gehörige absorbierte Energie, die, wie wir in Kap. 5.1.2 noch sehen werden, vorteilhaft zur Ermittlung von Enthalpiebeiträgen herangezogen werden kann. In dieser

Arbeit erfolgte daher die Speicherung jedes Schallsignals mit zugehörigen Signalkurven der Energiedetektoren. Während der für die Speicherung der Daten benötigten Zeit (ca. 22 s) wurde Luft durch die Lösungen geleitet, um Sauerstoffverarmung zu vermeiden, denn UV-beleuchtetes TiO_2 kann im Prinzip zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs aus der Umgebung genutzt werden (bis $<0.02\%$ O_2 -Konzentration bei Anwesenheit effektiver Lochfänger [200]). Durch den gleichzeitig einsetzenden Umrühreffekt wird außerdem die Anreicherung von Photoreaktionsprodukten in der Photolysezone verhindert und noch nicht beleuchtetes TiO_2 in diese Zone transportiert. Abb. 4.3 veranschaulicht die einzelnen Schritte bei der Meßdurchführung.

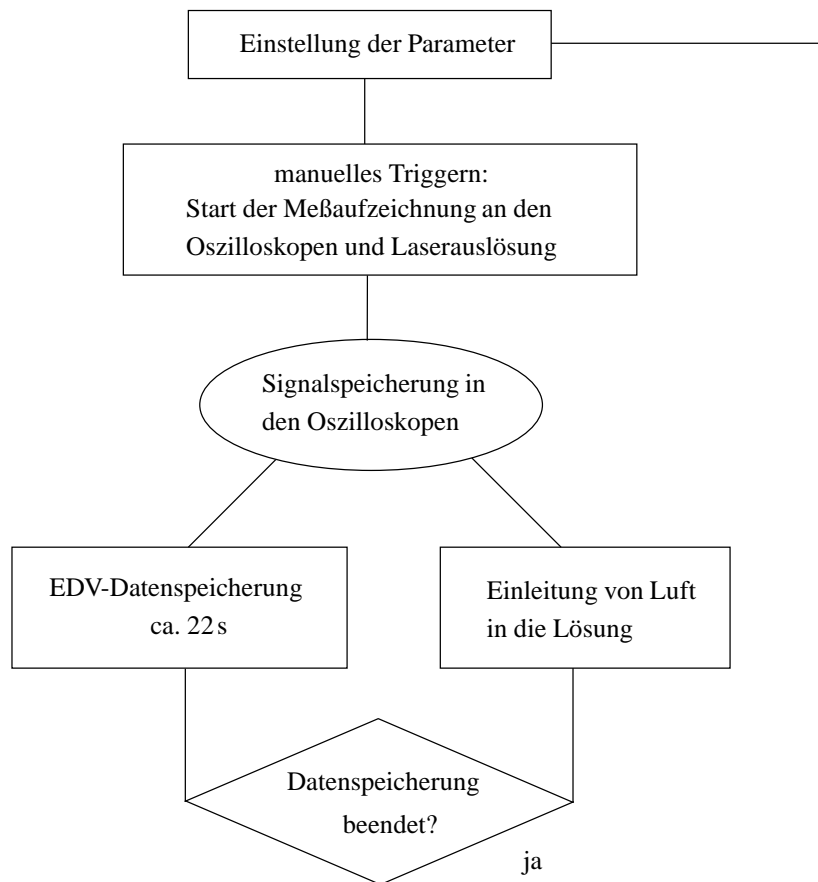


Abbildung 4.3.: Vorgehensweise bei der Meßdatenerfassung. Die Einstellung der Parameter beinhaltet als wesentlichsten Punkt die Temperaturäquilibrierung der Untersuchungslösung/-suspension, zusätzlich auch Anpassung der Meßempfindlichkeit der Detektionsgeräte. Die Signalspeicherung umfaßte Aufnahmen des zeitlichen Verlaufs des Schallpulses und der Antwortfunktion der Energiedetektoren zur Bestimmung der absorbierten Energie. Novum dieser Vorgehensweise ist die Erfassung einzelner Schallpulse mit zugehöriger absorbierten Photonenenergie und bewußte Wiederherstellung der Anfangsbedingungen.

4.4.2. Signalanalyse

Die getrennte Erfassung der durch die Untersuchungslösungen/-suspensionen transmittierten und der vom Strahlteiler reflektierten Laserpulsenergien einerseits sowie des Schallsignals andererseits erforderte auch eine separate Auswertung. In Abb. 4.4 sind typische Meßkurven der Energiedetektoren schematisch dargestellt. Der Abstand der Grundlinie zum Signalmaximum wurde zur Ermittlung der jeweils erfaßten Energie (E_t in Transmissionsrichtung bzw. E_r in Reflexionsrichtung) herangezogen. Gemäß den Angaben der Firma GENTEC betrug die Empfindlichkeit des ED100A (Energiedetektor in Transmissionsrichtung) 108.2 VJ^{-1} (Spannungsausgabe des pyroelektrischen Elements pro Laserpulsenergie). Mit diesem Wert konnte die Spannungsangabe des Oszilloskops, welches den ED100A auslas, direkt in die transmittierte Laserenergie E_t umgerechnet werden. Bei Befüllung der LIOAC-Zelle mit Wasser wurde damit außerdem die Photodiode (Energiedetektor in Reflexionsrichtung zur Ermittlung von E_r) geeicht und der Strahlteilerfaktor

$$f_{\text{BS}} = \frac{E_{t,\text{H}_2\text{O}}}{E_{r,\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.1)$$

ermittelt (f_{BS} : Strahlteilerfaktor, $E_{t,\text{H}_2\text{O}}$: durch eine mit Wasser gefüllte Zelle transmittierte Laserpulsenergie, $E_{r,\text{H}_2\text{O}}$: vom Strahlteiler unter dieser Bedingung reflektierte Laserpulsenergie). Mit Hilfe von f_{BS} und der in einem UV/Vis-Spektrometer extern ermittelten Extinktion E_{355}^λ der Untersuchungslösungen/-suspensionen konnte daraufhin die von ihnen absorbierte Photonenenergie auf drei unterschiedlichen Wegen berechnet werden:

$$\begin{aligned} n_{\text{abs}}^{(1)} E_a &= f_{\text{BS}} E_r - E_t \\ n_{\text{abs}}^{(2)} E_a &= E_t \left(10^{E_{355}^\lambda} - 1 \right) \\ n_{\text{abs}}^{(3)} E_a &= f_{\text{BS}} E_r \left(1 - 10^{-E_{355}^\lambda} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

In weitergehenden Berechnungen, z. B. gemäß Gl. 3.25, ging dann als absorbierte Laserpulsenergie $n_{\text{abs}} E_a$ der Mittelwert der drei Werte von Gl. 4.2 ein.

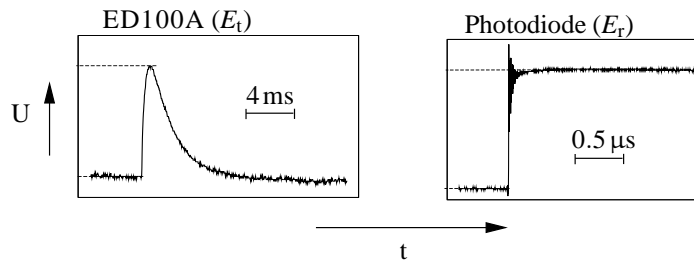


Abbildung 4.4.: Schema typischer E_t - und E_r -Meßkurven der Energiedetektoren. Als Bezugspunkt diente in beiden Fällen ein Mittelwert der Grundlinie vor dem Trigger. Zur Bestimmung von E_t wurde das absolute Maximum (einzelner Punkt) der Kurve des ED100A herangezogen, zur Bestimmung von E_r dagegen der Mittelwert eines über $0.5 \mu\text{s}$ nahezu unveränderten Kurvenbereichs.

Die Schallsignale wurden dagegen zunächst um den Offset korrigiert (Abzug des Mittelwertes der Grundlinie). Anschließend wurden sowohl das Signal der Referenzlösung als auch das der Probensuspension auf das Maximum des Signals der Referenzlösung normiert und dann durch die jeweils zugehörige $n_{\text{abs}}E_a$ dividiert. Diese Normierungsarbeit erbrachten selbstgeschriebene Programme (in C++ und Pascal), die außerdem die Umwandlung der so normierten Schallsignale in ein von SOUNDANALYSIS lesbares Dateiformat erledigten.

Die Analyse erfolgte dann gemäß dem Ablaufdiagramm in Abb. 3.3. Man erhält Informationen über Γ_i und τ_i sowie zur Güte des Fits via einer Simulationsfunktion, MSR und Autokorrelation (Abb. 4.5). Typische MSR-Werte lagen bei $5 \cdot 10^{-4}$, typische Residuen bei $< \pm 5\%$. Die Autokorrelation ist eine Funktion, die bei wohlverlaufendem Fit den Wert eins für $t = 0$ (erster Zeitwert der Schallsignale) annimmt, dann rasch auf Null abfällt, um dort für alle anderen Zeitwerte der Schallsignale im Rahmen des Untergrundrauschens zu verharren. Für Einzelheiten sei auf die Programmbeschreibung² und [168] verwiesen.

Auf diese Weise wurden Γ_i für verschiedene Temperaturen im Bereich $12^\circ\text{C} \dots 27^\circ\text{C}$ ermittelt. Im Falle der Kaliumdichromatlösungen (Referenz: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Probe: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_4 , $\text{pH} = 1$) dienten die so ermittelten Γ_i zur Berechnung der thermoelastischen Koeffizienten der Lösungen bei $\text{pH} = 1$ via Gl. 3.22. Im Falle der TiO_2 -Suspensionen ($\text{pH} = 1$, Referenz: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_4 , $\text{pH} = 1$) wurden die verschiedenen Γ_i anschließend über den temperaturabhängigen thermoelastischen Koeffizienten $C_p\rho/\beta$ graphisch dargestellt und eine Geradengl. gemäß 3.26 angepaßt, um durch Extrapolation auf $C_p\rho/\beta = 0$ den Wert für α bestimmen zu können. α wiederum sollte mit Hilfe der Gln. 3.24 bzw. 3.27 zur Berechnung der Photoreaktionsquantenausbeuten dienen. Da jedoch unerwartete Resultate gefunden wurden, setzte die Auswertung bei der systemspezifischen Formulierung des Energieerhaltungssatzes gemäß Gl. 3.23 an (s. Kap. 3.3.3f.).

²QUANTUM NORTHWEST INC., 1995, PO Box 30430, Spokane, WA 99223-3007

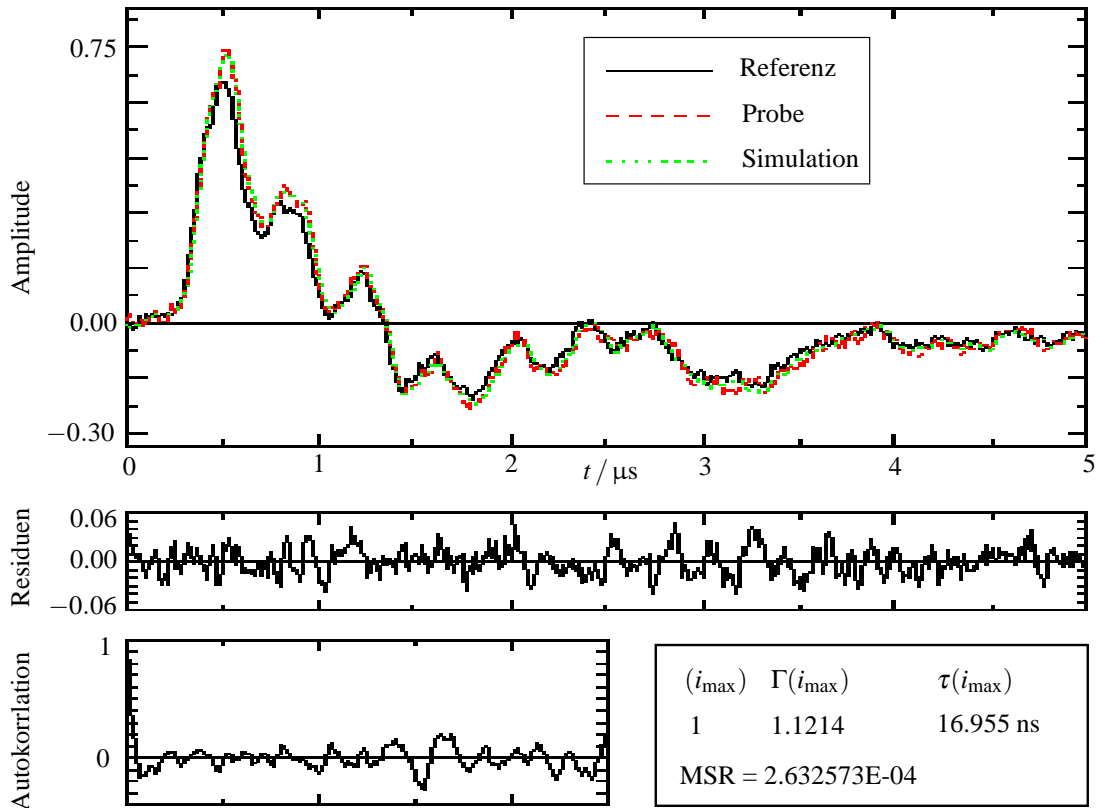


Abbildung 4.5.: Ausgabe des Programms SOUNDANALYSIS, Ver. 1.12. Referenz: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser, Probe: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in wäßriger HClO_4 , $\text{pH} = 1$, jeweils 26°C . Durch das in Abb. 3.3 beschriebene Vorgehen simuliert das Programm eine Kurve (grün), die sich möglichst dicht an die Schallsignalkurve der Probe (rot) anschmiegen soll. Die prozentuale Abweichung beider voneinander gibt die Darstellung der Residuen wieder. Die Autokorrelationsfunktion verläuft wie gefordert (s. Text). i_{\max} ist die im Zeitfenster der LIOAC-Apparatur erfaßte Anzahl unterschiedlicher Relaxationsprozesse.