

Allgemeine Grundlagen zu den Versuchen

Molrefraktion, Dipolmoment

In diesem Versuch wird die Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit Materie *abseits der Resonanz-Frequenzen* behandelt. (Mit Resonanzen befassen sich die Versuche IR-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie.) Zentral sind die Polarisierung, die Refraktion, die elektronische, atomare und Orientierungs-Polarisierbarkeit, die Dielektrizitätskonstante¹ und der Brechungsindex. Im ersten Teil des Versuchs schätzen Sie aus der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation ein statisches (auch: „permanentes“) Dipolmoment des betreffenden Moleküls ab. Im zweiten Teil errechnen Sie aus einer Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex die Molrefraktion. Im Gegensatz zum Brechungsindex ist die Molrefraktion unabhängig von der Temperatur. Dies prüfen Sie nach. Sie vergleichen die gemessene Molrefraktion mit der Summe der Atomrefraktionen, die zur Molrefraktion des betreffenden Moleküls beitragen.

Seitenaspekte des Versuchs sind genaue Konzentrationsbestimmungen und bestimmte Aspekte der Messtechnik (Stichworte: Frequenz-basierte Messung, Kompensationsmethoden, Totalreflektion).

Wir beschränken uns bei der Betrachtung auf Dielektrika (also Nicht-Metalle). Bei guten elektrischen Leitern (wie den Metallen) sammelt sich aufgrund der freien Beweglichkeit von Elektronen so viel Ladung an der Oberfläche an, dass diese das Feld nach innen hin vollständig abschirmt. Diese Situation ist für die unten beschriebenen Versuche ungünstig. In dielektrischen Medien sind dagegen positive und negative Ladungen elastisch verbunden. Sie werden (bei nicht zu großen Feldstärken) proportional der Feldstärke gegeneinander verschoben, was zwar zu einer Schwächung des Feldes im Dielektrikum, aber nicht zu einer Auslöschung führt.

A) Zum Begriff der Polarisierbarkeit

Werden zwei gleich große, entgegengesetzte Ladungen vom Betrag q um den Vektor \vec{r} gegeneinander verschoben, so entsteht ein Dipolmoment $\vec{m} = q \cdot \vec{r}$. Die Richtung von \vec{r} und damit von \vec{m} zeigt dabei von der negativen zur positiven (Teil-)Ladung (während die Richtung der elektrischen Feldlinien vom positiven zum negativen Pol verläuft). Die vektorielle Summe aller Dipolmomente pro Volumeneinheit ist die sogenannte Polarisierung $\vec{P} = \sum_i \vec{m}_i / V$. Die makroskopische Beschreibung des Verhaltens eines Dielektrikums im elektrischen Feld erfolgt durch das Verhältnis der Feldstärke \vec{E} im Dielektrikum (in Einheiten von V/m) zur dielektrischen Verschiebung \vec{D} (in Einheiten von C/m², auch „Flussdichte“ oder „Verschiebungsdichte“). Bei Verwendung des SI-Einheiten-Systems gilt:

Glg. 1

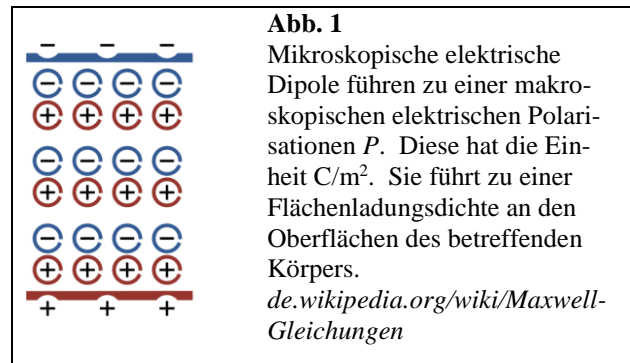
$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}$$

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}/(\text{Vm})$ ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums;¹ ϵ ist die dimensionslose Dielektrizitätskonstante des betreffenden Dielektrikums. In Anpassung an den englischen Sprachge-

¹ Das wird erreicht, indem man der Ladung und der Spannung andere Einheiten gibt. Wir nennen diese Einheiten „statcoulomb“ und „statvolt“. Erschwerend kommt hinzu, dass im Gauß-System der Meter durch das Zentimeter und das Kilogramm durch das Gramm ersetzt werden (deshalb auch der Name „cgs-System“). Die Einheit

brauch nennt man ϵ_0 auch die *elektrische Permittivität* des Vakuums. ϵ ist dann die relative Permittivität. ϵ heißt bisweilen auch *Dielektrizitätszahl* (statt Dielektrizitätskonstante), weil ϵ dimensionslos ist.

Das elektrische Feld in Glg. 1 ist ein *über viele Moleküle gemitteltes* elektrisches Feld *im Inneren des Körpers*. Auf der molekularen Skala gibt es starke Schwankungen des elektrischen Feldes. Auf dieses Problem werden wir später zurückkommen. Für isotrope Medien ist die Richtung des (lokal gemittelten) Vektors \vec{D} identisch mit der von \vec{E} .² Sein Betrag ist gleich der Flächenladungsdichte Q/A , die auf den zum Feld senkrechten Oberflächen A eines ins Dielektrikum gebrachten Leiters induziert würde. Q/A ist auch die Flächenladungsdichte auf den Platten eines Kondensators, wenn dieser das elektrische Feld erzeugt.



Der Zusammenhang zwischen \vec{D} und \vec{E} ist auch wie folgt gegeben:

Glg. 2

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

\vec{P} ist die makroskopische Polarisation. Sie hat dieselbe Dimension wie \vec{D} , nämlich Ladung pro Fläche. Nach Erweitern mit einer Länge entspricht dies aber auch einem *Dipolmoment pro Volumen* (in Einheiten von Cm/m^3). \vec{P} gibt also an, wie viel Dipolmoment pro Volumen im Dielektrikum durch das externe Feld erzeugt wird (Abb. 1). Aus Glg. 1 und Glg. 2 folgt:

Glg. 3

$$\vec{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$$

Im zweiten Schritt wurde die Parameterkombination $(\epsilon - 1)$ unbenannt in χ . χ ist die *elektrische Suszeptibilität*.

B) Makroskopische Suszeptibilität und mikroskopische Polarisierbarkeit, Effekte des lokalen Feldes

Es soll nun der Zusammenhang zwischen den makroskopischen Größen (Dielektrizitätszahl ϵ , Suszeptibilität χ) und der molekularen Polarisierbarkeit von Molekülen α betrachtet werden. Ein kurzer Vorgriff: Die Polarisierbarkeit ist der Quotient aus induziertem Dipolmoment und elektrischem Feld. (Machen Sie sich bei dieser Gelegenheit klar, was die Unterschiede zwischen permanentem

der Energie ist dann das erg, gegeben als $1 \text{ erg} = 1 \text{ gcm}^2/\text{s}^2 = 10^{-7} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 10^{-7} \text{ J}$. Das statvolt wird damit zu $1 \text{ erg}/\text{statcoulomb}$. Die Relation $4\pi \times 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{Vm}) = 1 = 1 \text{ statcoulomb}/(\text{statvolt cm}) = 1 \text{ statcoulomb}^2/(\text{erg cm})$ führt zunächst dazu, dass gilt $1 \text{ statcoulomb} = 1 (\text{erg cm})^{1/2}$. Diese Einheit wird weithin als so kurios empfunden, dass man lieber bei dem Terminus „statcoulomb“ bleibt. Die Zahlenwerte auf der linken Seite der Gleichung bewirken, dass 1 statcoulomb einem Wert von $3335 \times 10^{-10} \text{ C}$ entspricht. Beachten Sie: Die Schreibweise $1 \text{ statcoulomb} = 3335 \times 10^{-10} \text{ C}$ führt zu inkonsistenten Einheiten. Das Gleichheitszeichen muss man vermeiden, wenn man korrekte Einheiten behalten will.

² In isotropen Medien ist ϵ ein Skalar. In anisotropen Materialien (z.B. den meisten Kristallen) ist ϵ dagegen ein Tensor. Dann stimmen die Richtungen der Verschiebungsdichte und der elektrischen Feldstärke i. a. nicht überein.

Dipolmoment, induziertem Dipolmoment und Übergangsdipolmoment sind.) Um den Zusammenhang von mikroskopischen und makroskopischen Größen herzustellen, muss zunächst die Anzahl N der Teilchen in dem betreffenden Volumen V bekannt sein. Man könnte nun erwarten, dass die Polarisation proportional sei zu dieser Dichte, der molekularen Polarisierbarkeit α und weiterhin dem mittleren Feld \vec{E} . Der Zusammenhang ist aber leider komplizierter.

Zunächst ist nicht klar, dass die räumlichen Fluktuationen des elektrischen Feldes in der Tat irrelevant sind. Diese räumlichen Fluktuationen sind stark. Man kann hoffen (dies tun wir hier), dass die verschiedenen Moleküle, die zur Polarisation beitragen, im Mittel gemäß dem gemittelten Feld polarisiert werden. Weiterhin könnte man meinen, dass die Oberflächenladung das äußere Feld abschirmt, dass also das lokale Feld am Ort des Moleküls schwächer sei, als das externe Feld. Man muss aber für diese Betrachtung bedenken, dass das betreffende Molekül nicht selbst zur lokalen Abschirmung beitragen darf. Man schneidet in Gedanken einen Hohlraum mit den Abmessungen des Moleküls in das Medium hinein und berücksichtigt, dass die Oberflächenladung am Rand dieses Hohlraums ein Feld am Ort des Moleküls erzeugt (Abb. 2). Dieses zusätzliche Feld führt den Namen Lorentz-Feld, E_L . Bei seiner Berechnung gibt es erhebliche Unsicherheiten, weil man nicht genau weiß, in welcher Weise man einen Hohlraum in das Medium schneiden soll. Für sphärische Hohlräume gilt $E_L = P/(3\epsilon_0)$. Dann kann man schreiben

$$\vec{E}_{loc} \approx \vec{E} + \vec{E}_L \approx \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \vec{E} + \frac{(\epsilon - 1)\epsilon_0}{3\epsilon_0} \vec{E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad \text{Glg. 4}$$

Nochmals: Nachdem diese Relation approximativ ist, gelten die unten besprochene Clausius-Mosotti Gleichung und weiterhin die Lorentz-Lorenz Gleichung nur näherungsweise. Wenn man von quantitativen Details absieht, darf man sich merken, dass die Sekundärstrahlung der Nachbar-Moleküle zum lokalen Feld beiträgt, und das weiterhin diese Sekundärstrahlung im Mittel keine abschirmende Wirkung hat, sondern im Gegenteil das lokale Feld verstärkt (Abb. 3). Das schlecht bekannte lokale Feld ist eine Achillesferse der optischen Spektroskopie. Wegen der Effekte des lokalen Feldes ist die Stärke von Absorptionslinien nicht strikt Mengen-proportional (Anhang E).

Zwei Randbemerkungen:

a) In Gasen ist $\vec{E}_{loc} \approx \vec{E}_{ext}$, da wegen der geringen Dichte auch die Polarisation klein ist. Das externe Feld und das lokale

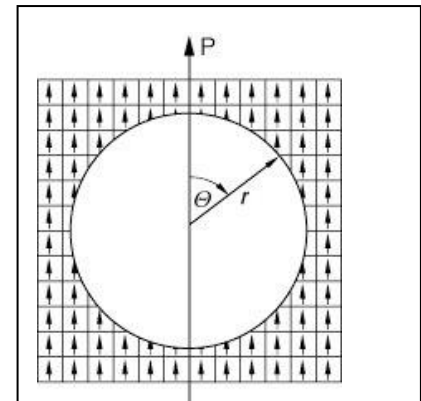


Abb. 2
 Bei der Berechnung des lokalen Feldes muss man in Gedanken einen kleinen Hohlraum – entsprechend dem Volumen des betrachteten Moleküls – in das Medium schneiden und die Oberflächen-Ladung an den Grenzen dieses Hohlraums in die Berechnung des lokalen Feldes mit einbeziehen.
www.spektrum.de/lexikon/physik/lorentz-feld/9170

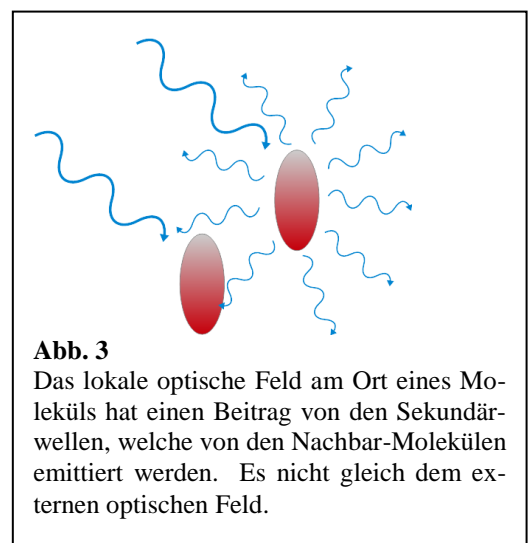


Abb. 3
 Das lokale optische Feld am Ort eines Moleküls hat einen Beitrag von den Sekundärwellen, welche von den Nachbar-Molekülen emittiert werden. Es nicht gleich dem externen optischen Feld.

Feld sind nahezu gleich groß. In Gasen ist die Stärke der Absorptionslinien daher gut Mengenproportional.

b) In der NMR ist $\vec{B}_{loc} \approx \vec{B}_{ext}$, weil die magnetische Polarisierbarkeit viel schwächer ist als die elektrische Polarisierbarkeit. Effekte des lokalen Feldes sind in der NMR klein und die Signale in der NMR sind deshalb gut Mengenproportional (Anhang E).

Wir ziehen im Folgenden Schlussfolgerungen aus Gleichungen 2 – 4. Aus Glg. 3 folgt für die Polarisierung:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{m}_i}{V} = \frac{N}{V} \alpha \vec{E}_{loc} = \frac{N}{V} \alpha \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right) \quad \text{Glg. 5}$$

α ist die *molekulare Polarisierbarkeit*. Auflösen von Glg. 5 nach \vec{P} ergibt

$$\vec{P} = \frac{\frac{N}{V} \alpha}{1 - \frac{N}{V} \frac{\alpha}{3\epsilon_0}} \cdot \vec{E} \quad \text{Glg. 6}$$

Der Vergleich mit der makroskopischen Beschreibungsweise nach Glg. 3 führt zu der Relation

$$\frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}} = \epsilon - 1 = \chi = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\frac{N}{V} \alpha}{1 - \frac{N}{V} \frac{\alpha}{3\epsilon_0}} \quad \text{Glg. 7}$$

Beachten Sie erneut, dass $\epsilon - 1$ nicht proportional zu N/V ist. Zur Herleitung der Clausius-Mosotti-Relation formen wir Glg. 5 mit Glg. 4 um gemäß

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \alpha \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right) = \frac{N}{V} \alpha \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad \text{Glg. 8}$$

Kombination von Glg. 7 und Glg. 8 liefert die Relation

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N}{V} \frac{\alpha}{3\epsilon_0} \quad \text{Glg. 9}$$

Die Teilchenzahl pro Volumen N/V lässt sich wie folgt durch molare Größen ausdrücken:

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A \rho}{M} \quad \text{Glg. 10}$$

N_A ist die Avogadro-Konstante, M ist die Molmasse und ρ ist die Dichte. Damit wird Glg. 9 zu

Glg. 11

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha = P_M$$

Dies ist die *Clausius-Mosotti-Gleichung*. Die Größe P_M wird *Molpolarisation* genannt. (Genauer wäre: „Molpolarisierbarkeit“.) Achtung: Wenn Sie mit Mischungen arbeiten, müssen Sie für M die Stoffmengen-gemittelte Mol-Masse einsetzen.

Für Gase ist ϵ so nahe an 1, dass man den Nenner ganz links ganz in Glg. 11 durch 3 ersetzen darf. Es folgt für diesen speziellen Fall

Glg. 12

$$(\epsilon - 1) \approx \frac{N_A}{M} \rho \alpha$$

Für Gase ist also $\epsilon - 1$ (die Suszeptibilität χ) in etwa proportional zur Dichte und zur molekularen Polarisierbarkeit.

C) Die verschiedenen Quellen der Polarisierbarkeit

Es soll nun die molekulare Polarisierbarkeit näher betrachtet werden hinsichtlich ihrer Ursachen. Man unterscheidet drei Arten der Polarisierbarkeit, nämlich *Elektronen-, Atom- und Orientierungspolarisierbarkeit*. Die Elektronenpolarisierbarkeit kommt dadurch zustande, dass im elektrischen Feld die Elektronenhülle eines jeden Atoms gegen den Kern verschoben wird. Atompolarisierbarkeit liegt dann vor, wenn in Molekülen verschiedene Atome unterschiedliche (Teil-)Ladungen tragen, wodurch die Atome als Ganze im elektrischen Feld gegeneinander verschoben werden. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt bei Ionenkristallen. Elektronen- und Atompolarisierbarkeit werden zusammen als *Verschiebungspolarisierbarkeit* bezeichnet. Orientierungspolarisierbarkeit liegt vor, wenn die betreffenden Moleküle als Ganze permanente Dipole sind, welche sich im elektrischen Feld ausrichten. Die Polarisierbarkeit α in Glg. 11 kann also aufgespalten werden gemäß:

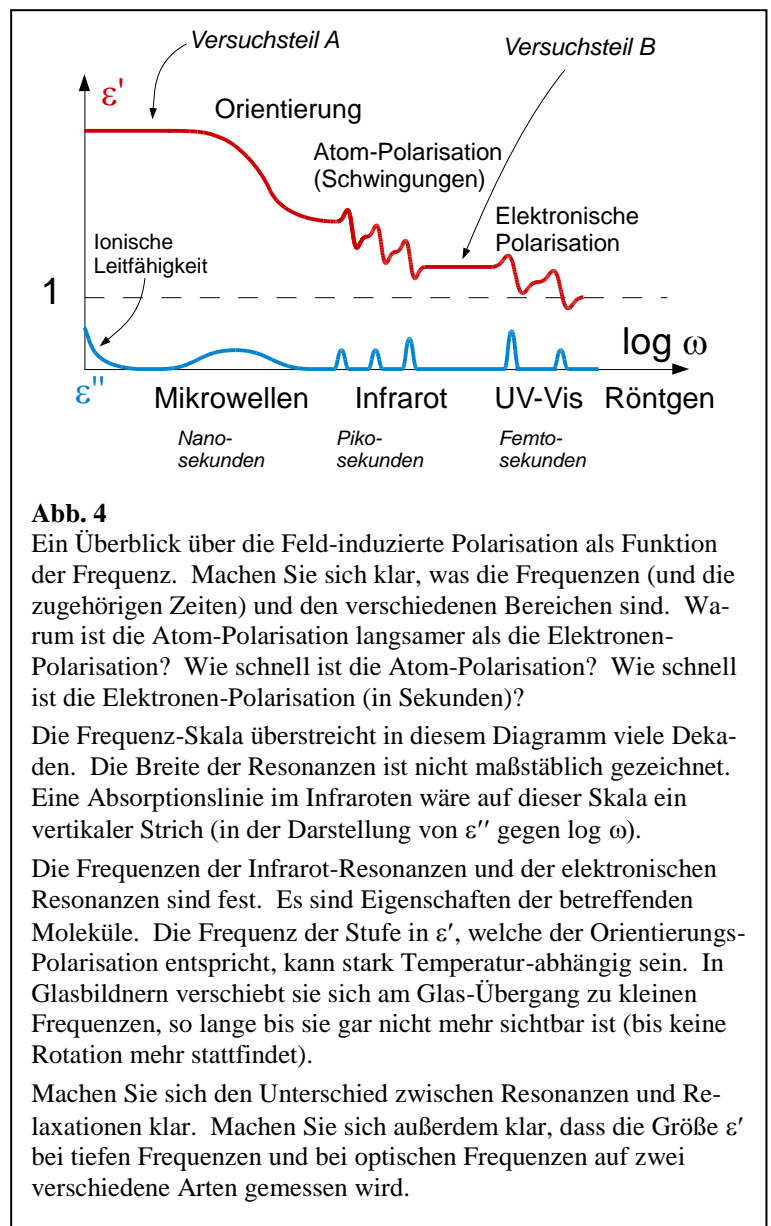


Abb. 4

Ein Überblick über die Feld-induzierte Polarisation als Funktion der Frequenz. Machen Sie sich klar, was die Frequenzen (und die zugehörigen Zeiten) und den verschiedenen Bereichen sind. Warum ist die Atom-Polarisation langsamer als die Elektronen-Polarisation? Wie schnell ist die Atom-Polarisation? Wie schnell ist die Elektronen-Polarisation (in Sekunden)?

Die Frequenz-Skala überstreicht in diesem Diagramm viele Dekaden. Die Breite der Resonanzen ist nicht maßstäblich gezeichnet. Eine Absorptionslinie im Infraroten wäre auf dieser Skala ein vertikaler Strich (in der Darstellung von ϵ'' gegen $\log \omega$).

Die Frequenzen der Infrarot-Resonanzen und der elektronischen Resonanzen sind fest. Es sind Eigenschaften der betreffenden Moleküle. Die Frequenz der Stufe in ϵ' , welche der Orientierungspolarisation entspricht, kann stark Temperatur-abhängig sein. In Glasbildnern verschiebt sie sich am Glas-Übergang zu kleinen Frequenzen, so lange bis sie gar nicht mehr sichtbar ist (bis keine Rotation mehr stattfindet).

Machen Sie sich den Unterschied zwischen Resonanzen und Relaxationen klar. Machen Sie sich außerdem klar, dass die Größe ϵ' bei tiefen Frequenzen und bei optischen Frequenzen auf zwei verschiedene Arten gemessen wird.

Glg. 13

$$\alpha \approx \alpha_{el} + \alpha_{at} + \alpha_{or}$$

Warum steht in der Relation oben ein \approx ? Kann man die gesamte Polarisierung nicht immer in die betreffenden drei Teile aufspalten? Das ist approximativ immer möglich, aber es könnte die elektronische Polarisierbarkeit schwach davon abhängen, ob die Moleküle orientiert sind. (Das ist bei stäbchenförmigen Molekülen der Fall.) Wenn das so ist, sind die drei Größen α_{el} , α_{at} und α_{or} nicht unabhängig voneinander. Die Schreibweise als Summe macht dann keinen Sinn.

D) Temperatur-Abhängigkeit der Orientierungspolarisation

Im Gegensatz zur Verschiebungspolarisierbarkeit ist die Orientierungspolarisierbarkeit temperaturabhängig. Dies folgt daraus, dass einer Ausrichtung der Moleküle keine (oder allenfalls schwache) enthalpische Wechselwirkungen entgegenstehen. (Der Verschiebungspolarisation stehen elastische, also enthalpische Kräfte entgegen.) Das Streben nach maximaler Entropie (bei Abwesenheit aller enthalpischen Effekte und bei Abwesenheit von externen Feldern) bewirkt, dass ein Material im thermischen Gleichgewicht verschwindende Polarisierung hat. „Maximale Entropie“ impliziert maximale Unordnung und damit eine isotrope Verteilung der Dipolmomente (was einen verschwindenden Mittelwert $\langle \vec{m} \rangle$ zur Folge hat). Das Streben nach Entropie wird mit steigender Temperatur größer und die Polarisierung (bei konstant gehaltenem Feld) nimmt daher mit steigender Temperatur ab. Wir machen uns diesen Sachverhalt im Folgenden quantitativ klar.

Die Achse des permanenten Dipols \vec{m} bilde mit dem lokalen elektrischen Feld \vec{E}_{loc} den Winkel θ . Dann hat der Dipol die potentielle Energie

Glg. 14

$$E_{pot} = -|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos \theta$$

Dabei wurde der (willkürlich zu setzende) Nullpunkt der Energie-Skala dem Winkel $\theta = 90^\circ$ zugeordnet. (Achtung: E_{pot} ohne Vektor-Pfeil ist eine Energie, kein elektrisches Feld.) Nach Boltzmann ist nun die Wahrscheinlichkeit W , dass im thermischen Gleichgewicht ein Dipol den Winkel θ zur Feldrichtung einnimmt, gegeben durch

Glg. 15

$$W \propto \exp\left(-\frac{E_{pot}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos \theta}{k_B T}\right)$$

(Randbemerkung: der Boltzmann-Faktor ist von großer allgemeiner Bedeutung. Vergewissern Sie sich, dass Sie diese erfasst haben.) Der Glg. 15 kann man die Temperatur-Abhängigkeit ansehen. Bei unendlicher Temperatur wird der Term auf der rechten Seite für alle Winkel θ zu 1. Dann sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich und die Netto-Polarisation wird zu null. In Anhang A wird Glg. 15 weiter quantitativ ausgewertet.³ Diese Behandlung zeigt, dass im zeitlichen bzw. räumlichen Mittel bei nicht zu großen elektrischen Feldern ein in Feldrichtung liegendes, mittleres Dipolmoment $\langle \vec{m} \rangle$ resultiert, für das gilt

³ Eine detaillierte Behandlung findet sich auch in Haken/Wolf: „Molekülbau und Quantenchemie“ auf S. 31/32.

Glg. 16

$$\langle \vec{m} \rangle = \frac{|\vec{m}|^2}{3k_B T} \cdot \vec{E}_{loc}$$

Da die Polarisierbarkeit der Quotient aus Dipolmoment und lokaler Feldstärke ist, folgt

$$\alpha_{or} = \frac{|\vec{m}|^2}{3k_B T} \quad \text{Glg. 17}$$

Für Glg. 11 ergibt sich also in ausführlicher Schreibweise

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left(\alpha_{el} + \alpha_{or} + \frac{|\vec{m}|^2}{3k_B T} \right) \quad \text{Glg. 18}$$

Aus Glg. 18 folgt, dass die Dimension der Molpolarisation $[P_M]$ Volumen \cdot Mol $^{-1}$ ist. Gleichmaßen folgt, dass die molekulare Polarisierbarkeit geteilt durch ϵ_0 die Dimension eines Volumens hat. Dieses Volumen heißt auch „Polarisierbarkeitsvolumen“. Wie in Anhang B gezeigt wird, ist die Größe $\alpha_{el}/(4\pi\epsilon_0)$ von derselben Größenordnung wie das Molekülvolumen. Wenn man die Größe $\alpha_{el}/(4\pi\epsilon_0)$ betrachtet und außerdem ein Gefühl für Molekülvolumina hat (oft einige 10 \AA^3), kann man der Polarisierbarkeit ansehen, ob sie „groß“ oder „klein“ ist. Oft ist es handlicher, von Molvolumen statt Molekülvolumen zu sprechen. Behalten Sie für die Abschätzung der Größenordnungen im Hinterkopf, dass Wasser ein Molvolumen von etwa 18 cm^3 hat. Siehe dazu auch Tabelle 1.

Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation P_M und weiterhin geeignete Auftragung und Extrapolation lässt sich der Orientierungsanteil der Polarisierbarkeit und die Größe des permanenten Dipols \vec{m} bestimmen. Ein gewisser Fehler ergibt sich dadurch, dass bedingt durch die Ausrichtung der Dipole im Feld auch die Verschiebungspolarisation schwach anisotrop wird, d. h. gewöhnlich in Feldrichtung etwas größer ist als senkrecht dazu (Kerr-Effekt). Dieser Fehler kann bei kleinen Feldstärken vernachlässigt werden.

Auf Substanzen mit permanenten Dipolen im kondensierten Zustand lässt sich Glg. 18 nicht ohne weiteres anwenden, da es zu einer starken Kopplung zwischen benachbarten Dipolen kommt. Die Auswertung mit Hilfe der Clausius-Mosotti-Gleichung ist aber möglich, wenn man eine Mischungsreihe der Dipolsubstanz mit einem unpolaren Lösungsmittel untersucht. Man erhält die ungestörte Molpolarisation der Dipolsubstanz durch Extrapolation der Werte nach unendlicher Verdünnung, wobei sich die Gesamtpolarisation Anzahl-gewichtet additiv aus den Molpolarisationen der einzelnen Substanzen zusammensetzt.

E) Das Verhalten in Wechselfeldern

Nachdem bisher nur der Fall des statischen elektrischen Feldes betrachtet wurde, soll nun der Einfluss von elektrischen Wechselfeldern behandelt werden, der auch bei den meisten der üblichen Messverfahren untersucht wird. Wenn sich ein elektrisches Feld zeitlich genügend schnell ändert, so folgt die Polarisation zeitverzögert. Man kann wie im statischen Fall die Verhältnisse mit der elektrischen Feldstärke \vec{E} und der dielektrischen Verschiebung im Inneren des Dielektrikums \vec{D} beschreiben.

Die Definition von \vec{D} ist die gleiche wie vormals; die Glg. 2 gilt nach wie vor. Glg. 1 muss allerdings durch eine allgemeinere Beziehung ersetzt werden.

Im Folgenden lassen wir die Pfeile über den Vektorfeldern weg. Das periodische elektrische Feld sei von der Form

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{Glg. 19}$$

E_0 ist eine zeitunabhängige Amplitude. ω ist die Kreisfrequenz, die mit der Frequenz ν über $\omega = 2\pi\nu$ zusammenhängt; t ist die Zeit. Wenn ein solches Feld genügend lange besteht, so muss auch $D(t)$ periodisch mit der Zeit sein, allerdings nicht notwendig in Phase mit $E(t)$, sondern phasenverschoben um die Phase δ . Es gilt dann:

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) = D' \cos(\omega t) + D'' \sin(\omega t) \quad \text{Glg. 20}$$

mit

$$D' = D_0 \cos \delta, \quad D'' = D_0 \sin \delta \quad \text{Glg. 21}$$

Nachdem es eine in-phasige und eine außer-phasige dielektrische Verschiebung gibt, müssen auch zwei verschiedene Dielektrizitätszahlen $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ eingeführt werden, die beide frequenzabhängig sind:

$$D'(\omega) = \epsilon'(\omega) \epsilon_0 E_0 \quad \text{und} \quad D''(\omega) = \epsilon''(\omega) \epsilon_0 E_0 \quad \text{Glg. 22}$$

Achtung: ' und '' (Sprich: „Strich“ und „Doppelstrich“, englisch: „prime“ und „double prime“) bezeichnen hier Realteil und Imaginärteil, nicht die Ableitung.

Es kann gezeigt werden, dass ϵ'' proportional der im Dielektrikum dissipierten Energie ist. Den Quotienten ϵ''/ϵ' bezeichnet man auch als $\tan(\delta)$ mit δ dem „Verlustwinkel“.

Die obigen Gleichungen können etwas vereinfacht werden, wenn man mit komplexen Zahlen Frieden schließt und auch die Dielektrizitätszahl als eine komplexe Größe auffasst gemäß $\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$. (Die Tilde bezeichnet eine komplexe Zahl). Das anregende Feld und die dielektrische Verschiebung sind dann ebenfalls komplex gemäß

$$\tilde{E} = E_0 e^{i\omega t}, \quad \tilde{D} = \tilde{D}_0 e^{i\omega t} \quad \text{Glg. 23}$$

Dann ist die Gleichung

$$\tilde{D}(\omega) = \tilde{\epsilon}(\omega) \tilde{E}(\omega) \quad \text{Glg. 24}$$

äquivalent zu den Glg. 20 – Glg. 22.

Für Dielektrika gelten im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ (statisches Feld) die Relationen $\epsilon' \rightarrow \epsilon_{stat}$. In weiten Frequenzgebieten ist ϵ' nahezu konstant und ϵ'' ist nahezu null.⁴ Dazwischen liegen die so genannten Dispersionsgebiete, in denen ϵ' mit steigender Frequenz insgesamt abfällt und ϵ'' ein Maximum durchläuft. Die Dispersionsgebiete sind nahe jenen Frequenzbereichen, in denen gewisse charakteristische Frequenzen des betrachteten Systems liegen. Bei Frequenzen des äußeren Feldes weit unterhalb der charakteristischen Frequenz des Systems erfolgt die Polarisation wie im statischen Feld bezüglich des jeweiligen Mechanismus (Elektronen-, Atom- bzw. Orientierungs-Polarisation). Die dielektrische Verschiebung ist dann in Phase mit der Feldstärke. Bei Frequenzen des äußeren Feldes weit oberhalb der charakteristischen Frequenz erfolgt die betreffende Anregung nicht mehr. Die dielektrische Verschiebung ist dann erneut in Phase mit der Feldstärke (aber kleiner vom Betrag). So fallen mit steigender Frequenz nacheinander die Orientierungs-, die Atom- und die Elektronen-Polarisation aus (Abb. 4).

Eine Frequenzabhängigkeit einer Antwort-Funktion bezeichnet man allgemein als „Dispersion“.⁵ Bei der Dispersion unterscheidet man *Relaxationen* und *Resonanzen* (Abb. 5). Beim so genannten Debye-Fall, der die Dipolorientierung betrifft und eine Relaxation beschreibt, wird die Bewegung der Dipole modellmäßig entweder als Drehbewegung in einem viskosen Medium oder aber als das Hin- und Herspringen der Dipole zwischen verschiedenen Orientierungen betrachtet. Die charakteristische Frequenz (besser: die „charakteristische Rate“) ist umgekehrt proportional der so genannten *Relaxationszeit* τ . Dies ist die Zeit, nach der nach einem plötzlichen Abschalten eines statischen Feldes die mittlere Dipolorientierung auf den e-ten Teil des Ausgangswertes abgesunken ist.⁶ Es gibt kein „Schwingen“ der Orientierungspolarisation. Nach Abschalten eines äußeren Feldes fällt die Orientierungspolarisation exponentiell auf null ab. Wenn Resonanz auftritt (wie das bei der Atom- und Elektronenpolarisation der Fall ist) gibt es – erstens – eine charakteristische Frequenz (die Resonanzfrequenz, eine

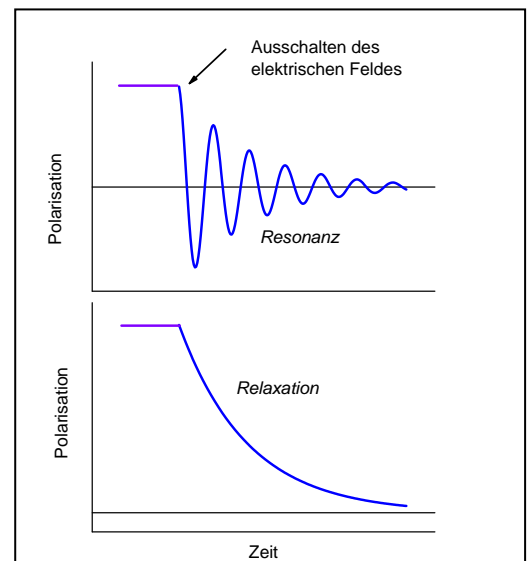


Abb. 5

Ein *Resonator* durchläuft nach Abschalten einer Anregung eine gedämpfte Schwingung. Bei einer *Relaxation* fällt die Antwortfunktion (hier: die Polarisation) exponentiell nach null ab. Relaxationen begründen sich so gut wie immer aus den Wechselwirkungen der Moleküle mit ihren Umgebungen. Die Schwingungsfrequenz ist i.W. eine Eigenschaft des einzelnen Moleküls. Die (exponentielle) Dämpfung der Schwingung ist erneut Konsequenz der Kopplung der Schwingung an die Umgebung. Eine hypothetische ungedämpfte Schwingung wäre Zeit-Umkehr-invariant; die Relaxation und die gedämpfte Schwingung sind es nicht.

⁴ Sie bestimmen die „quasistatische“ Polarisierbarkeit bei einer Frequenz von immerhin 1.8 MHz. (Diese Frequenz ist durch die Resonanzfrequenz des Leuchtquarzes vorgegeben, siehe Aufgabenteil.) Eine Frequenz von $f = 1.8 \text{ MHz}$ gilt in diesem Zusammenhang als eine kleine Frequenz. Die Rotation findet schneller statt als $(1.8 \text{ MHz})^{-1}$. Die Frequenz von 1.8 MHz liegt in dem Plateau-Bereich links in Abb. 4. Eine Messung bei (z.B.) einem Kilohertz würde zu demselben Ergebnis führen. Man misst nur in hoher Not wirklich mit einem statischen Feld. Unter Gleichspannung kommt es oft zu einer langsamen, störenden Migration von Defekten.

⁵ Auch die Frequenzabhängigkeit des Schermoduls (z.B.) bezeichnet man als „viskoelastische Dispersion“. Der Name „Dispersion“ erklärt sich aus der Lichtbrechung am Prisma. Weil der Brechungsindex Frequenz-abhängig ist, bricht ein Prisma verschiedene Farben verschieden stark. Hinter dem Prisma sieht man die Regenbogenfarben. Man sagt: Das Prisma „dispergiert“ das Licht.

⁶ Allgemeiner: Die Zeitskala, auf der die Antwort einer sprunghaften Änderung des Stimulus folgt. Es kann sich auch um ein Einschalten des Stimulus (hier: des elektrischen Feldes) handeln.

Eigenschaft der Atome und Moleküle, weitgehend unabhängig von der Umgebung) und – zweitens – eine charakteristische Rate (mit welcher die Resonanz abklingt). Diese letztere Rate hängt von der Umgebung ab. Man kann sie bisweilen der Breite der Absorptionslinie entnehmen.⁷ Beim Resonanzfall treten die typischen positiven und negativen Resonanzspitzen auf (Abb. 4).

Im elektrischen Feld des sichtbaren Lichts (ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld) wird nur die Elektronenpolarisation angeregt. Nach der Maxwell'schen Beziehung für Dielektrika gilt

Glg. 25

$$n = \sqrt{\epsilon \cdot \mu}$$

n ist der Brechungsindex des betreffenden Stoffes, μ ist die magnetische Permeabilität (s. Anhang C). Da für die meisten dielektrischen Stoffe gilt $\mu \approx 1$, kann man in guter Näherung schreiben.

Glg. 26

$$\epsilon = n^2$$

Achtung: $\epsilon = n^2$ ist die Dielektrizitätszahl *bei optischen Frequenzen* (im Petahertz-Bereich, 1 Petahertz sind 10^{15} Hz). Diese ist zu unterscheiden von der quasi-statischen Dielektrizitätszahl. Die letztere ist für Wasser 78. Der Brechungsindex von Wasser ist aber nur 1.34.

Setzt man die Glg. 26 in Glg. 11 ein, so erhält man die Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha_{el}}{3\epsilon_0} = R_M \quad \text{Glg. 27}$$

R_M wird Molrefraktion genannt. Da die Elektronenpolarisierbarkeit einzelner Atome, wenn sie in gleichen Bindungsverhältnissen vorliegen, in verschiedenartigen Molekülen etwa gleich ist, kann man aus den so genannten „Atomrefraktionen“, soweit sie bekannt sind, und der gemessenen Molrefraktion auf die chemische Struktur einer Verbindung schließen (s. Tab. 1). Dies tun Sie in Versuchsteil B.

Wir schließen mit einigen Bemerkungen zur Messtechnik. Die Bestimmung von $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ im Frequenzbereich von etwa 1 mHz bis zu einigen Gigahertz führt den Namen „Dielektrische Spektroskopie“. Beachten Sie den großen Frequenzbereich von 12 Dekaden. Zum Vergleich: Der Frequenzbereich konventioneller Rheometer beträgt etwa 2 Dekaden (0.5 Hz – 50 Hz). Der große Frequenzbereich der Dielektrischen Spektroskopie ist einzigartig.

Dielektrische Spektroskopie fußt auf der Messung von elektrischen Kapazitäten. Es gilt

$$\frac{U}{I} = \tilde{Z} = \frac{1}{i\omega\tilde{C}} \quad \text{Glg. 28}$$

⁷ Das setzt ein „homogen Linienbreite“ voraus. Die Einzelheiten sind kompliziert.

\tilde{U} und \tilde{I} sind Spannung und Strom, \tilde{Z} ist die elektrische Impedanz (die komplexe Erweiterung des elektrischen Widerstandes) und \tilde{C} ist die Kapazität eines Kondensators. Für die Kapazität eines Plattenkondensators gibt es die Formel

Glg. 29

$$\tilde{C} = \frac{\tilde{\epsilon}\epsilon_0 A}{d} = (\epsilon' + i\epsilon'')\epsilon_0 \frac{A}{d}$$

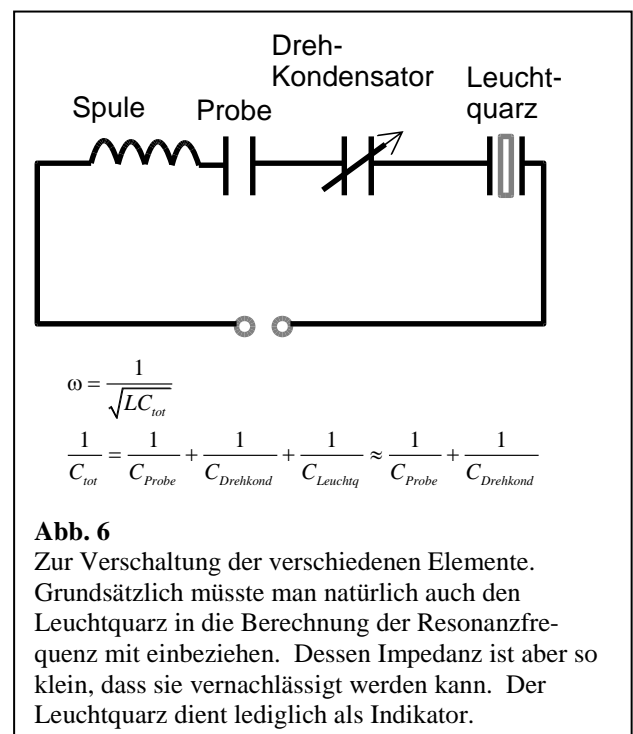
A ist die Fläche des Kondensators, d der Elektrodenabstand. Falls es sich bei dem Kondensator nicht um einen Plattenkondensator handelt, fasst man A/d zu einer Geometrie-Konstanten in Einheiten von Metern zusammen. Diese Konstante bestimmt man mit einer Eichmessung an einem Dielektrikum mit bekanntem ϵ' . (Der im Praktikum verwendete Kondensator ist kein Plattenkondensator. Die Eichmessung brauchen Sie nicht durchzuführen; sie ist in die Glg. 32 eingearbeitet.)

Um die Dielektrizitätskonstante möglichst genau zu bestimmen, muss man also zunächst einen Kondensator mit wohldefinierter Geometrie aufbauen. Dies ist in dem Aufbau, den Sie vorfinden, geschehen. Dann befüllt man diesen Kondensator mit der Testflüssigkeit. Dies ist Teil des Versuchs. Gleichung Glg. 28 suggeriert nun, dass man im dritten Schritt Spannung und Strom in den Kondensator möglichst genau messen müsse. Dies ist in der Tat die Vorgehensweise in der konventionellen Dielektrischen Spektroskopie. Sowohl Spannungen als auch Ströme lassen sich mit relativ moderatem elektronischem Aufwand gut messen. Wir greifen jedoch zu einem Trick, der (bei einer festen Frequenz) noch einfacher zu noch genaueren Ergebnissen führt. Das Instrument, das Sie am Messplatz vorfinden, ist eine kleine Verbeugung vor der Geschichte der Messtechnik. Das Konzept, welches in diesem Instrument zur Anwendung kommt, ist aber aktuell. Das Konzept hat zwei Elemente, nämlich erstens das Zurückführen des Messproblems auf eine *Frequenzmessung* und zweitens die Anwendung einer *Kompensationsmethode*.

Frequenzen genau zu erzeugen, zu vergleichen und zu messen ist ganz außerordentlich einfach. Man kann Uhren mit einer relativen Frequenzgenauigkeit von 10^{-6} für weniger als einen Euro kaufen. Die Frequenzgeber in Mobiltelefonen erreichen eine Genauigkeit von 10^{-8} . Der derzeitige Weltrekord in der Frequenzgenauigkeit liegt bei 10^{-17} . Wie kann man nun die Messung einer Kapazität zurückführen auf die Messung einer Frequenz? Dazu macht man sich zunutze, dass elektrische Schwingkreise eine Resonanzfrequenz haben, welche gegeben ist als

$$\omega_{res} = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{Glg. 30}$$

C ist die zu messende Kapazität, L ist eine Induktivität (eine Spule), die in den betreffenden Schaltkreis eingefügt wird. Natürlich muss diese Induktivität gut bekannt und stabil sein (genauso wie die



Geometrie des Kondensators). Andernfalls begrenzt der Fehler von L die Genauigkeit der Bestimmung von ϵ .

Soweit zur Frequenz-basierten Messung von physikalischen Größen. Andere Anwendungsbereiche dieses Prinzips sind die Sensorik mit akustischen Resonatoren, das magnetic resonance imaging (MRI; das „Bild“ besteht im Wesentlichen aus lokalen magnetischen Relaxationsraten), Magnet-Resonanz-Spektroskopie im weiteren Sinn, Doppler-Radar, sowie weite Teile der Spektroskopie.

Nun zum zweiten Element des Messverfahrens; der Kompensation.⁸ Es sei zunächst betont, dass diese Kompensation aus didaktischen Gründen Teil des Versuchs ist. Eine elektronische Messung von ω_{res} aus Glg. 30 wäre ebenfalls einfach. Noch einfacher ist es jedoch, mit Hilfe eines zusätzlichen kleinen Drehkondensators mit der variablen Kapazität $C_{Drehkond}$ die Gesamt-Kapazität gemäß $1/C_{tot} = 1/C_{Probe} + 1/C_{Drehkond}$ so lange zu verändern, bis die Resonanzfrequenz $\omega_{res} = (LC_{tot})^{-1/2}$ genauso groß ist, wie die Frequenz eines weiteren stabilen Resonators. Etwas allgemeiner formuliert: Es ist bisweilen einfacher, durch externe Maßnahmen zwei Messgrößen zueinander gleich zu machen (kleine Differenzen kann man sehr genau messen), als es ist, die betreffenden unkompensierten Ausgangswerte genau zu messen. Dieses Mess-Prinzip kennen Sie aus der Titration. Sie geben z.B. so lange eine Säure zu einer Messlösung zu, bis deren pH genau dem pK_a des Indikator-Papiers entspricht. Dies Verfahren ist oft der einfachste Weg, die Konzentration einer Base zu bestimmen. Auch bei den genauen kalorimetrischen Messungen (Stichwort: Differentialkalorimetrie, differential scanning calorimetry, DSC, siehe den betreffenden Versuch) geht man gerne diesen Weg. Man heizt eine Probe solange, bis Temperaturgleichheit mit einer Referenz-Probe erreicht ist, und misst die zugeführte elektrische Energie. Dies ist genauer und zuverlässiger als die Messung einer nicht verschwindenden Temperatur-Differenz.

Bezüglich der Frequenz-Gleichheit gibt es nun in dem hier aufgebauten Versuch eine Besonderheit. Frequenzgleichheit wird mit einem „Leuchtquarz“ nachgewiesen. Der Referenz-Resonator ist ein Quarz-Resonator. Dieser wird mit der Resonanz-Frequenz des elektrischen Schwingkreises ange-regt. Falls beide Resonanzfrequenzen gleich sind, steigt die Amplitude des Schwingquarzes stark an. Dann entstehen auf den Oberflächen dieses piezoelektrischen Körpers hohe elektrische Potentiale. Diese erzeugen eine Gasentladung, welche man mit bloßem Auge beobachtet. Mehr dazu auf Seite 123 dieses Dokuments: <http://www.afu-df3iq.de/Literatur/CQ-MB/CQMB3508.pdf>. Würdigen Sie erneut, dass es sich um Technik aus den 30-er Jahren handelt. Sie sind im Museum.

Und nachdem wir bei der Messtechnik sind, besprechen wir auch noch die Messung von Brechungsindizes mit dem Abbé-Refraktometer. Es wurde Ihnen weiter oben nahe gelegt, Frequenzen zu messen, wann immer sie können. Eine ähnliche Weisheit existiert in der Optik: Wenn Ihnen ein Trick einfällt, mit dem Sie Ihr Messproblem auf die Messung eines *Winkels* zurückführen können, sind Sie immer auf einem guten Weg. Messen Sie Winkel, wo immer Sie können. Herr Abbé hat gezeigt, wie man die Messung eines Brechungsindex auf die Messung eines Winkels zurückführen kann. Man nutzt die Totalreflektion. Der kritische Winkel θ_c für die Totalreflektion (englisch: total internal reflection) am Boden eines Prismas ist gegeben durch

⁸ Verwechseln Sie nicht die hier besprochene Kompensation mit der Kompensation mit Hilfe einer Wheatstone-schen Messbrücke (de.wikipedia.org/wiki/Wheatstonesche_Messbrücke).

Glg. 31

$$\sin \theta_c = \frac{n_{liq}}{n_p}$$

n_p ist der Brechungsindex des Prismas. (Dieser muss natürlich gut bekannt sein.) n_{liq} ist der gesuchte Brechungsindex der Flüssigkeit.

Soweit zum kritischen Winkel. Jetzt gibt es noch insofern ein Problem, als n_{liq} von der Farbe des Lichts abhängt. Einige Details sind in Anhang D dargestellt. Im Abbé-Refraktometer ist eine elegante Farbe/Winkel-Kompensation implementiert, welche bewirkt, dass Sie eine klare Kante sehen statt eines Regenbogens. Wenn Sie den Winkel dieser Kante auswerten, erhalten Sie den Wert des Brechungsindex bei $\lambda = 589 \text{ nm}$. 589 nm ist die Wellenlänge der Natrium-D-Linie und der Brechungsindex heißt deshalb n_D . In vielen Tabellenwerken wird für den Brechungsindex n_D angegeben.

Auch die Temperatur hat einen Einfluss auf den Brechungsindex. Das Refraktometer ist auf 20 °C temperiert und der Brechungsindex hat deshalb auch den Namen n_D^{20} . Warum ist der Brechungsindex temperatur-abhängig, die Molrefraktion jedoch nicht?

Schlüsselbegriffe und Fragen

- Makroskopische Dielektrizitätszahl und mikroskopische Polarisierbarkeit, Effekte des lokalen Feldes
- Verschiedene Quellen der Polarisierbarkeit, Dielektrische Spektroskopie, Abb. 1
- Zusammenhang von Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex
- Mol-Polarisation, Mol-Refraktion
- Warum kann man aus der Temperatur-Abhängigkeit der Molpolarisation das Dipolmoment einer Substanz ermitteln?
- Warum erfolgen die Messungen der Molpolarisation in einem unpolaren Lösungsmittel?
- Was ist der Unterschied zwischen Resonanzen und Relaxationen?
- Was ist mit einer „Kompensationsmethode“ gemeint? Nennen Sie Beispiele.

Literatur:

G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Auflage, Kapitel 3.3.1
Haken/Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, 4. Aufl., Kap. 3

Aufgaben:

(A) Dipolmoment

Vorbemerkung: Sie machen in diesem Versuch sehr genaue Messungen und müssen deshalb sorgfältig temperieren. Andernfalls geht die Genauigkeit wieder verloren.

Es soll das Dipolmoment einer in einem unpolaren Lösungsmittel gelösten Substanz aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation bestimmt werden. Die dazu nötige(n) Gleichung(en) sind abzuleiten. Weiterhin ist das Dipolmoment in die Einheit „Debye“ umzurechnen.

(1 Debye = $3,3356 \cdot 10^{-30}$ Cm).

Ausführung:

Es werden ca. 70 mL einer Mischung der Dipolsubstanz im unpolaren *n*-Decan (Index 1) mit einem Molenbruch der polaren Substanz (Cyclohexanon, Index 2) von ca. $x_2 = 0.1$ eingesetzt. Für die Auswertung ist die Kenntnis des genauen Molenbruchs nötig, daher müssen die Substanzen möglichst genau eingewogen werden.

Mit ca. 50 mL der Mischung wird die Messzelle des Dekameters befüllt. Die quasistatische (bei 1.8 MHz) Dielektrizitätskonstante ϵ der Mischung ist im Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C in Schritten von ca. 10 °C mit Hilfe folgender Kalibrierfunktion zu bestimmen:

$$\epsilon' = 1.294 \cdot 10^{-3} s [\text{Skalenteilen}] + 1.397$$

Glg. 32

s ist hier der Ablesewert am Dekameter in Skalenteilen im Resonanzfall. In diese Gleichung ist unter anderem die Geometrie-Konstante des Kondensator mit eingearbeitet. Die Funktion wurde erhalten, indem man die Apparatur sorgfältig mit einer Reihe von Flüssigkeiten mit bekanntem ϵ' betrieben hat. Auch alle anderen Unbekannten (Kapazität des Drehkondensators als Funktion der Position der Stellschraube etc.) sind von dieser Funktion erfasst.

Nach jedem Verstellen der Temperatur ist mindestens 20 Minuten bis zur Einstellung einer konstanten Temperatur der Messzelle abzuwarten.

Der Rest der Mischung wird zur Bestimmung der Dichte und ihrer Temperaturabhängigkeit benötigt. Dazu wird wie im Versuchsteil „Molrefraktion“ verfahren.

Aus den Werten der Dielektrizitätskonstanten und den gemessenen bzw. berechneten Dichten ist für jede Messtemperatur die Molpolarisation zu bestimmen und gegen die reziproke Temperatur aufzutragen.

Tipps zur Durchführung: Während der Temperier-Pausen in einem Versuchsteil kann am anderen Versuchsteil gearbeitet werden. Das temperierbare Refraktometer ist thermisch träge und verliert viel Wärme an die Umgebung. Daher stimmt die Refraktometer-Temperatur i. d. R. nicht mit der Temperatur im Thermostaten überein. Es empfiehlt sich daher, nachdem die Pyknometer temperiert und die Flüssigkeitsstände darin eingestellt sind, die Thermostaten-Temperatur zu erhöhen. Hat das Refraktometer die Temperatur erreicht, für die die Molrefraktionen bestimmt werden sollen, liest man die Brechungsindizes ab. Für die höchste Temperatur (35 °C) ist es u. U. nötig, den Thermostaten auf ca. 45 – 50 °C aufzuheizen.

Da auch im Versuchsteil „Dipolmoment“ der temperierbare Messkondensator viel Wärme an die Umgebung verliert und daher seine Temperatur nicht unbedingt mit der Temperatur im Thermostaten übereinstimmt, sind die Dichten der untersuchten Mischung für die Temperaturen des Kondensators rechnerisch mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden durch die aufgenommenen Messpunkte zu bestimmen.

(B) Molrefraktion

1. Man bestimme die Molrefraktion bei 20 °C einer binären Mischungsreihe von 2-Propanol und 1,3-Dibrompropan durch Messung an den reinen Komponenten und an drei Mischungen (Volumenverhältnisse 3:1, 1:1 und 1:3). Das Ergebnis ist als Funktion des Molenbruchs graphisch aufzutragen.
2. Man bestimme die Molrefraktion von 2-Propanol bei vier verschiedenen Temperaturen (20 °C, 25 °C, 30 °C und 35 °C)
3. Man bestimme anhand der gemessenen Molrefraktion und der gegebenen Atomrefraktionen (s. Tabelle) die Konstitution eine Flüssigkeit, deren Bruttoformel (C_6H_{12}) bekannt ist.

Ausführung:

Für die Bestimmung der Molrefraktionen müssen entsprechend Gl. 27 Brechungsindex, Dichte und Molmasse der Substanz ermittelt bzw. berechnet werden. Der Brechungsindex wird mit dem temperierbaren Refraktometer bestimmt. Die Dichten werden mit dem Pyknometer bestimmt: Zur Volumenbestimmung wird das mit Wasser gefüllte Pyknometer gewogen, zur Massenbestimmung das mit der Substanz bzw. Mischung gefüllte. Ferner muss natürlich das leere Pyknometer gewogen werden. Es sind sehr genaue Wägungen (jeweils mit Stopfen) erforderlich. Achten Sie darauf, die Stopfen nicht zu vertauschen. Die Molenbrüche der Substanzen sind bekannt oder aus den Volumenbrüchen und den gemessenen Dichten der Reinsubstanzen zu berechnen.

Die thermische Ausdehnung der Pyknometer kann vernachlässigt werden. Daher ist zur Volumenbestimmung eines jeden Pyknometers nur jeweils eine Wägung mit Wasser erforderlich. Die Dichte ρ_{H_2O} von Wasser wird im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C recht genau beschrieben durch folgende Gleichung:

$$\rho_{H_2O}(\vartheta) = a_0 + a_1 \cdot \vartheta + a_2 \cdot \vartheta^2 + a_3 \cdot \vartheta^3$$

mit

$$a_0 = 1.0006 \quad \text{g cm}^{-3}$$

$$a_1 = 1.38460 \cdot 10^{-5} \quad \text{g cm}^{-3} \text{°C}^{-1}$$

$$a_2 = -5.82236 \cdot 10^{-6} \quad \text{g cm}^{-3} \text{°C}^{-2}$$

$$a_3 = 1.52755 \cdot 10^{-8} \quad \text{g cm}^{-3} \text{°C}^{-3}$$

und ϑ : Temperatur in °C (!).

Tabelle 1:

Atomrefraktionen (Inkrement) in organischen Verbindungen in cm^3/mol bei $\lambda = 589\text{nm}$

$>\mathbf{C}<$	2,418
$(\mathbf{C}) - \mathbf{H}$	1,100
$(\mathbf{C}) = \mathbf{O}$	2,211
$(\mathbf{C}) - \mathbf{O} - (\mathbf{C})$	1,643
$(\mathbf{C}) - \mathbf{O} - (\mathbf{H})$	1,525
$(\mathbf{C}) - \mathbf{Cl}$	5,957
$(\mathbf{C}) - \mathbf{Br}$	8,865
$(\mathbf{C}) - \mathbf{I}$	13,900
$>\mathbf{C} = (= \mathbf{C} <)$	3,284
$-\mathbf{C} \equiv (\equiv \mathbf{C} -)$	3,617
$(\mathbf{H}) - \mathbf{N}^- \begin{array}{l} / (\mathbf{H}) \\ \backslash (\mathbf{C}) \end{array}$	2,322
$(\mathbf{C}) - \mathbf{N}^- \begin{array}{l} / (\mathbf{C}) \\ \backslash (\mathbf{H}) \end{array}$	2,502
$(\mathbf{C}) - \mathbf{N}^- \begin{array}{l} / (\mathbf{C}) \\ \backslash (\mathbf{C}) \end{array}$	2,840
$(\mathbf{C}) \equiv \mathbf{N}$	3,118
$(\mathbf{C}) - \mathbf{N} = (\mathbf{C})$	3,776

Die Anhänge sind Hintergrund-Information für Interessierte. Eine detaillierte Kenntnis wird für das Kolloquium nicht zwingend erwartet.

Anhang A: Herleitung der Orientierungs-Polarisierbarkeit

Wir legen die z-Achse in die Feldrichtung und betrachten den Mittelwert der z-Komponente des Dipolmoments, $\langle m_z \rangle = |\vec{m}| \langle \cos\theta \rangle$. θ ist der Polarwinkel. Der Mittelwert folgend aus einer Verteilung mit einer Gewichtsfunktion W ergibt durch Integration gemäß

$$\begin{aligned} \langle m_z \rangle &= \frac{|\vec{m}| \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos(\theta) W(\theta, \varphi) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} W(\theta, \varphi) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta} && \text{Glg. 33} \\ &= \frac{|\vec{m}| \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos(\theta) \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos(\theta)}{k_B T}\right) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos(\theta)}{k_B T}\right) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta} \end{aligned}$$

φ ist hier der Azimuth-Winkel, über den ebenfalls integriert werden muss. Integration über φ liefert

$$\begin{aligned} \langle m_z \rangle &= \frac{|\vec{m}| \int_0^\pi \cos(\theta) W(\theta) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta}{\int_0^\pi W(\theta) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta} && \text{Glg. 34} \\ &= \frac{|\vec{m}| \int_0^\pi \cos(\theta) \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos(\theta)}{k_B T}\right) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos(\theta)}{k_B T}\right) (2\pi \sin(\varphi) d\varphi) d\theta} \end{aligned}$$

Wir benutzen Variablen-Substitution gemäß $\sin(\theta) d\theta = -d(\cos\theta)$ und finden für den Zähler

Glg. 35

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi 2\pi \sin\theta \cos\theta \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos\theta}{k_B T}\right) d\theta \\ &= 2\pi \int_{-1}^1 \cos\theta \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos\theta}{k_B T}\right) d(\cos\theta) \\ &\approx 2\pi \int_{-1}^1 \cos\theta \left(1 + \frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos\theta}{k_B T}\right) d(\cos\theta) \\ &= 2\pi \frac{2|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}|}{3k_B T} \end{aligned}$$

Im dritten Schritt haben wir die Exponential-Funktion Taylor-entwickelt gemäß $\exp(\epsilon) \approx 1 + \epsilon$ mit ϵ einer kleinen Größe. An dieser Stelle verlangt die Herleitung, dass die elektrischen Felder nicht zu groß sind. Einsetzen von Zahlenwerten zeigen, dass die laborüblichen Felder in der Regel als klein gelten können. Dieselben Schritte angewandt auf den Nenner führen zu

Glg. 36

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi 2\pi \sin\theta \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos\theta}{k_B T}\right) d\theta \\ &= 2\pi \int_{-1}^1 \exp\left(\frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos\theta}{k_B T}\right) d(\cos\theta) \\ &\approx 2\pi \int_{-1}^1 \left(1 + \frac{|\vec{m}| \cdot |\vec{E}_{loc}| \cdot \cos\theta}{k_B T}\right) d(\cos\theta) \\ &= 4\pi \end{aligned}$$

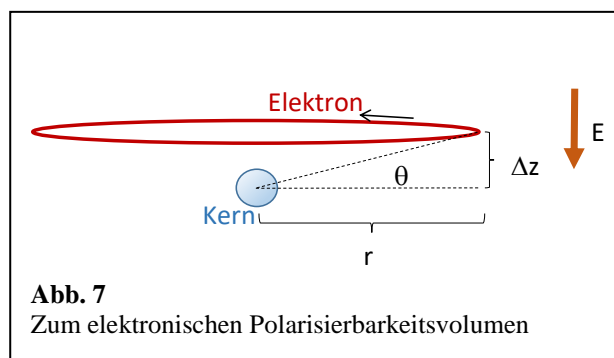
Quotienten-Bildung und Multiplikation mit $|\vec{m}|$ liefert

$$\langle m_z \rangle = \frac{|\vec{m}|^2 |\vec{E}_{loc}|}{3k_B T}$$

Glg. 37

Anhang B: Zum Polarisationsvolumen der elektronischen Polarisation

Wenn man die elektronische Polarisierbarkeit durch $4\pi\epsilon_0$ teilt, erhält man ein Volumen in der Größenordnung des Molekül-Volumens. Dass es ein Volumen ist, folgt aus der Betrachtung der Dimension. Dass das Volumen in der Größenordnung des Molekül-Volumens liegt, kann man anhand des Bohrschen Atom-Modells verstehen (Abb. 7). Betrachten Sie für dieses qualitative Argument ein Atom mit



einem Elektron, welches im Abstand r um den Kern kreist. Die Rotationsachse sei z und das elektrische Feld wirke ebenfalls entlang der z -Richtung. Bedingt durch das Feld kreist nun das Elektron in einer Höhe Δz oberhalb des Kerns. Δz sei viel kleiner als r .

Wir benutzen im Folgenden das Kräfte-Gleichgewicht. Die äußere Kraft entlang der z -Richtung ist

$$F_{z,ext} = q \cdot E \quad \text{Glg. 38}$$

Die innere Kraft folgt aus der Coulomb-Wechselwirkung als

$$F_{z,int} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sin \theta \quad \text{Glg. 39}$$

Der Winkel θ unterliegt der Relation $\tan \theta = \Delta z/r$. Wegen $\Delta z \ll r$ gilt $\sin \theta \approx \tan \theta \approx \Delta z/r$ und die innere Kraft wird zu

$$F_{z,int} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\Delta z}{r} \quad \text{Glg. 40}$$

Wir lösen auf nach Δz :

$$\Delta z = -F_{z,int} \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{q^2} \quad \text{Glg. 41}$$

Aus dem Kräfte-Gleichgewicht ($F_{z,ext} = -F_{z,int}$) folgt:

$$\Delta z = qE \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{q^2} \quad \text{Glg. 42}$$

Die elektronische Polarisierbarkeit ist

$$\alpha_{el} = \frac{q\Delta z}{E} = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad \text{Glg. 43}$$

Wenn man α durch $4\pi\epsilon_0$ teilt, erhält man r^3 , also einen Wert in der Größenordnung des Molekülvolumens.

Anhang C: Zur Stärke von magnetischen Wechselwirkungen

Im Haupt-Text wurde gesagt, dass man oft $\mu \approx 1$ hat. Die magnetische Suszeptibilität $\chi_m = \mu - 1$ ist in der Regel viel kleiner als eins. (Achtung: Dies gilt für paramagnetische und diamagnetische Substanzen, nicht für Ferromagneten. Für Ferromagneten kann χ wegen der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Elementarmagneten wesentlich größer werden als eins). Magnetische Wechselwirkungen sind oft „schwach“ in diesem Sinn. Daraus folgt, dass die NMR eine zwar sehr aussagekräftige, aber keine empfindliche Methode ist. Weiterhin folgt daraus, dass die Effekte des lokalen Feldes in der NMR keine Rolle spielen.

Dass magnetische Wechselwirkungen oft schwächer sind als die elektrischen Wechselwirkungen im selben System, kann auf drei verschiedenen Weisen begründet werden:

A: Es gibt keine magnetischen Monopole.

B: Moleküle sind kleiner als die Wellenlänge des Lichts.

C: Die Valenzelektronen bewegen sich langsamer als das Licht.

Erklärung A ist zwar richtig, sagt aber nicht viel. Erklärungen B und C sind beide richtig, und man kann sich ihren tieferen Sinn quantitativ klar machen.

In völliger Analogie zu der Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit elektrischen Dipolen ist die Wechselwirkung von magnetischen Feldern mit magnetischen Dipolen gegeben durch

$$V_m = \vec{\mu}_m \cdot \vec{B}$$

Glg. 44

$\vec{\mu}_m$ ist das magnetische Dipolmoment, \vec{B} ist das Magnetfeld. Nun muss man sich daran erinnern, dass ein magnetisches Dipolmoment aus einem Kreis-Strom resultiert. Es gilt:

$$|\vec{\mu}_m| = IA = I\pi r^2 = qv \pi r^2 = q\omega \pi r^3$$

Glg. 45

I ist der Strom und $A = \pi r^2$ ist Fläche des Kreises. Der Strom ist gegeben durch $I = qv$ mit v der Geschwindigkeit. v ist gegeben durch ωr mit ω der Kreisfrequenz. Diese Relationen führen zu dem Ausdruck ganz rechts. Zum Vergleich: Der elektrische Dipol ist gegeben durch $|\mu_{el}| = qr$. Die beiden Formeln sind anders und wir können daher auch einen Unterschied in der Stärke von magnetischen und elektrischen Wechselwirkungen erwarten.

Soweit zum magnetischen Dipolmoment, nun zum Magnetfeld in elektromagnetischen Wellen: Das Magnetfeld einer Welle hängt mit dem elektrischen Feld zusammen. Es gilt:

$$B = \frac{1}{c} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot E = \frac{1}{\lambda v} \frac{2\pi}{\lambda} E = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{\omega} E$$

Glg. 46

$c = v\lambda$ ist die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge, v ist die Frequenz. Mit Glg. 45 und Glg. 46 können wir die Energie des magnetischen Dipols in einer elektromagnetischen Welle abschätzen als

$$|V_m| \approx q\omega\pi r^3 \cdot \omega\lambda^2 E \quad \text{Glg. 47}$$

Diesen Wert vergleichen wir mit dem entsprechenden Wert für elektrische Dipole:

$$V_{el} = -\vec{\mu}_{el} \cdot \vec{E} \quad \text{Glg. 48}$$

Wir schätzen wieder die Größenordnung ab als

$$|V_{el}| \approx q \cdot r \cdot E \quad \text{Glg. 49}$$

Der Quotient ergibt

$$\frac{|V_m|}{|V_{el}|} \approx \pi \frac{r^2}{\lambda^2} \quad \text{Glg. 50}$$

Diese Relation motiviert Erklärung B. Die magnetische Wechselwirkung ist schwächer als die elektrische Wechselwirkung, weil die Größe des Moleküls ($\sim r$) weit unterhalb der Wellenlänge (λ) liegt.

Man kann die Gleichungen noch einmal umstellen und zu Erklärung C gelangen. Gehe aus von Glg. 45 und schreibe:

$$|\vec{\mu}_m| = q\pi\omega r^3 = q\pi \frac{v^2}{\omega} r \quad \text{Glg. 51}$$

Benutzt wurde $v = \omega r$. Gehe weiterhin aus von Glg. 46 und schreibe

$$B = \frac{1}{c} \frac{2\pi}{\lambda} E = \frac{\omega}{c^2} E \quad \text{Glg. 52}$$

Benutzt wurde $\lambda = c/v = 2\pi c/\omega$. Dann wird die Energie des magnetischen Dipols in einer elektromagnetischen Welle in etwa zu

Glg. 53

$$|V_m| \approx q\pi \frac{v^2}{\omega} r \frac{\omega}{c^2} E$$

Für den Quotienten aus magnetischer und elektrischer Energie erhalten wir

$$\frac{|V_m|}{|V_{el}|} \approx \frac{q\pi v^2 r E}{c^2} \frac{1}{qrE} = \pi \frac{v^2}{c^2}$$

Glg. 54

Dieses Ergebnis motiviert Begründung C. Die magnetische Wechselwirkung ist schwächer als die elektrische Wechselwirkung, weil die Geschwindigkeit der Elektronen weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit liegt. Einen Wert als Beispiel: Im Rahmen des Bohrschen Atom-Modells gilt für das 1s-Elektron des Wasserstoff-Atoms $v/c = 0.7 \% = 1/137$.⁹ Merken Sie sich: Die Valenzelektronen bewegen sich in der Tat viel langsamer als das Licht. Deshalb fußt die theoretische Chemie in großen Teilen auf der *nicht*-relativistischen Quantenmechanik.

⁹ 1/137 ist die Feinstruktur-Konstante.

Anhang D: Zum Abbé-Refraktometer

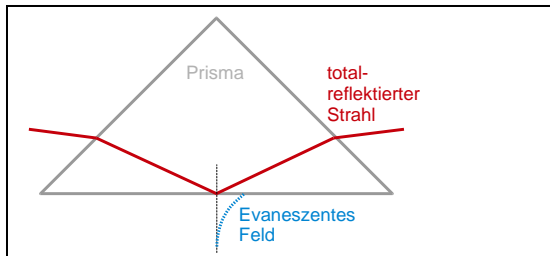


Abb. 9
 Die Totalreflektion führt zu einem evaneszenten Feld. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu. Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das untere, optische dünnere Medium ist von der Größenordnung der Wellenlänge.

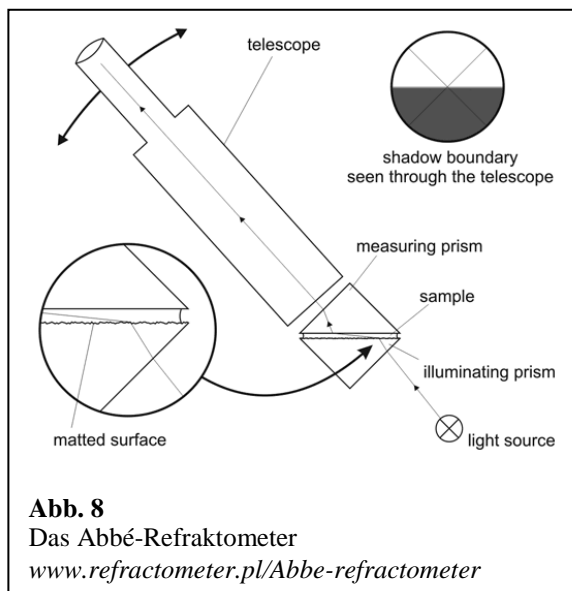


Abb. 8
 Das Abbé-Refraktometer
www.refractometer.pl/Abbe-refractometer

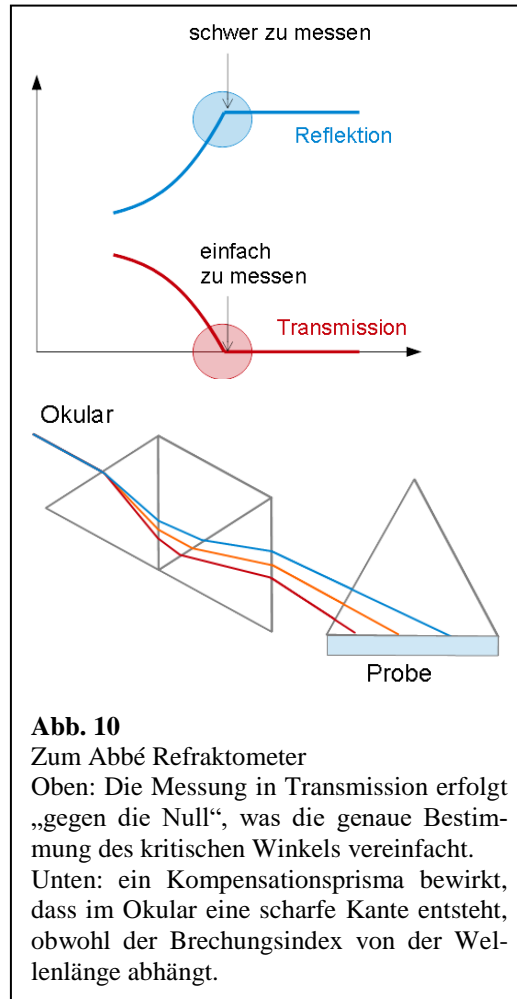


Abb. 10
 Zum Abbé Refraktometer
 Oben: Die Messung in Transmission erfolgt „gegen die Null“, was die genaue Bestimmung des kritischen Winkels vereinfacht.
 Unten: ein Kompensationsprisma bewirkt, dass im Okular eine scharfe Kante entsteht, obwohl der Brechungsindex von der Wellenlänge abhängt.

Das Abbé-Refraktometer enthält eine Reihe von Feinheiten, die der Rede wert sind. Zunächst wird die alte Weisheit umgesetzt, dass man Winkel messen soll, wenn man kann. Hier ist es der Winkel der Totalreflektion (Abb. 9).

Es kommen zwei weitere Kunstgriffe zur Anwendung:

- Bei Total-Reflektion an einem einzelnen Prisma müsste man den Winkel finden, bei dem die Reflektivität von 99% zu 100% übergeht. Das ist nicht einfach. Abbé schaltet zweier solcher Prismen in Reihe und misst in *Transmission* (Abb. 8). In Transmission bleibt das Bildfeld jenseits der Totalreflektionskante dunkel. Die Kante entsteht zwischen „wenig Licht“ und „keinem Licht“. Man misst „gegen die Null“. Das ist wesentlich einfacher als die direkte Messung der Reflektivität.
- Da der Brechungsindex von der Wellenlänge abhängt, würde man normalerweise keine scharfe Kante zwischen schwarz und weiß sehen, sondern einen graduellen Übergang mit Regenbogenfarben. Eine Reihe von Kompensationsprismen zwischen der Probe und dem Okular sorgt dafür, dass die Strahlen am Okular die Probe unter leicht verschiedenen Winkeln verlassen (Abb. 10).

Diese Wellenlängenabhängigkeit der Austrittswinkel ist dahingehend optimiert, dass sie die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindexes weitgehend kompensiert.

Mit dem Abbé-Refraktometer kann man den Brechungsindex recht einfach bis auf 4 Nachkommastellen bestimmen. Deshalb ist es ein vielfach benutztes Testgerät in der organischen Chemie. Auch noch genauere Messungen von n (6 Stellen) sind kein Hexenwerk. Dazu braucht man interferometrische Aufbauten (Aufbauten, die die Wellenlänge sehr genau nachmessen.) Diese müssen mechanisch stabil sein. Außerdem sind meistens verschiedene Methoden der Autokalibration implementiert. Diese Geräte sind durch und durch digital. Das Abbé Refraktometer ist *nicht* digital. Es bleibt abzuwarten, wann – und in welcher Form – die Digitalisierung auch an dieser Stelle Einzug hält.

Anhang E: Lokale Felder sind in der NMR kein Problem

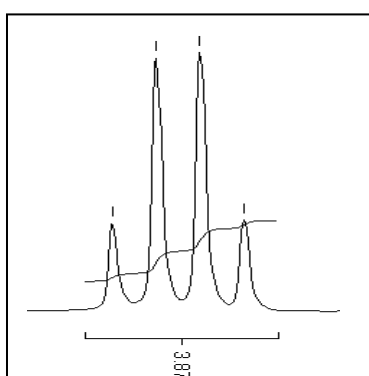


Abb. 11
 Ein NMR-Spektrum (Einzelheiten sind ohne Bedeutung). Über dem Spektrum sind die Integrale eingezeichnet. Diese geben Aufschluss über die integralen Linienstärken.
de.wikipedia.org/wiki/Kernspinnresonanzspektroskopie

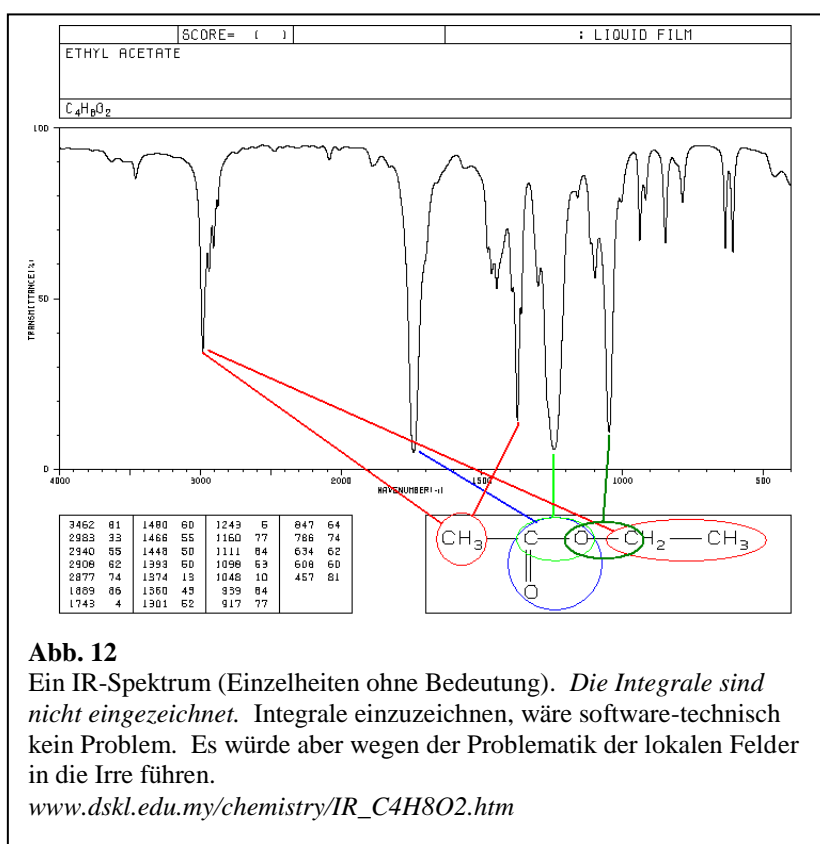


Abb. 12
 Ein IR-Spektrum (Einzelheiten ohne Bedeutung). Die Integrale sind nicht eingezeichnet. Integrale einzzeichnen, wäre software-technisch kein Problem. Es würde aber wegen der Problematik der lokalen Felder in die Irre führen.

www.dskl.edu.my/chemistry/IR_C4H8O2.htm

Im Haupttext wurde darauf hingewiesen, dass die Messgröße ($\epsilon - 1$) nicht strikt proportional zu Dichte und mikroskopischer Polarisierbarkeit ist. Mithilfe der Clausius-Mosotti-Gleichung kann man aus ϵ die Molpolarisation ausrechnen. Die letztere *ist* proportional zur Konzentration des Stoffs, aber die Clausius-Mosotti-Relation ist nur eine Approximation. Dies Problem ist besonders virulent im Bereich der Spektroskopie. Man würde grundsätzlich gerne über Absorptionslinien integrieren und so zur sogenannten *Linienstärke* gelangen. Weil die betreffende Linie *einem* Stoff zugeordnet werden kann, ist die Linienstärke sicherlich mit der Stoffmenge korreliert. Kann man von der Linienstärke explizit auf die Stoffmenge umrechnen? Das ist im Allgemeinen nicht der Fall.

Das Problem ist in Abb. 11 und Abb. 12 illustriert. Abb. 11 zeigt ein NMR-Spektrum. In der Darstellung von NMR-Spektren wird häufig das Integral über die Linien über dem Spektrum gezeigt. Oft werden die Höhen der Stufen als Zahlenwerte automatisch eingetragen (nicht aber in Abb. 11). Aus den Quotienten dieser Zahlen schließt der Nutzer auf die relativen Konzentrationsverhältnisse. Abb. 12 zeigt zum Vergleich ein IR-Spektrum. Hier werden die Integrale normalerweise *nicht* eingetragen. Die Integrale über den Linien werden nicht routinemäßig ausgegeben. Dies geschieht nicht, weil diese Zahlenwerte den Nutzer irreführend veranlassen könnten, die relativen Linienstärken als einen Ausdruck der relativen Konzentrationsverhältnisse zu deuten. Das sollte man nicht tun, weil die Unsicherheit über die lokalen Felder dem im Wege steht. Auch Auswertung im Hinblick auf Anisotropie (z.B. zur Bestimmung von nematischen Ordnungsparametern) ist schwierig.

Dies wirft die Frage auf, warum diese quantitative Auswertung in der NMR möglich ist, obwohl sie für IR-Spektroskopie und UV/VIS Spektroskopie (und auch für Raman-Spektroskopie) nicht möglich ist. Der Unterschied liegt in der Natur der Wechselwirkung. NMR basiert auf magnetischen Wechselwirkungen. Diese sind schwach. Deshalb sind die sekundären Streufelder schwach und die Effekte des lokalen Feldes können vernachlässigt werden. Natürlich *gibt* es die lokalen Felder auch in der NMR und ihre Stärke kann man sogar den Spektren ansehen. Die Variabilität der Larmor-Frequenzen beruht auf kleiner Abhängigkeit des lokalen statischen (!) Magnetfelds von der chemischen Umgebung eines Kernspins. Diese Variabilität liegt (für H-NMR) im Bereich einiger ppm. Die relative Variabilität liegt im Bereich von 10^{-6} . In Bezug auf die statischen Felder können so kleine Unterschiede Frequenz-basiert messtechnisch erfasst werden. (Diese Messung ist – wie man weiß – von allergrößtem praktischen Nutzen.) Die Effekte der *dynamischen* lokalen Felder kann man vernachlässigen.

Schwache Effekte des lokalen Feldes einerseits und geringe Empfindlichkeit sind hier zwei Seiten derselben Medaille. NMR kann nur an Bulk-Proben durchgeführt werden. Für Studien an molekularen Monolagen ist die Technik nicht empfindlich genug. Gerade diese geringe Empfindlichkeit erweist sich aber im Hinblick auf die quantitative Auswertung als ein Vorteil.

Eine Randbemerkung: Schwache Effekte des lokalen Feldes hat man auch bei der Röntgenspektroskopie. Kann man verstehen warum?

Anhang F: Dielektrische Spektroskopie

Gemäß Abb. 4 fällt im Mikrowellenbereich ϵ' graduell ab, weil die Reorientierung nicht mehr schnell genug ist, um dem elektrischen Wechselfeld zu folgen. Gleichzeitig geht die Größe ϵ'' durch ein Maximum. Das kann noch wesentlich komplexer und interessanter sein. Diese Sachverhalte sind Gegenstand der „Dielektrischen Spektroskopie“. Abb. 13 zeigt ein Beispiel. Zunächst gibt es einen Peak in ϵ'' , dessen Lage auf der Frequenz-Achse sich bei sinkender Temperatur zu kleineren Frequenzen verschiebt. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich aber ein weiterer Peak, in diesem Zusammenhang als ein weiterer „Prozess“ bezeichnet. Offensichtlich zeigt dieses Material mehrere Möglichkeiten der Reorientierung. Ein solches Verhalten trifft man in der weichen Materie oft an.

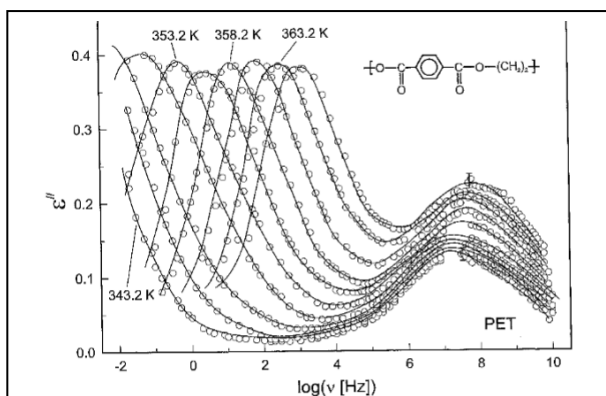


Fig. 4.14. Imaginary part ϵ'' vs frequency for amorphous poly(ethylene terephthalate) (PET) at temperatures as indicated in K (temperature steps: 2.5 K). The solid line is the fit using two superimposed Havriliak-Negami relaxation functions. If not indicated otherwise the error bars are not larger than the size of the symbols. Taken from [33] with permission

Abb. 13

Ein Beispiel für eine dielektrisches Spektrum mit mehr als einer Relaxation. Die niederfrequente Relaxation (die „ α -Relaxation“) ist in ihrer Rate stark Temperatur-abhängig. Sie wird am Glaspunkt unendlich langsam. Die niederfrequente Relaxation wird kooperativen Prozessen zugeordnet. Diese treiben den Glasübergang. Die höherfrequente Relaxation (die „ β -Relaxation“) ist einer lokalen Bewegung zugeordnet. Sie stirbt am Glaspunkt nicht aus.

Schönhals, A.; Kremer, F. (Edts.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: 2003.

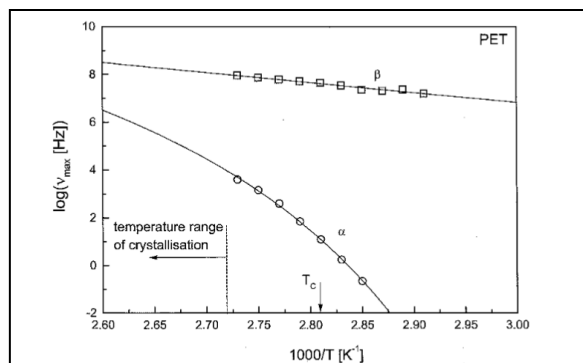


Fig. 4.15. Activation plot for amorphous PET. The solid lines correspond to a fits according to the VFT-equation ($\log \nu_{\infty} = 17.5$, $DT_0 = 754.5$ K, $T_0 = 304$ K) and to the Arrhenius equation ($\log \nu_{\infty} = 17.4$, $E_A = 66$ kJ mol $^{-1}$) respectively. Taken from [33] with permission

Abb. 14

Die Raten zu den Relaxationen aus Abb. 13 gegen die inverse Temperatur (ein „Aktivierungs-Diagramm“). Der β -Prozess folgt dem Arrhenius-Gesetz. Für den α -Prozess steigt die apparente Aktivierungs-Energie mit sinkender Temperatur. Schönhals, A.; Kremer, F. (Edts.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: 2003.