

Skript zur Vorlesung Kondensierte Materie
Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Stand 04.05.2022 *Das Skript enthält auch Hintergrund-Information. Halten Sie sich bei der Prüfungs-Vorbereitung bitte vor allem an die Prüfungsfragen aus den zurückliegenden Prüfungen.*

Inhalt

1	Vorbemerkungen.....	2
2	Die Zustandsformen der Materie.....	2
2.1	Phasen und Aggregatzustände.....	2
2.2	Gase.....	4
2.3	Kristalle.....	6
2.4	Flüssigkeiten.....	7
2.5	Gläser.....	14
2.6	Komplexe Fluide.....	21
2.6.1	Flüssigkristalle.....	21
2.6.2	Kolloide.....	26
2.6.3	Polymere.....	27
2.7	Zur Quantifizierung von Positionsordnung anhand von Beugungs-Experimenten.....	29
2.8	Exkurs: Skalen-Invarianz und fraktale Objekte.....	36
2.9	Zur Klassifikation von Phasenübergängen anhand von Ordnungsparametern.....	40
3	Wechselwirkungen zwischen Molekülen.....	46
3.1	Allgemeines.....	46
3.2	Die Gravitation auf molekularer Skala.....	48
3.3	Die Coulomb-Wechselwirkung.....	49
3.4	Wechselwirkung zwischen elektrischen Multipolen.....	52
3.5	Anziehende Kräfte, welche von korrelierten Fluktuationen hervorgerufen werden.....	53
3.6	Die van-der-Waals-Anziehung.....	56
3.7	Repulsion zwischen Orbitalen als Folge der Austausch-Wechselwirkung.....	58
3.8	Charge-Transfer Komplexe.....	59
3.9	Die Komplexbindung.....	59
3.10	Wasserstoff-Brücken.....	60
3.11	Die hydrophobe Wechselwirkung.....	61
3.12	Gleiches löst Gleiches.....	62
3.13	Molekulare Erkennung.....	64
4	Dynamik in weicher kondensierter Materie.....	67
4.1	Lineare Rheologie von langkettigen linearen Polymeren.....	67
4.1.1	Allgemeines.....	67
4.1.2	Lineare Rheologie in der Zeit-Domäne.....	71
4.1.3	Lineare Rheologie in der Frequenz-Domäne.....	73
4.1.4	Ersatzschaltbilder.....	77
4.1.5	Zeit-Temperatur-Superposition.....	83
4.1.6	Nichtlineare Rheologie.....	85
4.2	Dielektrische Spektroskopie.....	87
5	Anhang: Zur Kurzreichweitigkeit von Wechselwirkungen.....	89
5.1	Das 1/D-Gesetz.....	89
5.2	Die Derjaguin-Approximation.....	91
6	Anhang: Zur Begründung der $1/r^6$ -Abhängigkeit der Keesom-Wechselwirkung.....	92
6.1	Die Rolle der Wahrscheinlichkeit der günstigen und ungünstigen Orientierungen.....	92

1 Vorbemerkungen

Materialforschung ist – auch an der TU Clausthal – vor allem Forschung an kondensierter Materie. Wir treffen eine Auswahl insofern, als wir nur weiche Materie behandeln. Für weiche Materie ist das thermodynamische Gleichgewicht nicht immer erreicht, aber doch immer in einem gewissen Sinn in Reichweite. Auch mit dieser Beschränkung im Blick soll diese Vorlesung nicht nur einen Teil der Materialforschung abdecken. Lernziele sind weiterhin die Konzepte, welche die Materialforschung mit der Grundlagenforschung verbinden und darüber hinaus – immer noch und immer wieder – der Zusammenhang zwischen der Mikrowelt und der Makrowelt. Es sind drei Schwerpunkte gesetzt:

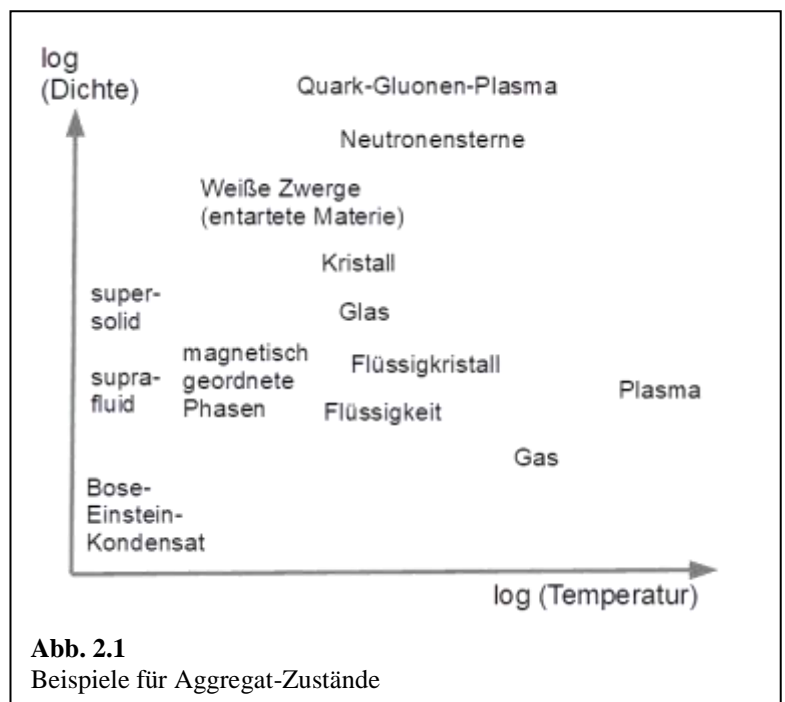
- In Kapitel 2 werden verschiedene Formen der weichen Materie makroskopisch beschrieben. Es wird um die Frage der Ordnung gehen. Weiterhin wird die Frage sein, in welchem Sinn das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Ein übergreifendes Thema ist auch der Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik einerseits und der Funktion andererseits.
- In Kapitel 3 fragen wir uns, warum Materie überhaupt kondensiert. Wir sprechen über die Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Dabei ist der Zusammenhang zu den Materialeigenschaften nicht immer offensichtlich. Das wäre zu viel verlangt. Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind auch unabhängig vom Bezug zu den Materialien ein Kernelement unseres Weltverständnisses.
- In Kapitel 4 wenden wir uns explizit der Dynamik zu. Wir wählen ein Beispiel (das Fließverhalten einer Polymerschmelze), aber unter diesem Beispiel liegt das Konzept der linearen Antwort. (Es gibt auch eine nichtlineare Antwort.) Hier ist der Zusammenhang zum Material augenfälliger als in Kapitel 3. Das Fließverhalten von Polymeren ist sowohl Thema der Grundlagenforschung als auch – in erheblichem Umfang – eine praktische Herausforderung.

2 Die Zustandsformen der Materie

2.1 Phasen und Aggregatzustände

Die Welt sieht so aus, wie wir sie kennen, weil Atome und Moleküle miteinander wechselwirken und die Wechselwirkungen eine Organisation der Atome und Moleküle bewirken. Bisweilen führt die Wechselwirkung zu wohldefinierten Aggregaten von begrenzter Größe. Zum Beispiel macht die kovalente Bindung aus Atomen Moleküle – bestimmte Moleküle. Die hydrophobe Wechselwirkung macht aus Tensiden Mizellen und aus Lipiden die Biomembran. In einer Gasphase bilden sich unter dem Einfluss von physikalischen Wechselwirkungen bisweilen Cluster.

Oft ist aber auch die Anzahl der beteiligten Moleküle so groß, dass ihre genaue Anzahl keine Rolle spielt. Dann ist auch die Größe der Aggregate nicht mehr wohldefiniert, aber es gibt dann immer noch distinkt verschiedene Organisationsformen der Materie. Man spricht in einem weiteren Sinne von Aggregatzuständen und in einem engeren Sinn von Phasen. Der Begriff der Phase entsteht aus der Beobachtung, dass die



Übergänge zwischen den Phasen scharf sind. Bei Raumtemperatur liegt Wasser entweder als Flüssigkeit oder als Dampf vor (je nach Druck). Zwischenzustände existieren (im Gleichgewicht) nicht. Dass die Phasenübergänge so scharf sind, ist bemerkenswert. Der Sachverhalt hat – etwas verkürzt ausgedrückt – seine Ursache in der Kooperativität. Natürlich enthält kristallines Eis Defekte und natürlich ist die Anzahl der Defekte in gewissem Umfang variabel. Man könnte nun erwarten, dass für ein Medium mit steigender Temperatur die Anzahl der Defekte immer weiter zunehmen würde, solange bis man dieses Medium „amorph“ nennen würde statt „kristallin“. So ist es aber nicht, weil die Defekte ihrerseits miteinander wechselwirken. (Genauer: Wenn es so wäre, wären die beiden Grenz Zustände nicht zwei verschiedene Phasen.) Wir nehmen die scharfen Phasengrenzen für den Moment hin. Verwandt mit den scharfen Phasengrenzen sind wohldefinierte Ordnungs- (oder eben auch nur Nahordnungs-, Teilordnungs- oder Unordnungs-) Zustände.

Für den Terminus „Aggregatzustand“ verzichtet man auf diese scharfen Begrifflichkeiten. Ein gutes Beispiel ist das Plasma. Ein Plasma ist ein „Gas“ aus geladenen Teilchen. Es gibt keinen scharfen Übergang zwischen einem Gas aus neutralen Teilchen und einem Plasma. Es steigt einfach der Ionisierungsgrad graduell an. (Die Ionisierung erfolgt nicht kooperativ.)

Obwohl es keinen scharfen Übergang zwischen dem neutralen Gas und dem Plasma gibt (diese beiden Zustände also zu derselben „Phase“ gehören müssten) sind die Eigenschaften von Plasmen so grundverschieden von den Eigenschaften von neutralen Gasen, dass man sie als einen separaten Zustand, eben einen „Aggregatzustand“ auffasst. Man spricht bisweilen vom „vierten“ Aggregatzustand neben fest, flüssig und gasförmig.

Es gibt aber eine enorm große Vielzahl von weiteren Ordnungszuständen außer kristallin, flüssig, gasförmig und Plasma. Man möchte nicht abzählen. Zunächst gibt es „nicht-klassische“ Aggregatzustände bei hohen Drücken und/oder großen Temperaturen. Weiterhin gibt es eine enorme Vielfalt der

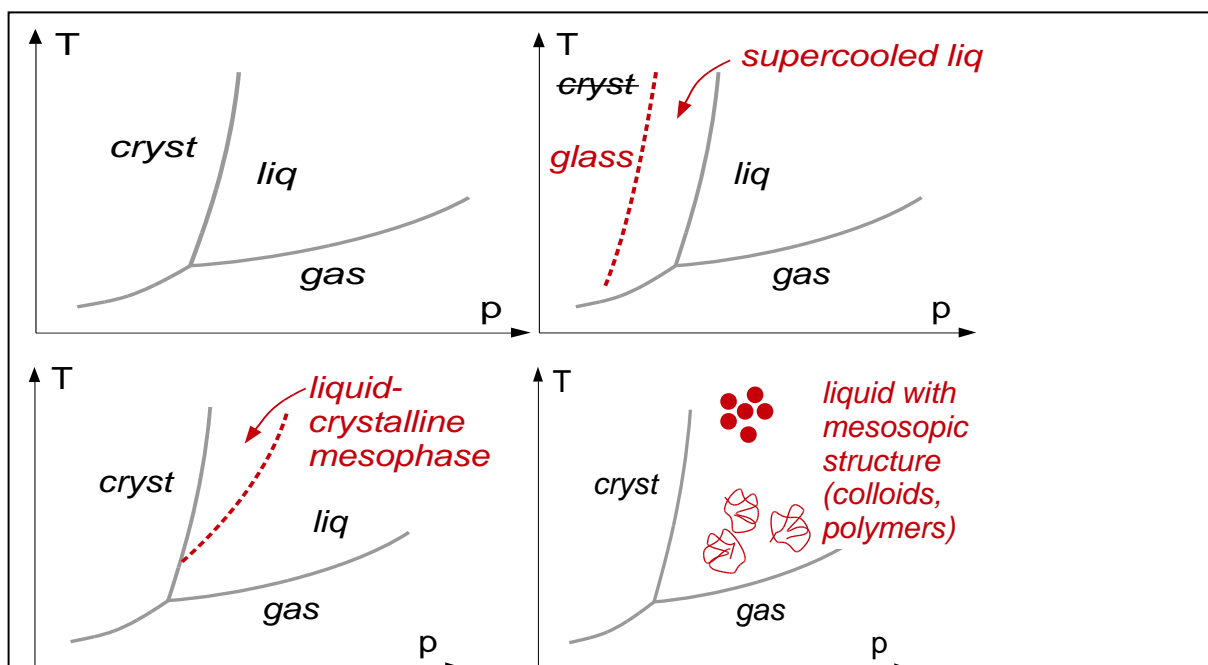


Abb. 2.2

Phasendiagramme in p - T -Form. Als „kondensierte weiche Materie“ gelten neben den Flüssigkeiten verschiedene komplexe Zustände, die in diesem Diagramm an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Festkörper eingeordnet sind.

Phasen von Kristallen, insbesondere wenn man Mischungen mit einbezieht. Es gibt einen gut bevölkerten Zoo von exotischen Phasen bei tiefen Temperaturen. Das alles soll uns hier nicht interessieren. Wir interessieren uns für einen – ebenfalls gut bevölkerten – Zoo von Phasen und Ordnungszuständen an der Grenze zwischen kristallin und flüssig.

Den Phasen, Aggregaten, Ordnungszuständen und Übergängen zwischen ihnen sind überlagert die „komplexen Systeme“. Was genau ein komplexes System ausmacht ist umstritten, aber wir kennen Beispiel: uns selbst. Komplexe Systeme sind nicht der Gegenstand dieser Vorlesung, aber so wie die Dinge auf dieser Erde nun mal liegen, sind die Bausteine der komplexen Systeme die Aggregate aus weicher kondensierter Materie. Achtung: „Phasen“ sind nicht Aggregate in diesem Sinn. Materialien haben oft eine Funktion, aber stehen eher selten im Kontext der Komplexität.

Im Folgenden geht es zunächst um die Zustände fest, flüssig und gasförmig. Später behandeln wir Zustände der Materie an der Grenze zwischen fest und flüssig. An dieser Stelle greift das einfache p - T -Diagramm (Abb. 1.2) zu kurz. „Fest“ und „flüssig“ sind für komplexe Medien nicht einfach durch eine Linie getrennt. Beispiele für Materialien an dieser Grenze sind die Polymere, die Kolloide, die Gläser und die Flüssigkristalle. Das Gebiet führt den Namen „weiche Materie“¹ („soft matter“, auch „soft condensed matter“ oder – weitgehend synonym – „complex fluids“). Übergreifende Themen sind das spontane Entstehen von räumlich begrenzten Aggregaten – bisweilen als *Selbstorganisation* bezeichnet – und das Zusammenspiel von *Ordnung und Beweglichkeit*.² Achtung: Ordnung und Beweglichkeit liegen z.B. auch der Funktion von Halbleiter-Bauelementen zugrunde. In Halbleitern sind die Elektronen und Löcher beweglich; ansonsten ist die Struktur weitgehend fixiert. Halbleiter gelten als Gegenstand der Festkörperphysik. Mit „Beweglichkeit“ ist im Folgenden eine strukturelle Beweglichkeit (z.B. eine Fließfähigkeit) gemeint.

2.2 Gase

Wir bleiben bei der kanonischen Schrittfolge der Physikalischen Chemie und behandeln zunächst die Gase. Ideale Gase sind maximal ungeordnet in dem Sinne, dass ihre Eigenschaften weitgehend von der Entropie bestimmt werden. Auch die kinetische Energie macht einen Beitrag zur Freien Energie, aber alle Wechselwirkungen zwischen den Molekülen werden vernachlässigt. Weil die Moleküle nur sporadisch in Kontakt miteinander stehen, sind Gase *kompressibel*. Sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht von Flüssigkeiten und Festkörpern gleichermaßen. Flüssigkeiten sind zwar in ihrer Gestalt leicht verformbar, die Dichte ist aber gleichwohl durch den festen Abstand zwischen den Nachbarn weitgehend fixiert.³ Die Kompressibilität von Flüssigkeiten ist meist etwas höher als die Kompressibilität der zugehörigen Kristalle, aber nicht viel höher. Inkompressibilität (will sagen: geringe Kompressibilität) ist ein Charakteristikum der *weichen kondensierten Materie*. Etwas technischer drückt man diesen Sachverhalt aus als $K \gg G$ mit K dem Kompressionsmodul und G dem Schermodul (Abschnitt 4.1). Manchmal sagt man auch „ $K = \infty$ “ (und meint damit, dass G viel kleiner ist als K). Gut komprimierbare Werkstücke bestehen oft aus Schäumen.

Weil Gase hoch-beweglich sind, erreichen sie das thermodynamische Gleichgewicht relativ schnell. Mit dem thermodynamischen Gleichgewicht ist meistens ein Gleichgewicht bei konstanter

¹ Eine Literaturempfehlung: Jones, R. P., *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press: 2002.
<https://epdf.pub/soft-condensed-matter6b49d9a722ffd66bf42e5e41686dd50736953.html>

² Ordnung und Beweglichkeit sind eine Vorbedingung für Funktion. In der Biologie tritt zu Ordnung und Beweglichkeit die *Komplexität* hinzu. Komplexität in Sinne der Komplexitätstheorie liegt in der weichen Materie nicht immer vor.

³ Weiche Materie hat den „Horror vacui“. Kleine Hohlräume sind energetisch sehr teuer.

	Kompressionsmodul	Schermodul, Scherviskosität
	$K = V \left(\frac{dp}{dV} \right)_T$	$G = \frac{\sigma}{\gamma}$ $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$ σ : Scherspannung, γ : Scherwinkel, $\dot{\gamma}$: Scher-Rate
Gas (Argon)	$K \approx p \approx 10^5 \text{ Pa}$ (bei 1 bar)	$\eta = 21 \text{ } \mu\text{Pa s}$
Einfache Flüssigkeit (Ethanol)	$K = 0.896 \text{ GPa}$	$\eta = 1.2 \text{ mPa s}$
Festkörper (Stahl)	$K = 160 \text{ GPa}$	$G \approx 80 \text{ GPa}$
Tabelle 2.1: Beispiele für Kompressionsmodul und Schermodul von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern		

Temperatur (isotherme Randbedingungen) und konstantem Druck (isobare Randbedingungen) gemeint. Für diese Randbedingungen nimmt im thermodynamischen Gleichgewicht die Gibbs'sche Freie Enthalpie G ihren minimalen Wert an. Zur Erinnerung: $G = U + pV - TS$. Weiter zur Erinnerung: Für vollständig abgeschlossene Systeme strebt nicht G zum Minimum, sondern es strebt die Entropie S zum Maximum. Das thermodynamische Gleichgewicht ist stets an ein „Extremalprinzip“ geknüpft, aber welche Größe genau extremal wird, hängt von den Randbedingungen ab. Testfrage: Unter welchen Bedingungen wird statt der Gibbs'schen Freien Enthalpie G die Helmholtz'sche Freie Energie A im Gleichgewicht minimal?

Sobald das Gleichgewicht erreicht ist, greift die Gleichgewichts-Thermodynamik. Obwohl unser Unwissen über die mikroskopischen Verhältnisse maximal ist, können wir aus eben diesem Sachverhalt (maximales Unwissen) eine ganze Reihe von makroskopischen Eigenschaften der betreffenden Probe errechnen. Es gilt $dG/dX = 0$ für alle Größen X außer p und T (den Randbedingungen). Z.B. führt für flüssige, kugelförmige Tropfen in einer Gasphase die Bedingung $dG/dr = 0$ (r der Tropfenradius) zum Kapillardruck, letzterer gegeben als $\Delta p = 2\gamma/r$ mit γ der Grenzflächen-Energie.

Die Zeitdauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts heißt manchmal *Relaxationszeit*. Auf lokaler Ebene (wenn kein Transport über makroskopische Distanzen involviert ist) verlangt Relaxation einige Stöße zwischen Gasmolekülen. Eine typische lokale Relaxation in Flüssigkeiten wäre die Orientierungs-Relaxation. Typische Zeitkonstanten für lokale Relaxationen in Gasen und Flüssigkeiten liegen im Nanosekunden-Bereich (auch schneller, 0.1 ns in Wasser). Wenn Transport involviert ist, hängt die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts von der Größe des betrachtenden Volumens ab. Druckausgleich findet auf der Zeitskala L/v (L die Gefäßgröße, v die Schallgeschwindigkeit) statt. Konzentrationsausgleich von Mischungen benötigt die Zeit L^2/D mit D der Diffusionskonstanten.

(Man nennt diese Zeiten in der Regel nicht „Relaxationszeiten“, weil sie von der Geometrie abhängen und damit keine intrinsischen Materialparameter sind. Diese Vorgänge laufen auf jedoch auf eine Relaxation hinaus.)

Weil Wechselwirkungen in idealen Gasen keine Rolle spielt, ist das ideale Gasgesetz – welches nur im Grenzfall hoher Verdünnung gilt – *universell*. Molekulare Eigenschaften spielen in Gasen eine eher untergeordnete Rolle (z.B. bei der Wärmekapazität, der Wärmeleitfähigkeit, und der Druck-Volumen-Beziehung von realen (!) Gasen).

Merke

- Gase sind wesentlich kompressibler als Flüssigkeiten und Festkörper.
- Gase erreichen das thermodynamische Gleichgewicht. Es greift die Gleichgewichts-Thermodynamik.

– Das ideale Gasgesetz gilt universell.

2.3 Kristalle

Wenn man die Zustandsformen der Materie nach Ordnung und Beweglichkeit ordnet, liegen Gase und Kristalle an den beiden entgegengesetzten Enden der Skala. Kristalle sind *hochgeordnet*. Fast alle Kristalle sind gleichzeitig weitgehend *unbeweglich*. Das liegt in der Natur der periodischen Ordnung.⁴ Sind Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht? Betrachte zunächst einen idealen Kristall am absoluten Nullpunkt. Für einen solchen Kristall macht die Frage nach dem thermodynamischen Gleichgewicht keinen Sinn, denn es gibt nur einen Mikrozustand. Das „thermodynamische Gleichgewicht“ impliziert, dass eine große Vielzahl von Mikrozuständen alle im Laufe der Zeit eingenommen werden (genauer: dass System und Umgebung jedem dieser Mikrozustände beliebig nahe kommen, System und Umgebung also „ergodisch“ sind). Wenn aber zu einem Makrozustand nur ein einziger Mikrozustand korrespondiert, stellt sich diese Frage gar nicht. Bei $T = 0$ verschwindet die Entropie und minimales G impliziert lediglich minimale Energie. Die Bezeichnung „thermodynamisches Gleichgewicht“ führt hier in die Irre.

Betrachte nun einen realen Kristall bei endlicher Temperatur. Ein realer Kristall hat strukturelle und konstitutionelle *Defekte*. Ein Beispiel: Hochreines Silizium hat nur 10^{11} Defekte/cm³. Man kann nicht davon ausgehen, dass Kristalle bezüglich der strukturellen Defekte ein Gleichgewicht erreichen würden. Festkörper haben ein *Erinnerungsvermögen*. Das ist dann bedeutsam, wenn – wie das beim Stahl der Fall ist – die Werkstoff-Eigenschaften weitgehend von den Defekten bestimmt werden. Die Grundeigenschaften des betreffenden Metalls werden mit der „thermomechanischen Behandlung“ (einer Temperaturbehandlung kombiniert mit Walzen oder Schmieden) eingestellt. Eine solche Behandlung wäre für Flüssigkeiten nicht denkbar. Defekte bestimmen nicht nur bei den Eigenschaften von Stahl. Auch das Verhalten von Halbleiter-Bauelementen auf Silizium-Basis wird von gezielt eingebrachten Verunreinigungen (von den Dotierstoffen) gesteuert.⁵

Defekte und ihre Beweglichkeit sind Gegenstand der „Defekt-Chemie“. Hochbewegliche Defekte sind die Ladungsträger in der Festkörper-Ionenleiter (Ag^+ in der Silber/Silberchlorid-Elektrode oder O^{2-} in Yttrium-dotiertem ZrO_2 bei $T \sim 1000$ °C). Eine gewisse Beweglichkeit gibt es (bei endlicher Temperatur) nicht nur für Defekte. Für Gold-Atome in Gold gibt es eine sehr kleine (aber messbare) Diffusionskonstante. Praktisch bedeutsam ist die Fließfähigkeit von Festkörpern auch in der Geologie. Steinsalz (NaCl) hat hier eine Sonderstellung, weil es sich – auf langen Zeitskalen und unter Scherspannungen oberhalb eines gewissen Schwellenwertes – wie eine Newtonsche Flüssigkeit verhält. Die „Viskosität“ wird mit $10^{18} - 10^{20}$ Pa s angegeben. Diese „Salz-Tektonik“ ist günstig für die Endlagerung von radioaktiven Müll.

Auch in Festkörpern kann ein thermodynamisches Gleichgewicht *bezüglich bestimmter Freiheitsgrade* bestehen. In Metallen gehören zu diesen Freiheitsgraden die Positionen der Elektronen des

⁴ Der Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik, auf den hier abgehoben wird, ist nicht immer trivial. Es gibt z.B. Materialien, die man lange Zeit für Flüssigkristalle (Abschnitt 2.6.1) hielt, die sich aber als Kristalle mit einer sehr kleinen kritischen Fließspannung erwiesen. Neuerdings wurden bei sehr tiefen Temperaturen periodische Strukturen („Kristalle“) gefunden, die ohne Strömungswiderstand fließen, also „suprafluid“ sind. Man spricht von „supersolids“. Manche „selbstorganisierte Strukturen“ (z.B. die Mizellen oder die Biomembran) sind zwar teilgeordnet, aber trotzdem im thermodynamischen Gleichgewicht (weil hoch-beweglich).

⁵ Es gibt nur wenige Beispiele für Materialien, die in reiner Form ihre optimalen Eigenschaften haben. Eines ist Diamant. Auch die Leitfähigkeit von Kupfer ist für hochreines Kupfer am besten. Interessanterweise besteht Plexiglas aus weitgehend reinem Polymethylmethacrylat (PMMA). Die meisten anderen Polymer-Werkstoffe enthalten Additive.

quasi-freien Elektronengases. Auch Phononen sind oft im thermodynamischen Gleichgewicht. Materialforschung an Festkörpern kann übersichtlich sein, solange es eine klare Trennung zwischen den eingefrorenen Freiheitsgraden einerseits und den Freiheitsgraden, welche das thermodynamische Gleichgewicht erreichen, andererseits gibt. Dann sind reproduzierbare Experimente in Reichweite. Schwierigkeiten machen diejenigen Freiheitsgrade, die langsam relaxieren.

Merke

- Kristalle erreichen das thermodynamische Gleichgewicht nicht. Das Erinnerungsvermögen ist technisch bedeutsam.
- Reale Kristalle haben eine Vielzahl von Defekten. Die Defekte bestimmen oft die Anwendungseigenschaften.

2.4 Flüssigkeiten

Flüssigkeiten liegen in ihren Eigenschaften zwischen den Kristallen und den Gasen in dem Sinne, dass sie sowohl eine gewisse (Nah-) Ordnung als auch eine gewisse Beweglichkeit haben. Chemie und die Biologie finden ganz überwiegend in Flüssigkeiten statt, weil Flüssigkeiten vielfältige Wechselwirkungen mit schneller Dynamik verbinden.

Man beachte, dass es Flüssigkeiten nur in bestimmten Temperaturbereichen gibt. Bei sehr tiefen Temperaturen sublimieren die Festkörper; bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes sind Flüssigkeiten und Gase nicht mehr zu unterscheiden. Der flüssige Zustand ist etwas speziell. Darüber hat schon van der Waals philosophiert. Er meinte, Theoretiker würden die Möglichkeit eines flüssigen Zustands übersehen haben, wenn sie nicht durch die Erfahrung darauf gestoßen worden wären.

Der flüssige Zustand hat eine *Nahordnung*. Eine Nahordnung impliziert mehrere Sachverhalte. Es ist immer ein *bevorzugter Abstand* zu den nächsten Nachbarn gemeint, und es ist immer eine bevorzugte Anzahl der nächsten Nachbarn (eine *Koordinationszahl*) im Spiel.⁶ Es kann weiterhin eine bevorzugte *relative Orientierungen* geben (insbesondere in Wasser). Bisweilen gibt es – direkte oder indirekte – Wechselwirkungen mit der *zweiten Schale*. Auch die lokale Dynamik kann interessant sein. Nahordnung wird intensiv studiert für die amorphen Polymere. Man beachte: Auch lokal besteht eine gewisse Unordnung, aber das Gesetz der großen Zahl greift nicht, weil ein kleines Molekül nur (ungefähr) 12 Nachbarn hat (statt tausende, wie die Polymerketten). Wegen der wenigen Nachbarn gibt es korrelierte Fluktuationen.

Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht. Sie haben kein Erinnerungsvermögen. Das thermodynamische Gleichgewicht erleichtert die modellierende Beschreibung. (Achtung: Gläser sind amorph, so wie die Flüssigkeiten auch, erreichen aber das thermodynamische Gleichgewicht nicht.)

Wasser spielt unter den Flüssigkeiten eine gewisse Sonderrolle. Die Hydrations-Energie von Ionen in Wasser ist in ihrer Größe vergleichbar mit der Gitterenthalpie von ionischen Kristallen. Ionen sind deshalb in Wasser löslich. Es gibt vielfältige elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Dies ist die wichtigste Besonderheit des Wassers. Etwas separat davon stehen die vielen H-

⁶ In anorganischen Gläsern ist die Koordinationszahl viel kleiner als 12. In Quarzglas (amorphem SiO₂) ist sie etwa 4. Jedes Silizium-Atom ist von 4 Sauerstoff-Atomen umgeben. Diese Tetraeder sind meist über die Ecken verknüpft. Es gibt viele energetisch nahezu äquivalente Möglichkeiten, die Tetraeder zu verknüpfen. Deshalb stellt sich oft kein regelmäßiges Gitter ein und das Material bleibt amorph (Abschnitt 2.5).

Brücken,⁷ die hydrophobe Wechselwirkung, und die komplizierte Nahordnung. Auf die Besonderheiten der Elektrolyte wird hier nicht weiter eingegangen.

Weil Flüssigkeiten weniger geordnet sind als Kristalle, spielen molekulare Details für deren Eigenschaften eine etwas geringere Rolle als bei den Festkörpern. Es gibt zwar wenige strikt universelle Eigenschaften von Flüssigkeiten, aber die verschiedenen (Raumtemperatur-)Flüssigkeiten sind einander gleichwohl in mancher Hinsicht ähnlich. Die betrifft u.a.:

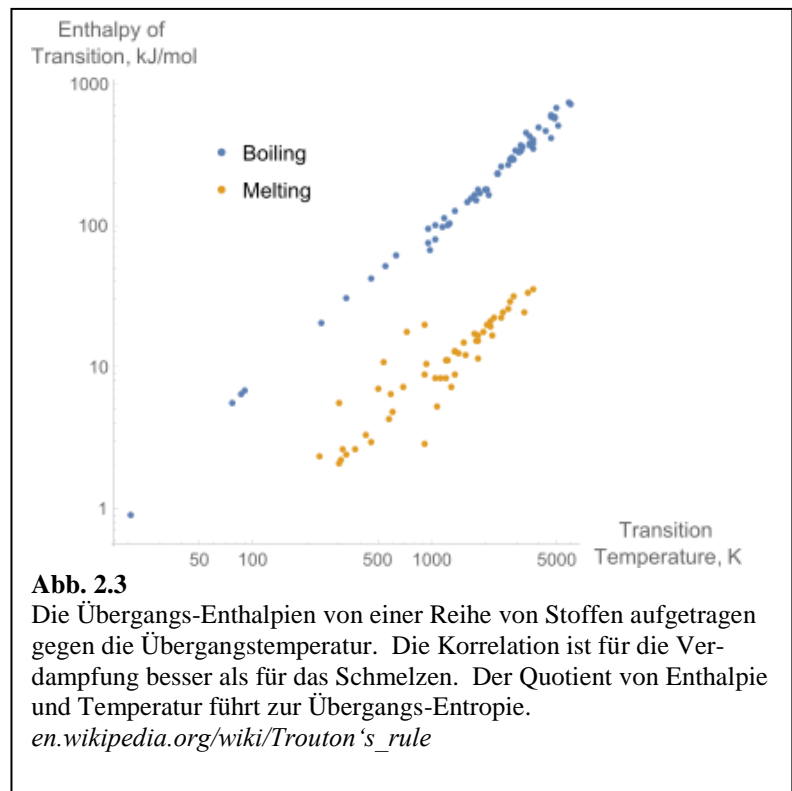
- die innere Kohäsion
- die Entropie
- die Viskosität
- die Diffusivität

Die *innere Kohäsion* wird am Einfachsten über die Grenzflächenenergie γ quantifiziert. Diese liegt für die gewöhnlichen Flüssigkeiten zwischen 10 mN/m (*n*-Pentan: $\gamma = 16$ mN/m) und 100 mN/m (Wasser: $\gamma = 72$ mN/m). Dies betrifft natürlich diejenigen Stoffe, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Flüssiges Helium ($T = 2 - 4$ K) hat eine Grenzflächenenergie zwischen 0.12 und 0.35 mN/m. Warum die Grenzflächenenergien der Raumtemperatur-Flüssigkeiten alle in einem gewissen Bereich liegen, ist klar: Wenn die innere Kohäsion höhere Werte annimmt, kristallisieren die betreffenden Stoffe oder sie verglasen. Wenn sie kleinere Werte annimmt, verdampfen sie. Quecksilber ist mit $\gamma = 486$ mN/m die berühmte Ausnahme. Die innere Kohäsion von Quecksilber ist wegen der metallischen Bindung hoch. Gleichwohl ist die Aktivierungs-Energie für lokale Umordnung klein. (Mehr zu dieser Aktivierungsbarriere wird in Abschnitt 2.5 berichtet.)

Die *Entropie* von Flüssigkeiten lässt sich anhand der Trouton-Regel abschätzen. Diese besagt:

Glg. 2.4.1

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{H} \sim 87 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} T_B$$



⁷ Man hat für eine dem Wasser verwandte Flüssigkeit (Hydrazinium-Trifluoroacetat) kürzlich einen flüssig-flüssig Phasenübergang gefunden. Es gibt für diese Substanz *zwei verschiedene* Formen der Nahordnung. Man spricht von dem HDA-LDA Übergang (HDA-LDA für high-density amorphous / low-density amorphous). Dieser wird von Simulationsrechnungen auch für Wasser vorhergesagt. Es sind aber im Fall von Wasser beide amorphen Phasen metastabil und konkret so instabil, dass sie bisher experimentell nicht gefunden wurden.

$\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ ist die molare Verdampfungs-Enthalpie, T_B ist der Siedepunkt („B“ für „boiling“). Abb. 1.3 zeigt experimentelle Daten.

Man möchte die Trouton-Regel für eine Aussage über die Kohäsions-Energie halten, aber diese Vorstellung greift zu kurz insofern, als die Kohäsions-Energie sowohl in $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ als auch in T_B eingeht und die Trouton-Regel eine Aussage über den Quotienten beider Größen macht. Bei Phasenkoexistenz gilt:⁸

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta_{\text{vap}} \bar{G} \\ &= \Delta_{\text{vap}} \bar{H} - T_B \Delta_{\text{vap}} \bar{S} \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.4.2}$$

G ist die Gibbs'sche Freie Enthalpie. Einsetzen von Glg. 2.4.1 in Glg. 2.4.2 führt zu einer Aussage über $\Delta_{\text{vap}} \bar{S}$ in der Form

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{S}(T = T_B) \approx 87 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \approx 10.5 R \quad \text{Glg. 2.4.3}$$

Achtung: Glg. 2.4.3 ist natürlich zunächst eine Aussage über die *Differenz* der Entropien der Flüssigkeiten und Gase. Abweichungen treten vor allem bei Flüssigkeiten mit H-Brücken auf. Diese sind vergleichsweise hochgeordnet und haben deshalb eine leicht erhöhte Übergangsentropie. Differenzen treten aber auch, wenn die Entropie der Gase anomal gering ist. Das tritt z.B. ein, wenn die Gase-Phase Cluster enthält.

Auch die *Viskositäten* der einfachen organischen Flüssigkeiten liegen alle in einem gewissen Bereich (etwa eine Dekade breit). Man fasst das Aneinander-Vorbeigleiten als einen thermisch aktivierten Prozess auf und schreibt

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Glg. 2.4.4}$$

η_0 ist der präexponentielle Faktor. η_0 hängt vor allem von der Rate ab, mit der die Moleküle sich wechselseitig stoßen (10^{13} s^{-1}). Umordnungsprozesse werden mit etwa dieser Rate versucht. E_A ist eine Aktivierungsenergie. Sie liegt etwas unter der molaren Verdampfungsenthalpie. Weil die innere Kohäsion für die Raum-Temperatur-Flüssigkeiten ähnlich ist, sind es auch die Viskositäten. Sie liegen im Bereich von $10^{-3} \text{ Pa s} = 1 \text{ mPa s}$.

An die Viskosität geknüpft ist die *Diffusivität*. Betrachte zunächst kolloidale Kugeln mit einem Durchmesser weit größer als dem Durchmesser der Moleküle und betrachte weiterhin eine Situation mit hoher Verdünnung. Für solche Kugeln gilt die Stokes-Einstein-Relation

⁸ Dies gilt bei für alle Fälle von Phasen-Koexistenz, nicht nur bei Flüssig/Dampf-Koexistenz.

Glg. 2.4.5

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Der Index *SE* bezeichnet die Diffusion nach *Stokes* und *Einstein*. Der Term $6\pi\eta r$ im Nenner heißt auch Stokes'scher Reibungskoeffizient, meist mit ξ bezeichnet. Der Stokes'sche Reibungskoeffizient ist der Quotient aus Reibungskraft und Geschwindigkeit. Man kann ihn mit Sedimentations-Experimenten messen. Verwechseln Sie nicht diesen Reibungskoeffizienten mit der Größe $\mu = F_{\parallel}/F_{\perp}$ aus der Tribologie. μ ist dimensionslos. Stokes hat den Reibungskoeffizienten für Kugeln errechnet als

Glg. 2.4.6

$$\xi = 6\pi\eta r$$

Dies ist das „Stokes Gesetz“. Einstein leitete die folgende Relation her⁹

Glg. 2.4.7

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{\xi}$$

Kombination von Glg. 2.4.5 und Glg. 2.4.6 führt zum Stokes-Einstein-Gesetz (Glg. 2.4.4).

Angewandt auf Moleküle gilt das Stokes-Einstein-Gesetz zunächst nicht, weil Moleküle erstens keine Kugeln sind und weil sie zweitens nicht wesentlich größer sind als die Moleküle der Umgebung. Man schreibt gleichwohl

Glg. 2.4.8

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h}$$

und fasst diese Relation aber als eine *Definition* des hydrodynamischen Radius r_h auf im Sinne von

Glg. 2.4.9

$$r_h := \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{SE}}$$

Diese Definition ist hilfreich, weil r_h oft in der Größenordnung des halben Moleküldurchmessers liegt und weil es eine Korrelation zwischen Viskosität und Molekülgröße einerseits und Diffusivität andererseits gibt. Je viskoser ein Medium, desto langsamer die Diffusion.¹⁰ Je größer ein Molekül oder ein Körper, desto langsamer dessen Diffusion. Deshalb sind die Botenstoffe in der Biologie (Hormone,

⁹ Diese Relation geht in ihrer Bedeutung über die Diffusion hinaus, denn sie das bekannteste und wichtigste Beispiel für das *Fluktuationen-Dissipations-Theorem*. In großen Bereichen der Physik gibt es einen Zusammenhang zwischen spontanen Fluktuation einer Größe einerseits (hier: Fluktuationen der Geschwindigkeit) und dem Widerstand, welchen das Medium der korrespondierende externen Kraft entgegen setzt (hier: die Reibung). Eine solche Relation gibt es z.B. auch für den elektrischen Widerstand und das Stromrauschen in Ohm'schen Drähten. Die Fluktuationen der Geschwindigkeit hängen mit der Diffusion über die Relation $D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(t) v(t+\tau) \rangle_t d\tau$ zusammen. Die Diffusivität ist bis auf einen Faktor 3 das Integral über die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion.

¹⁰ Deshalb benötigt man für Batterien Elektrolyte mit einer möglichst geringen Viskosität.

Man betrachtet in der Elektrochemie bisweilen ein sogenanntes „Walden-Produkt“, nämlich das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit und der Viskosität des Lösungsmittels. Dieses Produkt hängt oft schwach von der Wahl des Lösungsmittels ab – letzteres die „Walden'sche Regel“. Konkret gilt die Walden'sche Regel allerdings als wenig zuverlässig.

Neurotransmitter, second messengers) kleine Moleküle, nicht Proteine. (Dafür gibt es noch weitere Gründe.)

Weil die meisten kleinen Moleküle ungefähr 1 nm groß sind, und weil die Viskositäten der meisten einfachen Flüssigkeiten mit mPa s-Bereich liegen, darf man sich für die Diffusivität von kleinen Molekülen in den gewöhnlichen Flüssigkeiten die Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ merken.¹¹

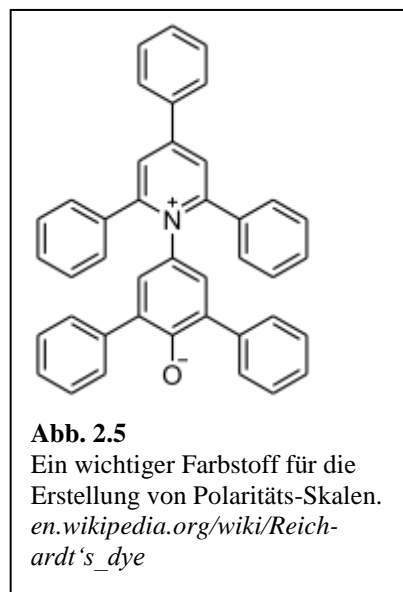
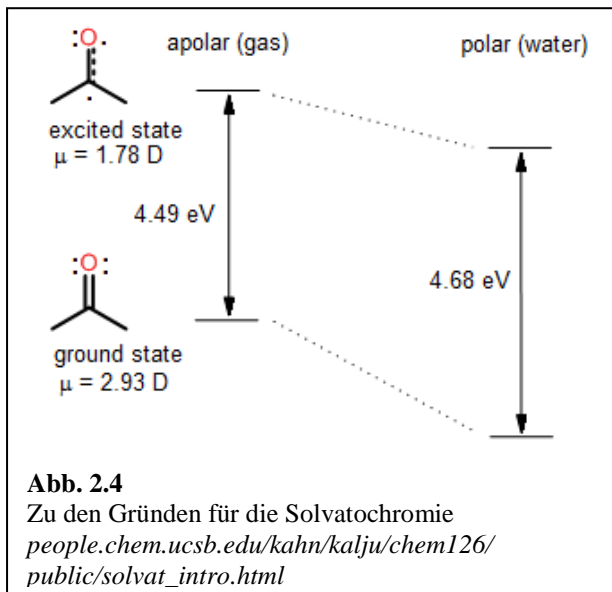
Eine Randbemerkung zur Diffusion von Stoffen, welche *nicht* verdünnt vorliegen. Für diese Stoffe gilt die Stokes-Einstein Relation nicht. Man unterscheidet zwischen einem kooperativen Diffusionskoeffizienten D_{coop} und einem Selbst-Diffusionskoeffizienten, D_{self} . Der Parameter D_{coop} bestimmt den Stofftransport gemäß dem 1. Fickschen Gesetz. Man schreibt $J = -D_{coop} \nabla c$ mit J dem Flussdichte und c der Konzentration. Der Parameter D_{self} beschreibt die Brown'sche Bewegung gemäß $\langle (r - r_0)^2 \rangle = 6D_{self} t$ mit $\langle (r - r_0)^2 \rangle$ dem mittleren Verschiebungsquadrat (englisch: mean-square-displacement, MSD). Bei hoher Verdünnung gilt $D_{coop} \approx D_{self} \approx D_{SE}$. Abseits der hohen Verdünnung sind die quantitativen Details der Diffusion kompliziert. Das gilt insbesondere in Gemischen von mehr als zwei Stoffen.

Aus der Relation $\langle (r - r_0)^2 \rangle = 6D_{self} t$ folgt, dass das root-mean-square-displacement (rms-displacement) proportional zu $t^{1/2}$ ist. Die Steigung dieser Funktion bei kleinen Zeiten ist groß. *Daraus folgt, dass die Diffusion auf kleinen Skalen (z.B. in einer biologischen Zelle) durchaus effizient ist.* Auf größeren Skalen (z.B. für den Sauerstoff-Transport von der Lunge zum Kopf) reicht die Diffusion nicht aus und man benötigt konvektiven Transport, bewerkstelligt durch eine Pumpe.

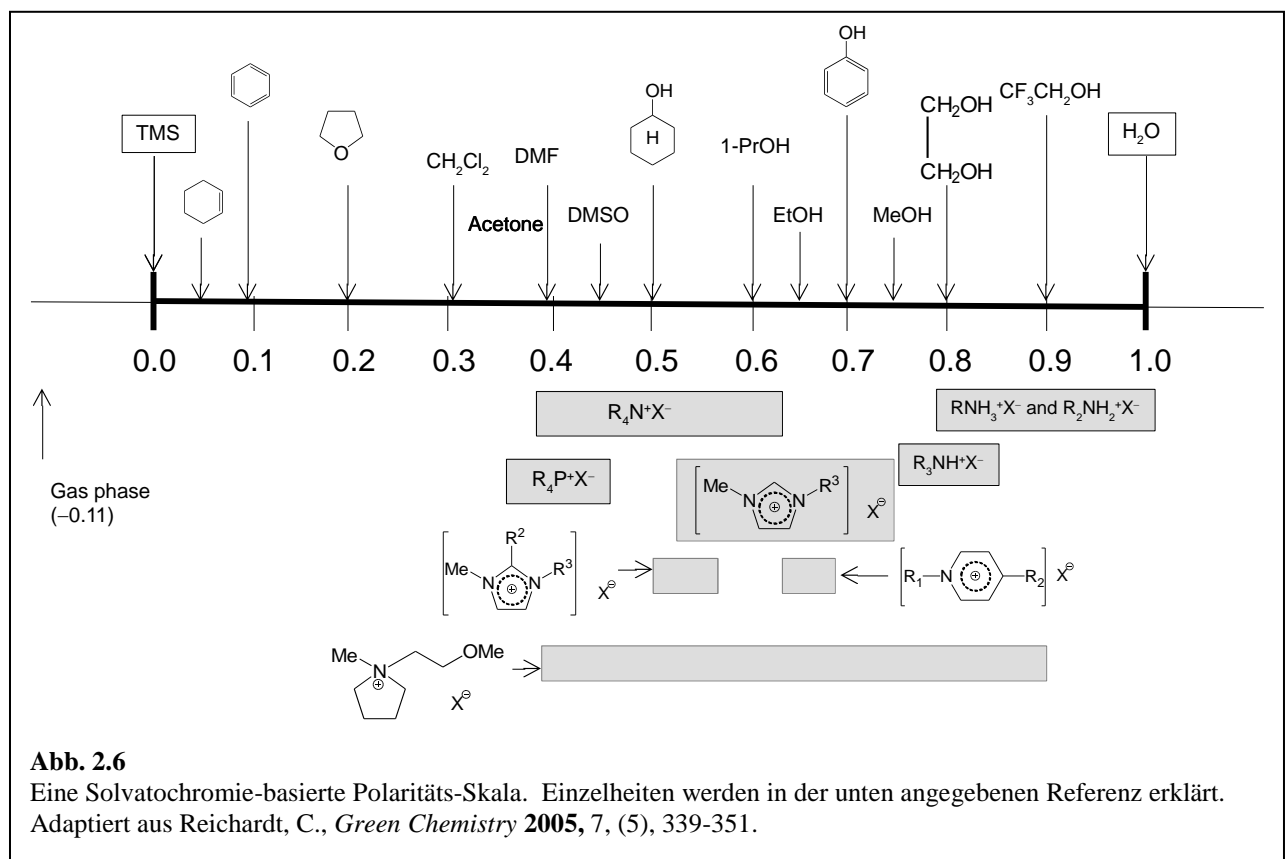
Wenn die gewöhnlichen Flüssigkeiten (nicht Polymere, nicht Quecksilber, nicht ionische Flüssigkeiten) untereinander große Ähnlichkeit aufweisen, fragt man sich, ob man die (eher kleinen) Variationen in den Eigenschaften in einige wenige Parameter kondensieren kann. Man würde dann Flüssigkeiten anhand dieser Parameter klassifizieren. Die Parameter sollten die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen abbilden. Die Grenzflächenspannung ist einer dieser Parameter, denn sie ist eng verknüpft mit der Kohäsionsenergie. Die Dichte ist eher nicht ein solcher Parameter. Wenn ein Elektrolyt Brom und Cäsium enthält statt Natrium und Chlorid, hat der erstere Elektrolyt eine höhere Dichte, aber es handelt sich immer noch um einen Elektrolyten mit den klassischen Eigenschaften eines Elektrolyten. Die Dichte als Parameter sagt in diesem Fall nicht viel über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen aus. Diese Parametersätze sind auch von Bedeutung für die *Mischbarkeit* von Flüssigkeiten. Diese ist zunächst besser als die Mischbarkeit von Kristallen. *Besonders gut miteinander mischbar sind einander ähnliche Flüssigkeiten* (Gleiches löst Gleiches“, Abschnitt 3.12).

¹¹ An dieser Stelle mag man sich merken:

- Die Diffusivität von Wärme – gegeben als $\lambda = \kappa/(c_p \rho)$ mit κ der Wärmeleitfähigkeit in Einheiten von Watt/(m²sK), c_p der Wärme-Kapazität und ρ der Dichte – ist um etwa einen Faktor 1000 größer als die Diffusivität von Molekülen
- Die Diffusivität von Impuls (genauer: von Vortizität, von der Größe $\nabla \times v$) – gegeben als $\nu = \eta/\rho$ mit η der dynamischen Viskosität und ν der kinematischen Viskosität – ist um etwa einen Faktor 1000 größer als die Diffusivität von Molekülen. Achtung: Diese Abschätzungen gelten für Flüssigkeiten. Für Gase sagt die kinetische Gastheorie die Relation $\lambda \approx \nu \approx D$ voraus.



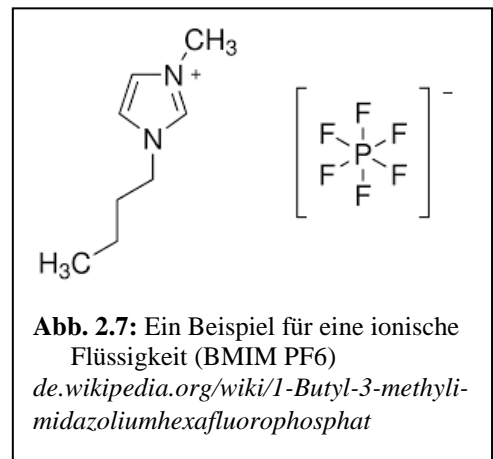
Die *Polarität* gehört zu den Parametern, anhand derer man Flüssigkeiten klassifiziert. Die Polarität spielt eine große Rolle für die Mischbarkeit, aber darüber hinaus auch (z.B.) für die Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Reaktionen in Lösung. Ein ab-initio Verständnis dieser Lösungsmittel-Einflüsse ist für die meisten Anwendungsfälle nicht in Reichweite. Gleichwohl ist plausibel, dass lokale elektrische Felder (letztere in polaren Medien stärker als in unpolaren Medien) eine Rolle spielen. Wenn man nun versucht, die Vielzahl der praktischen Erfahrungen mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln in einen „Polaritätsparameter“ zu verdichten, findet man, dass die Dipoldichte (z.B. in



Einheiten von Debye/nm³)¹² kein guter Polaritätsparameter ist. Als günstig haben sich Parameter herausgestellt, welche auf dem *solvatochromen Effekt* beruhen. Die Polarität eines Lösungsmittels nimmt Einfluss auf die Energien von Grundzustand und angeregtem Zustand von bestimmten Farbstoffen (Abb. 1.6). Der Effekt ist besonders stark, wenn sich das Dipolmoment der Sonde während des Übergangs ändert. Wegen des solvatochromen Effekts eignen sich solche Farbstoffe als Polaritäts-Indikatoren. Besonders häufig tabelliert wird der sogenannte ET₃₀-Wert.¹³ Abb. 1.6 zeigt eine auf Solvatochromie basierende Polaritäts-Skala.

Wir schließen mit einigen Kommentaren zu *ionischen Flüssigkeiten* (ionic liquids):

- Ionische Flüssigkeiten erhält man, indem man erstens die Ladung auf den Kationen delokalisiert und so die Coulomb-Wechselwirkung abschwächt, und indem man weiterhin flexible Seitenketten einführt.
- Ionische Flüssigkeiten haben
 - einen nahezu verschwindenden Dampfdruck
 - eine hohe Viskosität
 - oft ein breites elektrochemisches Fenster (wenn aufgereinigt)
 - interessante Eigenschaften als Lösungsmittel, insbesondere auch mit katalytischer Funktion für chemische Reaktionen.
- Der geringe Dampfdruck erklärt sich aus der Langreichweitigkeit der Anziehung (Coulomb-Potential, $\propto 1/r$). Diese verhindert eine Vereinzelung der Moleküle, stellt sich aber Umordnungen auf der lokalen Skala (wie sie sich beim viskosen Fließen einstellen) nicht entgegen.
- Was oben über die Quasi-Universalität der Eigenschaften von Flüssigkeiten gesagt wurde, gilt für die ionic liquids eher nicht.



Merke

- Flüssigkeiten kombinieren vielfache Wechselwirkungen mit schneller Dynamik. Deshalb sind sie als Lösungsmittel und umgebende Medien für chemische Reaktionen von großer Bedeutung.
- Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht.
- Flüssigkeiten haben eine Nahordnung.
- Wasser ist aufgrund der Löslichkeit von Ionen, der H-Brücken und der hydrophoben Wechselwirkung ein Sonderfall.
- Obwohl die Molekül-Eigenschaften einen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften von Flüssigkeiten haben, sind Raum-Temperatur-Flüssigkeiten einander in vielerlei Hinsicht ähnlich. Dies betrifft die innere Kohäsion, die Entropie, die Viskosität und die Diffusivität.
- Flüssigkeiten sind besser miteinander mischbar als Kristalle. Es gilt oft (aber nicht immer) die Regel „Gleiches löst Gleiches“.
- Polarität hat viele Konsequenzen. Polarität wird gerne über die Farbe von Indikator-Farbstoffen quantifiziert. Der Effekt beruht auf der Solvatochromie.

¹² Eine Debye entspricht $3.33 \cdot 10^{-30}$ Cm. Wenn man durch die Elementarladung teilt, ergibt sich ein hypothetischer Abstand der Punktladungen von 0.2 \AA (will sagen $1D = e \cdot 0.2 \text{ \AA}$).

¹³ Reichardt, C., *Green Chemistry* **2005**, 7, 339.

- Die Viskosität der einfachen Flüssigkeiten liegt im Bereich von mPa s. Die Diffusivität liegt im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.
- Bei hoher Verdünnung gilt die Stokes-Einstein-Relation ($D_{SE} = k_B T / (6\pi\eta r_h)$). In konzentrierten Lösungen muss man den kooperativen Diffusionskoeffizienten und den Selbstdiffusionskoeffizienten (beide dann $\neq D_{SE}$) unterscheiden.
- Wegen $\langle (r - r_0)^2 \rangle = 6Dt$ ist die Diffusion auf kleinräumigen Skalen ein effizienter Transport-Mechanismus.

2.5 Gläser

Das Fließen eines Mediums wird durch thermisch aktivierte Platzwechselfvorgänge hervorgerufen. Die Viskosität steigt deshalb mit sinkender Temperatur.^{14,15} Wenn man Flüssigkeiten abkühlt, kommt es oft zur Kristallisation. Fast immer kann man die Flüssigkeiten aber auch *unterkühlen*. Kristallisation ist ein nukleierter Prozess und die spontane Keimbildung kann – je nach Komplexität des Kristallgitters – langsam sein. Heterogene Nukleation kann man mit sauberen Gefäßwänden unterbinden. Manche Stoffe – insbesondere die ataktischen Polymere – haben *eingefrorene* Unordnung, die eine Kristallisation nahezu unmöglich macht.¹⁶ Auch mit Stoffgemischen kann man eine Kristallisation unterbinden, sogar für Metalle.¹⁷ Man kann relativ leicht Substanzpaare finden, die nicht co-kristallisieren, obwohl die Substanzen einzeln sehr wohl kristallin vorliegen würden. Diese Paare bilden „eutektische Gemische“.

Wenn man eine unterkühlte Flüssigkeiten immer weiter abkühlt, wird die Viskosität irgendwann unmessbar groß und die Flüssigkeit wird zum Glas. Es gibt verschiedene Definitionen der Glas-temperatur T_G . Eine besagt, dass bei T_G die Viskosität den Wert von 10^{12} Pa s überschreitet. Der Wert von 10^{12} Pa s erklärt sich wie folgt. Für viskoelastische Materialien kann man eine Relaxationszeit abschätzen als $\tau = \eta/G_\infty$ mit G_∞ dem elastischen Schermodul im Grenzfall hoher Frequenzen.¹⁸ Dieser elastische Schermodul¹⁹ ist für organische Stoffe in der Größenordnung von 10^9 Pa. (Für anorganische Stoffe ist er um einen Faktor 10 – 100 höher.) Man kann sich diesen Wert aus den Eigenschaften der chemischen Bindung plausibel machen. Dazu stellt man sich den Festkörper als eine Ansammlung von Hooke'schen Federn vor. Die Federkonstante wird ungefähr den Wert ε/a^2 haben mit ε der Bindungsenergie ($\varepsilon \sim 3 \text{ eV} = 3 \times 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) und a der Bindungslänge ($a \sim 2 \text{ \AA}$). Der makroskopische Modul muss proportional zur Anzahl der Federn pro Einheitsfläche senkrecht zur Zugrichtung sein und weiterhin invers proportional zur Anzahl der Federn pro Einheitslänge in Zugrichtung sein. Wenn das Volumen der Feder a^3 ist, ergibt sich $G \sim \varepsilon/a^3$. Mit den Zahlenwerten von oben ergibt sich $G \sim 60 \text{ GPa}$. Diese Abschätzung ist gut für anorganische Stoffe. Für organische Stoffe liegt man etwas tiefer, u.a. weil es dort viele zwischenmolekulare (statt intramolekulare) Wechselwirkungen gibt. Zurück zur Relaxationszeit: Für $\eta = 10^{12} \text{ Pa s}$ und $G = 10^9 \text{ Pa}$ ergibt sich τ zu 1000 s. Man hat

¹⁴ Dies ist ein Problem für Motoröle. Bei diesen wünscht man sich eine temperaturunabhängige Viskosität. Diese kann man erreichen, indem man dem Öl Polymere zusetzt, die in diesem Lösungsmittel (dem Öl) bei hohen Temperaturen aufquellen.

¹⁵ Bei Gasen steigt die Viskosität mit der Temperatur, weil Stöße häufiger werden. Bei Ohm'schen Widerständen steigt der Widerstand mit der Temperatur, weil die Elektronen häufiger an Phononen streuen.

¹⁶ Siehe Fußnote 6 für die Bedingungen dafür, dass anorganische Oxide beim Abkühlen den amorphen Zustand einnehmen.

¹⁷ Metalle kristallisieren aufgrund der ungerichteten metallischen Bindung normalerweise gut auch dann, wenn die Einheitszelle kompliziert aufgebaut ist. Diese Struktur muss von dem System in Rahmen in vielfachen Umordnungen mit try and error gefunden werden.

¹⁸ Im Grenzfall unendlich hoher Frequenz verhalten sich alle Medien elastisch, weil das Medium keine Zeit zur Relaxation hat. Im Grenzfall hoher Frequenzen hängt der Schermodul nicht mehr von der Frequenz ab. Bei moderaten Frequenzen ist das sehr wohl der Fall, siehe Abschnitt 4.1.3.

¹⁹ Es ist *der* Modul (maskulin), nicht das Modul.

den Glaspunkt zu $\eta(T_G) = 10^{12}$ Pa s gelegt, weil man sich dachte: „Länger als 1000 s (~ 20 min) soll ein Experiment nicht dauern.“ Hier gibt es offensichtlich eine gewisse Beliebigkeit.

Eine Randbemerkung zur Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität. Im Glasbereich wird Glg. 2.4.4 (im Kern eine Arrhenius-Gleichung) durch die sogenannte Vogel-Fulcher-Gleichung ersetzt:

Glg. 2.5.1

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_A}{R(T - T_{VF})}\right)$$

T_{VF} ist die Vogel-Fulcher-Temperatur. Für viele Polymere liegt T_{VF} etwa 50 K unter T_G . Über die unendliche Viskosität bei $T = T_{VF}$ sollte man sich nicht unnötig Gedanken machen. T_{VF} ist das Ergebnis einer Extrapolation. Mit naiven Interpretationen von Extrapolationen kann man immer kuriose Szenarien entwerfen.²⁰ Das Vogel-Fulcher-Verhalten wird gewöhnlich mit der *Kooperativität* der Bewegungen im Glasbereich begründet. Nach dieser Vorstellung gleiten in stark unterkühlten Flüssigkeiten nicht mehr einzelne Moleküle aneinander vorbei. Es re-arrangieren stattdessen sich stets größere Bereiche gemeinsam.

Aus materialwissenschaftlicher Sicht haben die Gläser eine Reihe von Besonderheiten:

- Gläser sind homogen und isotrop. Metalle und Keramiken sind im Unterschied dazu so gut wie immer polykristallin und lokal anisotrop.
- Aufgrund der Homogenität sind die nicht-metallischen Gläser transparent.
- Die Homogenität ist nachteilig für das Bruchverhalten. In heterogenen Materialien kommen Risse oft an den Heterogenitäten zum Stillstand. Bei Gläsern fehlt dieser Mechanismus. Deshalb sind Gläser oft spröde.
- Gläser sind nicht duktil. Duktilität beruht meistens auf einem Abgleiten an Kristall-Ebenen. Defekte stehen der Duktilität entgegen. In einem gewissen Sinn bestehen Gläser ausschließlich aus Defekten.
- Die geringe Duktilität zieht eine geringe Schallabsorption nach sich. Dies führt zu dem bekannten „glockenhellen Klang“ von Weingläsern.
- Eine Besonderheit der metallischen Gläser: Weil die magnetische Domänenbildung mit magnetischem Pinning fehlt, sind die „bulk metallic glasses“ (BMGs) gute Weichmagneten.
- Das graduelle Erweichen von Polymeren am Glaspunkt ist von Vorteil für deren Verarbeitung.

In den Materialwissenschaften spielen die Glas-Keramiken heute eine ähnlich große Rolle wie die Gläser. Wenn die kristalline Phase kubische Symmetrie hat, ist auch die kristalline Phase isotrop und das Material ist weitgehend transparent. (Es bleibt ein kleiner Brechungsindex-Unterschied zwischen kristallinen und amorphen Bereichen.) Wegen der Teilkristallinität haben die Glaskeramiken oft günstigere mechanische Eigenschaften als die Gläser (Elastizitäts-Modul, Härte, ...).

Eine Besonderheit ist das „Zerodur“. Es gibt spezielle Keramiken, die einen negativen Wärmeausdehnungs-Koeffizienten haben. Wenn diese Stoffe im korrekten Mengenverhältnis in eine Glas eingebracht werden, resultiert ein Material mit verschwindendem Wärmeausdehnungs-Koeffizienten. Man kennt dies Material von den Herdplatten.

²⁰ Wenn Sie 10 € auf die Bank tragen und die Bank 1% Zinsen zahlt, werden Ihre Nachfahren im Grenzfall unendlicher Ansparszeit unendlich reich.

Wir treten an dieser Stelle zwei Mythen entgegen:

- Es ist zwar richtig, dass es für Gläser kurz unterhalb der Glastemperatur noch ein langsames Fließen geben kann. Für die berühmten Kirchenfenster, welche im Laufe der Jahrhunderte in der Weise geflossen sein sollen, dass sie heute unten dicker seien als oben (Konjunktiv irrealis), ist das Fließen unmessbar langsam. Der behauptete Effekt ist nicht nachweisbar und macht auch keinen Sinn. Obwohl man das eigentlich nicht tun darf, extrapolieren wir das Glg. 2.4.4 für ein Silikat-Glas bis zu Raumtemperatur. (Es muss Glg. 2.4.4 – eine Arrhenius-Gesetz – sein; das Vogel-Fulcher-Gesetz würde bei Raumtemperatur eine negative Viskosität vorhersagen.) Wenn man ansetzt $T_g = 800^\circ\text{C}$, $E_A \sim 100 \text{ kJ/mol}$ und $\eta(T = T_g) = 10^{12} \text{ Pa s}$, ist die Viskosität bei $T = 298 \text{ K}$ vorhergesagt als $\eta \sim 3 \times 10^{34} \text{ Pa s}$. Rechne für die Abschätzung mit einer Relaxationszeit $\tau = \eta/G$ und $G = 30 \text{ GPa}$. Es ergibt sich $\tau = 10^{25} \text{ s}$.
- Rheologen beginnen ihre Vorlesung oft mit den Worten „panta rei“ (zu Deutsch „Alles fließt“) und verweisen darauf, dass auch die Berge sich bewegen. Eine ihrer Kennzahlen benennen die Rheologen nach Deborah, die im Buch Richter, Kapitel 5, Vers 5 (in dem „Deborah-Lied“) berichtet, die Berge hätten gewankt. *Mineralisches Gestein fließt aber nur unter hohem Druck*. Unterhalb der Fließgrenze ist es elastisch. Die Asteroiden fließen *nicht*. Die Alpen und das Himalaya fließen nur in großer Tiefe (bei hohem Druck). Dass die Alpen im Laufe der Zeit an Höhe verlieren, ist vor allem eine Konsequenz der Erosion (ein Abtrag ausgehend von der Oberfläche, kein Fließen).

Eine andere Definition von T_G (unabhängig von „ $\eta = 10^{12} \text{ Pa s}$ bei $T = T_G$ “) leitet sich aus dem Temperatur-Volumen-Diagramm ab (Abb. 1.7). Das Experiment startet stets im flüssigen Zustand (also bei hohen Temperaturen), denn dort besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht (also ein wohldefinierter Ausgangszustand). Beim Abkühlen sinkt das Volumen, denn der Wärmeausdehnungskoeffizient ist (meistens) positiv. (Typische Werte für den Wärmeausdehnungskoeffizienten sind einige 10^{-6} K^{-1} .) Falls es zur Kristallisation kommt, sinkt bei dieser Temperatur das Volumen sprunghaft.²¹ Andernfalls setzt sich der Volumenschrumpf gleichmäßig fort. Bei der Glastemperatur T_G gibt es einen Knick. *Bei T_G fällt das Material aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die betreffenden Freiheitsgrade frieren ein.* Gemäß einer Mehrheitsmeinung ist dies ein rein kinetischer Übergang ohne jede strukturelle Veränderung.²² Röntgen-Diffraktogramme an Gläsern zeigen keine Unterschiede zu Röntgen-Diffraktogrammen an Schmelzen. Weil der Glasübergang ein kinetischer Übergang ist, ist auch die Glastemperatur Kühlraten-abhängig: Je langsamer man kühlt, desto später verliert das Material die Fähigkeit zu relaxieren. Man sollte aber bedenken, dass Röntgenbeugung nur die

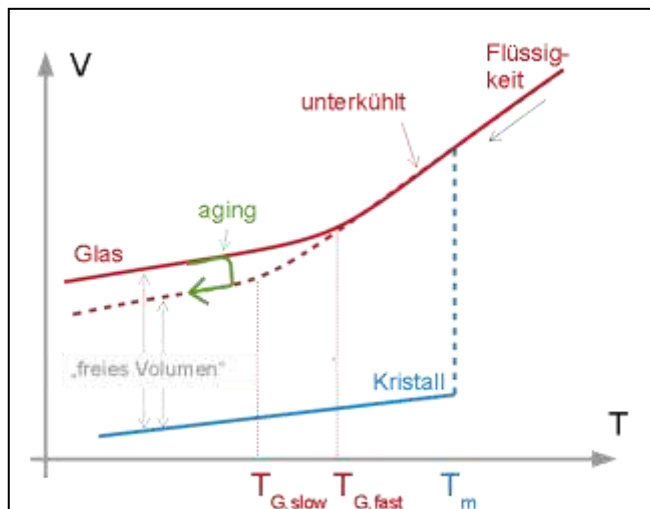


Abb. 2.8

Der Glasübergang äußert sich unter anderem in einem Knick in der Temperatur-Volumen-Beziehung. Am Glaspunkt fällt die unterkühlte Flüssigkeit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Je langsamer die Abkühlung, desto tiefer die Glastemperatur.

Andernfalls setzt sich der Volumenschrumpf gleichmäßig fort. Bei der Glastemperatur T_G gibt es einen Knick. *Bei T_G fällt das Material aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die betreffenden Freiheitsgrade frieren ein.* Gemäß einer Mehrheitsmeinung ist dies ein rein kinetischer Übergang ohne jede strukturelle Veränderung.²² Röntgen-Diffraktogramme an Gläsern zeigen keine Unterschiede zu Röntgen-Diffraktogrammen an Schmelzen. Weil der Glasübergang ein kinetischer Übergang ist, ist auch die Glastemperatur Kühlraten-abhängig: Je langsamer man kühlt, desto später verliert das Material die Fähigkeit zu relaxieren. Man sollte aber bedenken, dass Röntgenbeugung nur die

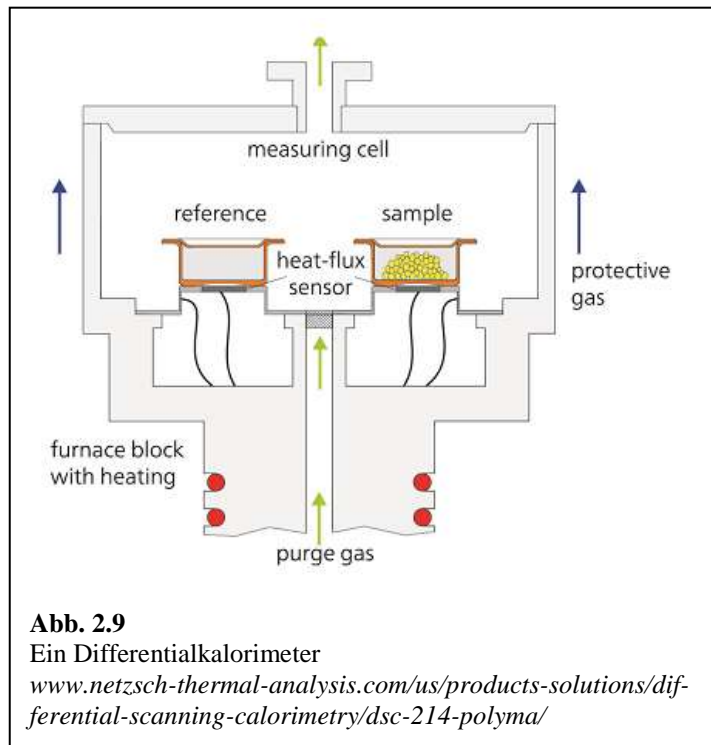
²¹ Ausnahme: Wasser dehnt sich am Gefrierpunkt aus.

²² Puristen vermeiden deshalb das Wort „Glasübergang“ und sprechen stattdessen vom „Glaspunkt“.

Paarkorrelationsfunktion sichtbar macht. Höhere Korrelationen bleiben verborgen (siehe auch Abschnitt 2.7).²³ Es ist intensiv (auch mit Computersimulationen) nach einem Ordnungsparameter gesucht worden, der bei T_G seinen Wert ändern würde. Die Frage wird kontrovers diskutiert.²⁴

Kontrovers diskutiert wird weiterhin die Frage, in welchem Umfang die Phänomenologie des Glasübergangs universell sei. Es gibt eine ganze Reihe von Sachverhalten, die bei organischen, anorganischen und metallischen Gläsern in gleicher Weise auftreten, ohne dass der Grund offensichtlich wäre. Einer davon ist, dass es in allen Fällen Anzeichen für kooperative Bewegung gibt. Einer vermuteten Universalität wird entgegengehalten, dass insbesondere die polymeren Glasbildner eine ganz erfrischend detaillierte und – zumindest in Teilen – molekular verstandene Dynamik zeigen. Diese Dynamik friert am Glaspunkt in der einen oder anderen Weise ein. Dieses detaillierte Verständnis mit universellen Approximationen zu überdecken, liefert keine weiteren Einsichten in die Natur des Glasübergangs.

Abb. 1.8 suggeriert, dass der Glasübergang eintritt, wenn ein bestimmtes Volumen pro Mol unterschritten wird. Man bezeichnet die Differenz zwischen dem molaren Volumen des Glases und dem molaren Volumen des Kristalls gelegentlich als „freies Volumen“. Die „free-volume-theory“ postuliert, dass der Glasübergang von einem Absinken des freien Volumens getrieben sei und dass das freie Volumen auch darüber hinaus die zentrale Größe sei, aus der sich alle physikalischen Eigenschaften des Glases ableiten. Gemäß dieser Vorstellung treibt die Temperatur den Glasübergang stets auf dem Umweg über die Dichte. Sie hat keinen direkten Einfluss. Im Rahmen der Theorie des freien Volumens ergeben sich eine Reihe von Gleichungen, die recht einfache Form haben und die manche Experimente gut beschreiben. Die Theorie des freien Volumens ist aber nicht rigoros begründet. Dass die Theorie des freien Volumens nicht strikt korrekt ist, beweist ein konzeptionell einfaches Experiment: Man führt die Abkühlung nicht, wie in Abb. 1.7 gezeigt, bei konstantem Druck durch, sondern bei konstantem Volumen. (Dazu muss man den Druck geeignet nachregeln.) Für solche isochor durchgeführten Experimente findet man ebenfalls



solche isochor durchgeführten Experimente findet man ebenfalls

²³ Eine höhere Korrelationen wäre z.B. die Wahrscheinlichkeit, dass ein drittes Partikel mit zwei anderen Partikeln ein gleichseitiges Dreieck bildet. Solche Korrelationen können mit Mikroskopie sichtbar gemacht werden. Mikroskopie ist an *kolloidalen* Glasbildern möglich. Mit solchen Abbildungen (Videos) wurden auch Details der kooperativen Bewegung jenseits des Glaspunkts beobachtet. Die Domänen, welche sich kooperativ reorganisieren, erwiesen sich als fadenförmige Gebilde. Achtung: Bei den Kolloiden wird der Glasübergang von der Konzentration getrieben (nicht von der Temperatur). Für harte Kugeln tritt der Glaspunkt bei einem Volumen-Anteil ϕ von $\phi \sim 0.55$ ein.

In jüngerer Vergangenheit wurde eine solche Mikroskopie mit TEM auch an molekularen Glasbildnern durchgeführt.

²⁴ Eine wichtige konkurrierende Theorie (die auch experimentelle Unterstützung hat) postuliert eine „random first order transition (RFOT)“. Der postulierte Ordnungsparameter wird in Beugungsexperimenten nicht sichtbar.

einen Glasübergang. Die Temperatur hat also auch einen direkten Einfluss auf die Dynamik unabhängig von der Dichte.

Wenn man ein Glas, welches schnell abgekühlt wurde, eine Weile bei einer Temperatur kurz unterhalb von T_G „tempert“ (englisch: „annealing“), sinkt das spezifische Volumen (steigt die Dichte). Dieser Prozess heißt auf Englisch „aging“. Das deutsche Wort: „Alterung“ ist weniger gebräuchlich. Beim aging bauen sich auch eventuelle Restspannungen ab, die bei der schnellen Erstarrung entstanden sind. Ein solches Tempern ist gängige Praxis in der Herstellung von Gläsern. Achtung: Beim „Tempern“ von Stahl findet eine Ostwald-Reifung (Kornreifung) statt. Dies ist ein anderer Prozess, der in Gläsern nicht vorkommt (in Glaskeramiken schon).

Ein zu Abb. 1.8 ganz analoges Verhalten findet man, wenn man statt des Volumens V die Enthalpie H gegen die Temperatur aufträgt. Der Verlauf der Enthalpie als Funktion der Temperatur wird mit der *Dynamischen Differenz-Kalorimetrie* (englisch: differential scanning calorimetry, DSC) vermessen. Ein Differentialkalorimeter misst die spezifische Wärmekapazität einer Probe als Funktion der Temperatur (Abb. 1.8). Weiterhin werden für Phasenübergänge erster Ordnung die Übergangs-Enthalpien bestimmt. Abb. 1.9 zeigt ein typisches Ergebnis.

Bei der DSC gibt es eine messtechnische Besonderheit. Es werden stets zwei Proben parallel aufgeheizt (eine davon eine Referenz-Probe) und die Heizströme (bzw. die Wärmeüberträge) werden durch Regelschleifen so nachgeführt, dass beide Temperaturen gleich sind. Temperatur-Gleichheit lässt sich messtechnisch einfach mit großer Genauigkeit prüfen. Die präzise Messung von Temperaturdifferenzen endlicher Größe ist nicht ganz so einfach wie der Nullabgleich. Das Kalorimeter bestimmt als zentrale Messgröße die zugeführte elektrische Leistung (Spannung \times Strom). Die elektrische Leistung wird robuster bestimmt als die Temperatur. Abseits von Phasenübergängen erster Ordnung rechnet man die zugeführte Leistung (oft als \dot{Q} bezeichnet) in eine Wärmekapazität um ($\dot{Q} = dH/dT \times dT/dt$ mit dT/dt der Heizrate). An den Phasenübergängen erster Ordnung zeigen diese Kurven einen Peak.²⁵ Das Integral unter dem Peak ist die Übergangs-Enthalpie des betreffenden Übergangs. Eine Anwendung: Wenn man die Schmelzenthalpie der betreffenden Substanz kennt, kann man aus dem Integral über den Schmelzpeak den Kristallinitätsgrad der betreffenden Probe erschließen.

Achtung: Die gängigen Kalorimeter bestimmen sowohl die Wärmekapazitäten, als auch die Übergangs-Enthalpien mit einer eher moderaten Genauigkeit. Insbesondere reicht die Genauigkeit nicht aus, um absolute Werte für S , G , und H als Funktion der Temperatur zuverlässig zu bestimmen. Solche absoluten Werte würden z.B. die thermodynamische Triebkraft ΔG^\ominus für bestimmte Phasenumwandlungen voraussagen. Kalorimeter, die solche absoluten Werte erzeugen, sind wesentlich teurer und komplexer als die weit verbreiteten DSC Geräte. Die einfacheren Geräte werden vor allem benutzt, um das *Phasenverhalten* von Substanzen zu charakterisieren. Man bestimmt in erster Linie die *Temperatur* der Übergänge. Das schließt T_G ein. Z.B. hat eine homogene Mischung von zwei Glasbildnern einen einzigen Glasübergang. (Dessen T_G wird von der Fox-Gleichung vorhergesagt: $1/T_G = \phi_1/T_{G1} + \phi_2/T_{G2}$. Die Variable ϕ bezeichnet die Volumenanteile.) Heterogene Mischungen („Gemenge“, englisch: „blends“) zeigen stattdessen zwei separate Glasübergänge. Die Breite eines Glasübergangs wird bisweilen als ein Indikator für strukturelle Homogenität angesehen. Bei diesen

²⁵ Die Peaks haben eine endliche Breite, weil erstens das Aufschmelzen eine endliche Zeit braucht und weil zweitens die Schmelzpunkt von kleinen Kristalliten von der Kristallit-Größe abhängt.

Messungen interessiert man sich vor allem für das Phasenverhalten, weniger für die absolute Werte der betreffenden Enthalpien.

Im Gegensatz zu den Phasenübergängen erster Ordnung zeigen die Gläser an der Glas-temperatur nur eine Stufe, keinen Peak. Man spricht von der „Glas-Stufe“. Nicht nur Gläser zeigen eine Stufe; eine solche Stufe tritt auch bei den Phasenübergängen zweiter Ordnung auf (Abschnitt 2.9). Bei diesen hat der Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur keinen Sprung, sondern nur einen Knick. Das klassische Beispiel ist der Ferromagnetismus. Wegen dieser Ähnlichkeit (Sprung statt Peak in der DSC) bezeichnet man den Glasübergang manchmal als einen Übergang „pseudo-2.-Ordnung“. Die

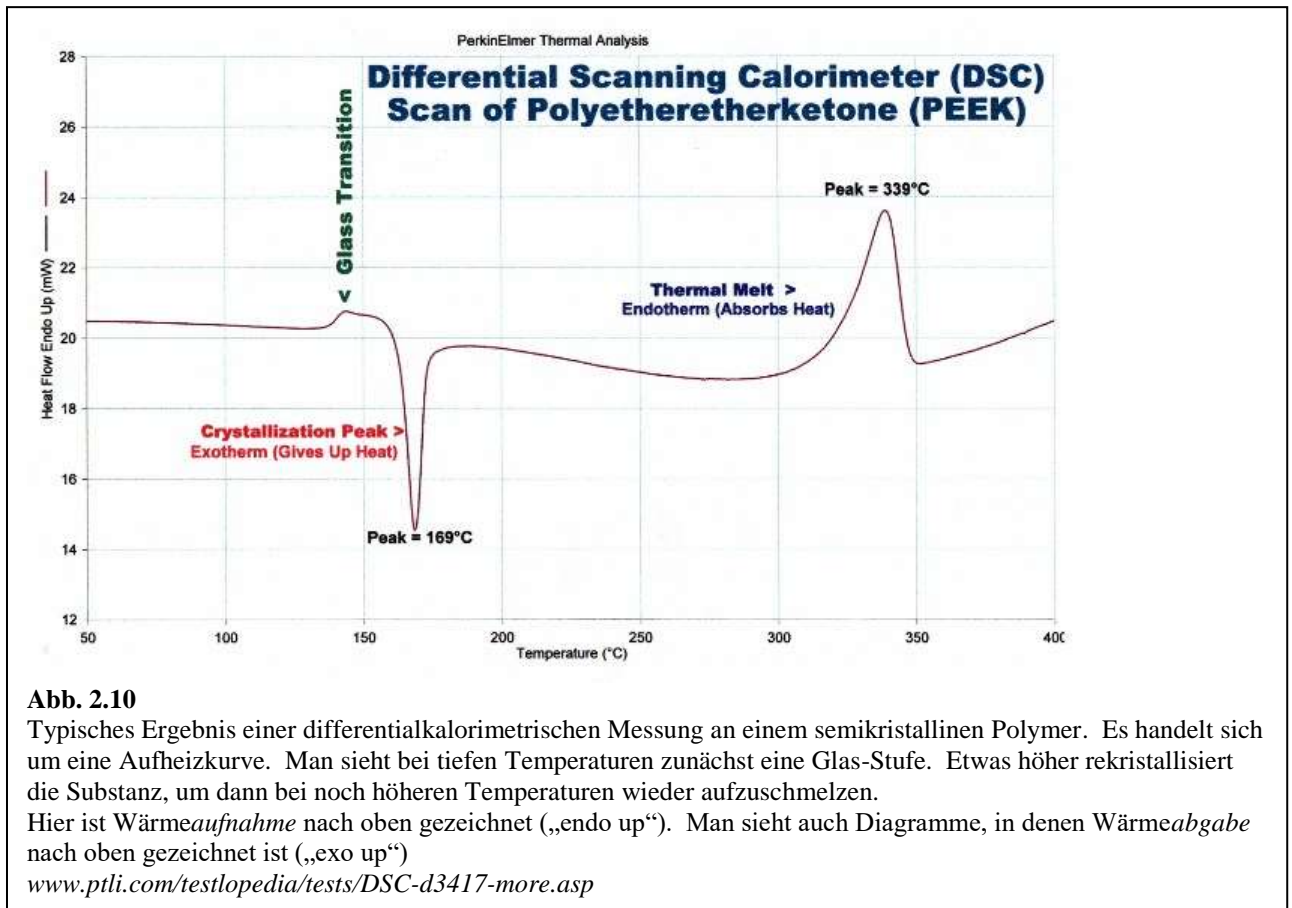


Abb. 2.10

Typisches Ergebnis einer differentialkalorimetrischen Messung an einem semikristallinen Polymer. Es handelt sich um eine Aufheizkurve. Man sieht bei tiefen Temperaturen zunächst eine Glas-Stufe. Etwas höher rekristallisiert die Substanz, um dann bei noch höheren Temperaturen wieder aufzuschmelzen. Hier ist Wärmeaufnahme nach oben gezeichnet („endo up“). Man sieht auch Diagramme, in denen Wärmeabgabe nach oben gezeichnet ist („exo up“)

www.ptli.com/testlopedia/tests/DSC-d3417-more.asp

Vorsilbe „Pseudo“ zeigt an, dass der Glasübergang ein kinetisches Phänomen ist (ohne eine Änderung eines Ordnungsparameters, siehe auch Fußnote 24).

Die Glas-Stufe entsteht, weil die Flüssigkeit eine höhere Wärmekapazität hat, als das korrespondierende Glas. Das kann man im Lichte des Gleichverteilungssatzes verstehen. Die mittlere thermische Energie eines Mikrosystems ist gegeben als $1/2 k_B T f$. f ist die Anzahl der Freiheitsgrade. Die Wärmekapazität ist dann proportional zu $R/2 f$ mit R der Gaskonstanten. Die Anzahl der Freiheitsgrade hängt mit der Anzahl der Möglichkeiten zusammen, Energie in Bewegung zu speichern (Rotation, Translation, Schwingungen ...). Freiheitsgrade können „einfrieren“ und genau das passiert am Glaspunkt.

Merke

- Aus struktureller Sicht sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten.
- Der Glasübergang ist ein kinetischer Übergang. Die unterkühlte Flüssigkeit fällt bei $T = T_G$ aus dem thermodynamischen Gleichgewicht.

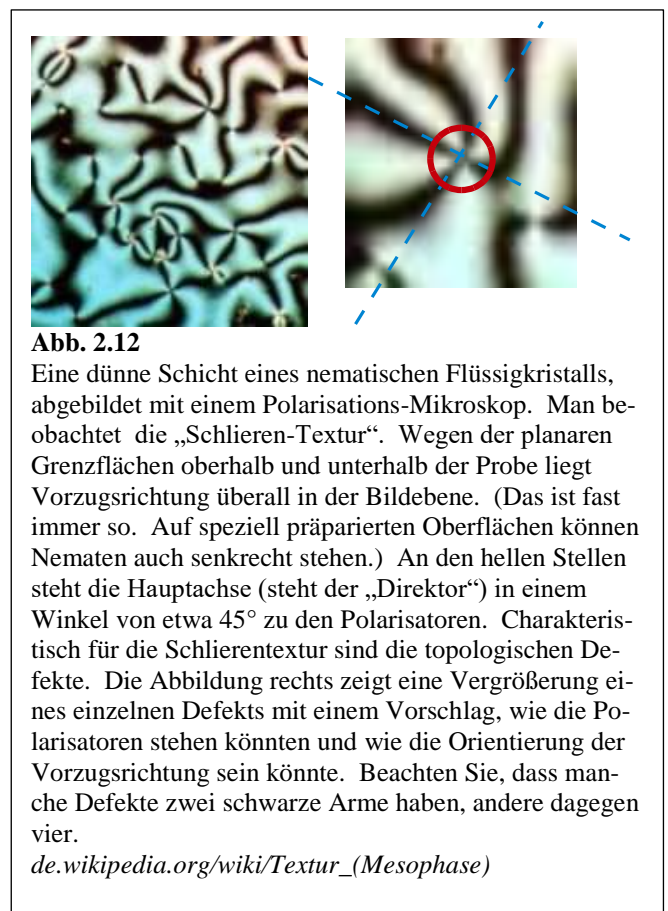
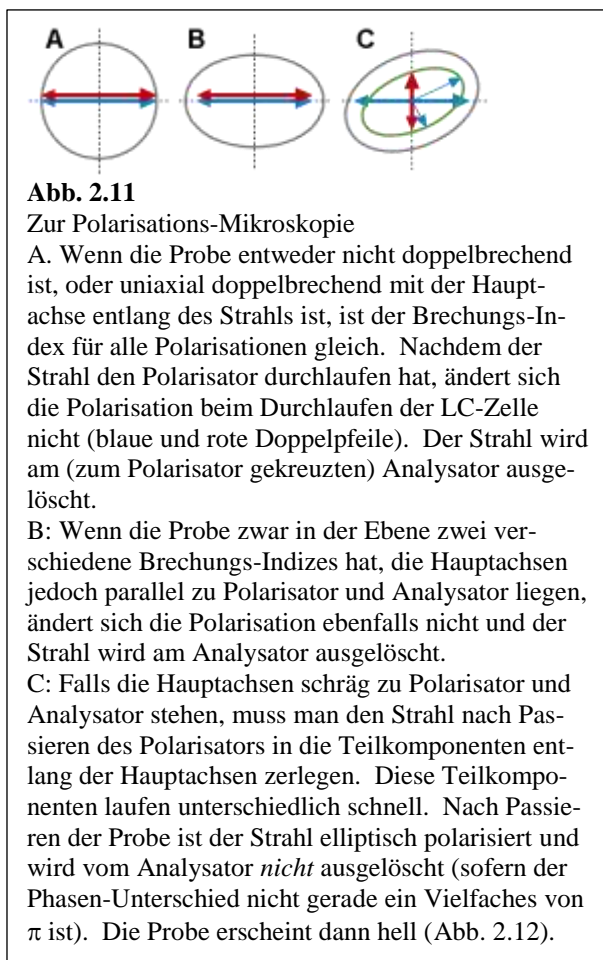
- Gläser sind homogen und isotrop. Sie sind nicht duktil und neigen zum Sprödbruch.
- Gläser werden in der Praxis oft getempert.
- Gläser zeigen in der DSC eine Glas-Stufe. Sie wird dadurch hervorgerufen, dass am Glaspunkt Freiheitsgrade einfrieren.

2.6 Komplexe Fluide

2.6.1 Flüssigkristalle

Eine Vorbemerkung zur Terminologie: Flüssigkristalle (englisch: Liquid Crystals, LCs) sind nicht etwa flüssige Kristalle. Zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung galt die Eigenschaft der Doppelbrechung als charakteristisch für Kristalle. LCs sind doppelbrechend aber gleichzeitig fließfähig. Doppelbrechend sind aber nicht nur die Kristalle, sondern auch die optisch anisotropen Flüssigkeiten, eben die „Flüssigkristalle“.

Weil Flüssigkristalle doppelbrechend sind, erscheinen sie im Polarisations-Mikroskop hell. Das Polarisationsmikroskop wird in Abb. 1.10 erklärt. Im Polarisations-Mikroskop sind Nematen (wenn sie als dünne Filme zwischen zwei Glasplatten vorliegen) leicht an der sogenannten „Schlierentextur“ (Abb. 1.11) zu erkennen. Die Vorzugsorientierung liegt in der Ebene. Die Punkte sind topologische Defekte, welche nicht ausheilen können.



Die flüssigkristallinen Phasen werden auch als *Mesophasen* bezeichnet, also als Phasen zwischen kristallin und flüssig-isotrop.²⁶ LCs sind *teilgeordnet*.²⁷ Sie liegen im Phasendiagramm zwischen dem

²⁶ Die Vorsilbe „meso“ hat hier nichts mit der sogenannten „Meso-Skala“ zu tun. Die Meso-Skala meint eine räumliche Skala etwas oberhalb der Molekülgrößen (einige nm). Struktur auf der mesoskopischen Skala haben z.B. die Kolloide und die Polymere, nicht jedoch (normalerweise) die Flüssigkristalle.

²⁷ Verwechseln Sie nicht Teilordnung mit Nahordnung, wie man sie bei allen Flüssigkeiten findet. Die Teilordnung in Flüssigkristallen erstreckt sich über räumliche Skalen weit oberhalb des Moleküldurchmessers.

Kristall und der isotropen Flüssigkeit (Abb. 1.12).

Teilordnung kann z.B. eine Orientierungsordnung bei fehlenden Positionsordnung sein (Nematen) oder auch Orientierungsordnung kombiniert mit Positionsordnung entlang lediglich einer Dimension sein (Smekten). Es gibt weitere Formen der Teilordnung. Weiter unten ist vor allem die Rede von „thermotropen“ LCs. Es gibt auch „lyotrope“ LCs. Bei den letzteren wird der Phasenübergang (oder werden die Phasenübergänge, Plural) von der Konzentration getrieben. Eine erste große Klasse der lyotropen LCs bilden die Stäbchen-förmigen Kolloide (Nanorods, Nanocellulose, Tabak-Mosaik-Virus, ...). Zigarrenförmige Kolloide bilden – bei genügend hoher Konzentration – meist nematische Phasen. Sie maximieren ihre Gesamt-Entropie, indem sie sich bevorzugt parallel zueinander anordnen. Das kostet das System Orientierungs-Entropie. Das System gewinnt dabei aber Translations-Entropie, weil die lokalen Käfige um jedes Molekül größer werden, wenn die Moleküle sich ausrichten. Die zweite große Klasse der lyotropen LCs sind die Assoziations-Kolloide (Lipide, Tenside,...). Diese bilden vor allem smektische Phasen, weil sie eine Tendenz zur Lamellenbildung haben.

Wir betrachten im Folgenden die (thermotropen) Nematen. *Diese bestehen aus Stäbchen-förmigen Molekülen mit flexiblen Seitenketten* (Abb. 1.13). Die flexiblen Seitenketten verhindern in einem bestimmten Temperatur-Bereich die Kristallisation.²⁸ Bei fast allen Nematen handelt es sich um eine quadrupolare (statt einer dipolaren) Anisotropie (Abb. 1.14). Die Punktgruppe ist $C_{\infty v}$, nicht C_{∞} . Die Orientierungs-Verteilungsfunktion (englisch: orientation distribution function, ODF) hat Zylinder-Symmetrie um die Hauptachse *und* Spiegelsymmetrie an der Mitten-Ebene. Die Gründe sind in Abb. 1.15 skizziert. Zum einen tragen die Stäbchen oft elektrische Dipole. Nachdem der laterale Abstand zwischen zwei Molekülen kleiner ist als der Abstand entlang der Molekül-Achse, wird die antiparallele Anordnung energetisch favorisiert. Zum anderen sind die Moleküle in der Regel leicht keilförmig. Bei dipolarer Anordnung würde sich ein Problem der Raumfüllung ergeben. Es würde eine spontane Krümmung resultieren. Diese würde die nematische Ordnung frustrieren.

Nematen sind paradigmatisch für das Prinzip: Funktion braucht *Ordnung und Beweglichkeit*. Die „Funktion“ ist hier vor allem das LC-Display. Zwei Randbemerkungen

- Das vielfach beschriebene „TN-Display“ (TN für „twisted nematic“) wird in den Fernsehern in Mobil-Telefonen *nicht* eingesetzt. Diese verwenden „in-plane-switching“.
- Alle LC-Displays sind „Lichtventile“. Das ist für den Energie-Verbrauch ein Nachteil. OLEDs²⁹ sind in dieser Hinsicht günstiger, weil ein dunkles Display die Batterie nicht belastet. (Deshalb kommt bei vielen Apps für Handys ein schwarzer Hintergrund zum Einsatz.)

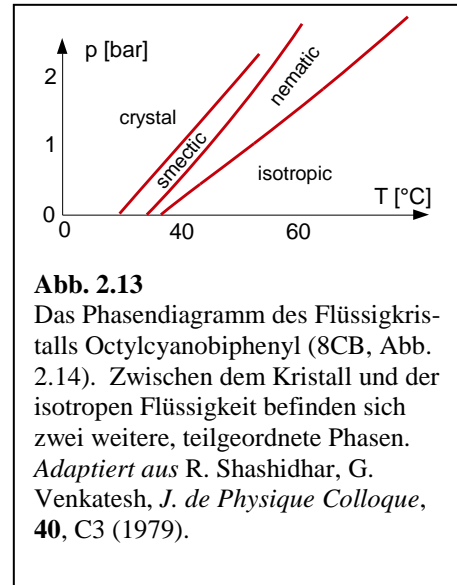


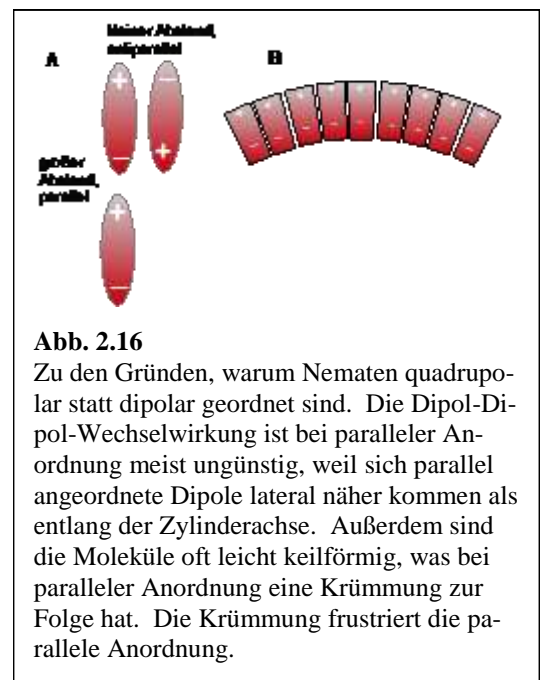
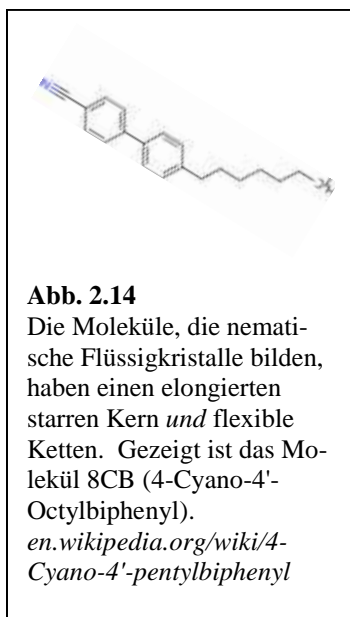
Abb. 2.13

Das Phasendiagramm des Flüssigkristalls Octylcyanobiphenyl (8CB, Abb. 2.14). Zwischen dem Kristall und der isotropen Flüssigkeit befinden sich zwei weitere, teilgeordnete Phasen. *Adaptiert aus R. Shashidhar, G. Venkatesh, J. de Physique Colloque, 40, C3 (1979).*

²⁸ Auch durch Mischung verschiedener Moleküle kann man den Temperaturbereich der flüssigen Phase aufweiten. Das Stichwort ist hier die eutektische Mischung. Dieser Mechanismus ist wichtig, um LCs für Display-Anwendungen zu erstellen, die über einen breiten Temperatur-Bereich nematisch sind.

²⁹ OLED steht für „organic light emitting diode“.

Aus der anisotropen Orientierungs-Verteilungsfunktion resultieren unter anderem ein anisotroper Brechungsindex (will sagen: Doppelbrechung) und eine anisotrope Dielektrizitätskonstante (will sagen: Orientierbarkeit im elektrischen Feld). In beiden Fällen ist die Anisotropie *uniaxial*. Damit ist gemeint, dass es nur eine Vorzugsachse gibt. In der Ebene senkrecht zu dieser Achse besteht Isotropie. Uniaxial-doppelbrechende Medien haben zwei verschiedene Brechungsindizes (statt drei, wie die biaxial-doppelbrechenden Medien). Licht mit der Schwingungsebene des elektrischen Feldes entlang der Vorzugsachse propagiert gemäß dem sogenannten „außerordentlichen Brechungsindex“. Der andere Brechungsindex ist der „ordentliche Brechungsindex“. Bei uniaxial-doppelbrechenden Materialien wird die Doppelbrechung nur evident, wenn die Hauptachse *nicht* in Strahlrichtung liegt. Wenn sie in Strahlrichtung liegt, wird die Laufgeschwindigkeit beider Polarisationen durch den ordentlichen Brechungsindex bestimmt. Beide Polarisationen laufen dann gleich schnell, so wie das auch in isotropen Medien der Fall ist.



Im Kontext der Flüssigkristall-Displays kann man sich bei der Betrachtung der Doppelbrechung auf Teilaspekte beschränken. Insbesondere kann eine – grundsätzlich mögliche– schräge Ausrichtung der Hauptachsen relativ zum Strahl außen vor bleiben.³⁰ Falls geneigte Orientierung ausgeschlossen wird, bleibt die Ausbreitungsrichtung des Strahls stets unverändert. Es kommt lediglich zu Polarisations-abhängigen Laufzeit-Unterschieden. Falls die Vorzugsachse entlang des Strahl liegt, laufen beide Polarisationsrichtungen gleich schnell. Zwischen gekreuzten Polarisatoren bleibt die LC-Zelle dunkel. Wenn die Vorzugsrichtung – erstens – senkrecht zur Ausbreitungsrichtung liegt, wenn sie – zweitens – nicht parallel zu einem der Polarisatoren liegt und wenn – drittens – der Gangunterschied zwischen beiden Strahlen nicht gerade ein Vielfaches der Wellenlänge ist, ist die Polarisation am Ausgang der LC-Zelle elliptisch und die Zelle wird hell.³¹ Diese Situation ist in Abb. 1.10 illustriert.

³⁰ Eine leicht schräge Ausrichtung liegt in vielen Displays in der Tat vor und sie bleibt natürlich nicht ohne Konsequenzen. Man kann diese Komplikation übergehen und trotzdem das LC-Display in den Grundzügen verstehen.

³¹ Bestimmte Besonderheiten ergeben sich, wenn die Vorzugsrichtung senkrecht zum Strahl liegt, aber in dieser Ebene eine Schraubenbewegung vollführt. Das ist bei der sogenannten Drehzelle der Fall, die in den „twisted nematic cells“, den TN-

Man kann sich also die Doppelbrechung zunutze machen, um mit einer LC-Zelle und gekreuzten Polarisatoren ein Lichtventil zu bauen. Dies wirft die Frage auf, wie man die Vorzugsrichtung aktiv manipulieren kann. Man baut hier auf das Wechselspiel zwischen der orientierenden Wirkung von elektrischen Feldern und der orientierenden Wirkung von Oberflächen. Zunächst zur Orientierung im elektrischen Feld: Wenn die quasi-statische Dielektrizitätskonstante eines Mediums anisotrop ist, hängt die von einem externen Feld induzierte Polarisation von der Richtung des Feldes relativ zur Vorzugsachse ab. Damit hängt auch die Energie (gegeben als $-\vec{P} \cdot \vec{E}$ mit \vec{P} der Polarisation und \vec{E} dem elektrischen Feld) von der Orientierung ab. Flüssigkristalle drehen dann ihre Vorzugsrichtung, so dass die Energie minimal wird.³² Man könnte also durch Anlegen verschiedener Felder die Orientierung hin und her schalten. Man kann auch einen anderen Weg gehen, indem man lediglich ein einziges Feld ein oder aus schaltet. Bei eingeschaltetem Feld dreht sich der Nemat in die Feldrichtung. Bei ausgeschaltetem Feld und hinreichend dünnen Zellen kann die *Wand* die Orientierung bestimmen. Man spricht auch von „orientational anchoring“. Dazu müssen die Oberflächen geeignet präpariert sein. Es kommen Polymer-Schichten zum Einsatz, die mit einem Samt-Tuch gerieben werden. Dass dieses Reiben (englisch „buffing“) viele Jahrzehnte nach der Erfindung der LC-Zellen immer noch eine gängige Verfahrensweise ist, mag erstaunen, aber so ist es. Eine Randbemerkung: Das elektrische Feld *dreht* lediglich die Vorzugsrichtung. Es erzeugt nicht etwa Ordnung in dem Sinne, dass der Ordnungsparameter aus Glg. 2.6.1 sich ändern würde.³³ Das liegt daran, dass die zwischenmolekularen Wechselwirkungen viel stärker sind als die Wechselwirkungen der Moleküle mit dem externen elektrischen Feld.

Es bleibt ein Problem, welches den Einsatz von LC-Displays für Fernseher erheblich hinausgezögert hat: Der Schaltvorgang muss ausreichend schnell ablaufen. Man könnte meinen, dass man dazu lediglich die elektrischen Spannungen groß genug machen müsse, aber dieses Argument übersieht, dass bei den Dreh-Zellen im OFF-Zustand die Oberfläche (statt des elektrischen Feldes) die Orientierung bestimmt. Nach dem Ausschalten läuft eine Reorientierungs-Welle von der Oberfläche in das Bulk der Zelle. Diese Welle muss schnell genug laufen.

Eine Reihe von verschiedenen Entwicklungen haben letztendlich dem LC-Fernseher zum Durchbruch verholfen. Ein Aspekt war eine ausreichend geringe Viskosität der verwendeten Flüssigkristalle. Dies bringt uns zurück zu der Aussage, dass Ordnung *und* (ausreichend schnelle) Beweglichkeit die Funktion ermöglichen. Geringe Viskosität verlangt zunächst kleine Moleküle. Diese Anforderungen macht eine große Klasse von potentiell durchaus faszinierenden Molekülen nutzlos für Displays. Komplexe Moleküle sind in der Regel auch große Moleküle. Ein weiterer wichtiger Schritt war die Verwendung von fluorinierten LCs. Das Fluor-Atom hat aufgrund seiner hohen Elektronegativität eine kleine Polarisierbarkeit. In der Folge ist die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen schwach. Dies senkt die Viskosität.³⁴ (Die Vorteile einer geringen van-der-Waals-Wechselwirkung von fluorinierten Molekülen kennt man von der Teflon-Pfanne.)

Für Kristalle wird in Abschnitt 2.7 dargelegt, dass man das Ausmaß der Ordnung über die Integrale unter den Beugungspeaks in der Röntgen-Diffraktometrie quantifizieren kann. Für eine Orientierungsordnung wird man keine solchen Beugungs-Peaks finden. Man findet lediglich den amorphen

Zellen, zum Einsatz kommt. Für diesen Fall wird es bei planarer Ausrichtung immer hell, unabhängig von dem Wert von $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Dies ist der zentrale Vorteil der Drehzelle.

³² Beachten Sie erneut, dass sich nicht etwa jeder einzelne Dipol antiparallel zum Feld ausrichtet. Das wäre eine dipolare Ordnung, die aber – auch in elektrischen Feldern – so gut wie nicht vorliegt.

³³ Will sagen: Der Ordnungsparameter aus Glg. 2.6.1 bleibt unverändert.

³⁴ Es senkt auch die Oberflächenspannung, die Verdampfungsenthalpie und den Brechungsindex.

Halo, so wie bei anderen Flüssigkeiten auch.³⁵ Ein Versuch, die Anisotropie zu quantifizieren, könnte darin bestehen, den Ensemble-Mittelwert des Winkels zwischen den Molekül-Hauptachsen und der Vorzugsrichtung auszuwerten. Das ist aber nicht zielführend, weil der Mittelwert dieses Winkels stets 90° ist. (Der Winkel wird von der Symmetrie-Achse aus gemessen.) Dies liegt in der quadrupolaren Anisotropie begründet. Für jedes Sub-Ensemble mit einem Winkel θ findet sich stets ein gleich großes Sub-Ensemble mit dem Winkel $180^\circ - \theta$. Um ein nicht triviales Ergebnis zu erhalten, muss man das *Quadrat* des Winkels betrachten. Man hat sich geeinigt, nicht den Winkel selber zu betrachten, sondern den Cosinus (also den Parameter $\langle \cos^2 \theta \rangle$). Weiterhin ist es günstig, den Ordnungsparameter so zu definieren, dass er für ein isotropes Medium den Wert 0 und für eine perfekte parallele Ausrichtung aller Moleküle den Wert 1 annimmt.³⁶ Für ein isotropes Medium gilt $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$.³⁷ Diesen Wert zieht man also von $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ab (und gelangt zu $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$). Um für perfekte Ordnung einen Ordnungsparameter von 1 zu erhalten, multipliziert man noch mit $3/2$. Der Ordnungsparameter S ergibt sich deshalb als

Glg. 2.6.1

$$S = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right)$$

Man beachte erneut, dass der Cosinus quadratisch vorkommt. Dipolare Ordnung würde mit dem $\langle \cos \theta \rangle$ quantifiziert werden. Die Funktion auf der rechten Seite in Glg. 2.6.1 ist das 2. Legendre-Polynom in $\cos \theta$. Diese Funktion kommt auch an vielen anderen Stellen vor.

Man könnte vermuten, dass der Ordnungsparameter bequem über das Ausmaß der Doppelbrechung bestimmt werden könne. Dem steht aber entgegen dass die elektronische Polarisation eines Moleküls stets vom *lokalen* Feld abhängt. Das lokale Feld hat Beiträge von den sekundär emittierten optischen Feldern der Nachbar-Moleküle. Diese Beiträge hängen von den molekularen Details ab und sind schwer abzuschätzen. Wie so oft, weicht man aus zu einem magnetisch dominierten Mechanismus – will sagen: der Kernspin-Resonanz. Wenn das NMR-Spektrum des Moleküls ein Dublett enthält, welches durch die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Protonen hervorgerufen wird, hängt die Größe der

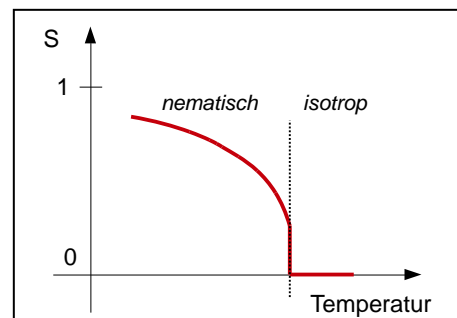


Abb. 2.17

Der nematische Ordnungsparameter liegt in der nematischen Phase etwas unter 1. Bei Annäherung an die Übergangstemperatur zur isotropen Phase fällt er zunächst graduell ab, um schließlich diskontinuierlich auf null zu sinken. Dieser Phasenübergang ist von „schwach-erster Ordnung“.

³⁵ Der amorphe Halo ist wegen der Orientierungsordnung nicht kreisförmig. Genau genommen könnte man aus der Abweichung von der Kreisform des amorphen Halo auch das Ausmaß der Orientierungsordnung erschließen. Dieses Verfahren ist aber nicht üblich.

³⁶ Nicht perfekte Ordnung bei Nematiten bedeutet, dass es eine Verteilung von Orientierungen gibt. Lokalisierte Defekte, so wie bei Kristallen, gibt es nicht.

³⁷ Der Mittelwert errechnet sich als $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} = \frac{-\int_1^{-1} \cos^2 \theta d(\cos \theta)}{-\int_1^{-1} d(\cos \theta)} = \frac{2/3}{2} = \frac{1}{3}$

Aufspaltung vom gemittelten Winkel zwischen der Verbindungachse beider Spins und dem Magnetfeld ab.³⁸ Wenn das Magnetfeld entlang der Vorzugsrichtung liegt (das kann man erreichen), ist die Linien-Aufspaltung ein Maß für den nematischen Ordnungsparameter S .

Die Temperatur-Abhängigkeit des Ordnungsparameters ist in Abb. 1.16 skizziert. Weil der Ordnungsparameter bei T_{NI} (letztere die Übergangstemperatur zwischen nematisch und isotrop) einen kleinen Sprung macht, heißt der Übergang „von schwach-1.-Ordnung“. (Phasenübergänge 2. Ordnung haben einen solchen Sprung nicht, Abschnitt 2.9.)

Es sei am Rande ein zweites Paradigma für das Zusammenspiel von Ordnung und Beweglichkeit erwähnt: die Biomembran. Die Biomembran besteht aus einer einzigen (Doppel-)Lamelle aus Lipiden.³⁹ Lipide sind amphiphil. Weiterhin gibt es in Lipiden eine günstige Wechselwirkung zwischen den Alkylketten, welche die hydrophobe, innere Region der Membran zusätzlich stabilisiert. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Selbstorganisation*. Die Biomembran bildet sphärische Kompartimente („Vesikel“ oder „Liposomen“), welche außerordentlich stabil sind. Dabei ist die Membran aber gleichzeitig fluide. Deshalb können die membranständigen Proteine weitgehend frei diffundieren. Die Biomembran exemplifiziert neben dem Zusammenspiel von Ordnung und Beweglichkeit ein weiteres Wirk-Prinzip für die Entstehung von Funktion, nämlich die Bildung von räumlich begrenzten Aggregaten im Rahmen der Selbstorganisation.

Merke

- Nematische Flüssigkristalle haben eine Orientierungsordnung aber keine Positionsordnung.
- Nematene sind quadrupolar geordnet, nicht dipolar.
- Nematene sind erstens doppelbrechend, sie richten sich zweitens im elektrischen Feld aus, und sie richten sich drittens an Oberflächen aus. Die Kombination dieser drei Eigenschaften wird im LC-Display genutzt.
- Der nematische Ordnungsparameter ist gegeben als $S = 1/2 \cdot (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)$.

2.6.2 Kolloide

Das Wort „kolloidal“ kommt aus dem Griechischen und kann mit „Klebstoff-artig“ übersetzt werden. Kolloide wirken bei hoher Konzentration oft klebrig. Klebrigkeit eines Materials hängt eng mit dessen Fließ-Eigenschaften (mit dessen Rheologie) zusammen. Kolloide haben komplexe Fließ-Eigenschaften. Eine historische Notiz: Man hielt die Polymere lange für Kolloide. Polymere sind aber lineare Ketten, was sich in der Gummi-Elastizität äußert. Kolloide zeigen im Allgemeinen keine Gummi-Elastizität. Die Evidenz für die Ketten-Natur entstammte der Röntgenbeugung. Der Zusammenhang mit der Gummi-Elastizität wurde erst später verstanden.

Die IUPAC-Definition der Kolloide ist weit gefasst und wenig aussagekräftig. Gemäß IUPAC bezeichnet „colloidal“ ein „object, which at least in one of the dimensions lies between 1 nm and 1 μm “. Eine große und wichtige Teilmenge der Kolloide feste, dispergierte, kolloidale Objekte in einer flüssigen Umgebung. Für diese Untergruppe ist eine etwas sprechendere Definition möglich (die nicht völlig äquivalent zur IUPAC-Definition ist.) Kolloidale Objekte in diesem zweiten Sinne sind einerseits größer als Moleküle, sind andererseits aber so klein, dass die Brown'sche Bewegung ein

³⁸ Genauer: Von der Größe $\langle 1/2(3\cos^2\theta - 1) \rangle$, das 2. Legendre Polynom in $\cos \theta$ tritt auch in dieser Rechnung auf.

³⁹ Lipide in Wasser bilden in einem bestimmten Konzentrationsbereich einen smektischen Flüssigkristall, will sagen, eine lamellare Struktur mit Orientierungsordnung und 1D-Positionsordnung. Es handelt sich um einen lyotropen Flüssigkristall. Wesentlich bedeutsamer als dieses Bulk Material sind aber die (stabilen) Einzel-Lamellen. Die Biomembranen besteht aus einer solchen Lamelle.

thermodynamisches Gleichgewicht herbeiführt. Diese Definition führt zu einer maximalen Größe in der Größenordnung von 1 μm . Wenn man Zahlen einsetzt, findet man, dass erstens jenseits von 1 μm meistens die *Sedimentation die Diffusion schlägt*, und dass zweitens die van-der-Waals-Anziehung meist zur Aggregation führt. Das van-der-Waals-Potential ist im Grenzfall von $D \ll a$ gegeben als $-Aa/(12D)$ mit A der Hamaker-Konstante, a dem Partikel-Radius und D dem Abstand zwischen den Oberflächen. Für festes D (z.B. 5 nm, entsprechend etwa 2 Debye-Längen) wird die vdW-Anziehung mit steigendem a größer, bis man sie schließlich nicht mehr durch eine andere abstoßende Kraft kompensieren kann und Aggregation eintritt.

Wesentlich größere Partikel führen den Namen „Granulare Materie“. Bei Granularer Materie spielt erstens die Brown'sche Bewegung keine Rolle. Weiterhin sind die Schwerkraft und Massenträgheit so bedeutend, dass granulare Materie erstens immer schnell sedimentiert und dass sie zweitens durch Schütteln zur Desaggregation gebracht werden kann. Irreversible Aggregation ist also für Kolloide und Granulare Materie gleichermaßen vermeidbar. Granulare Materie spielt in Form von Pulvern, Granulaten und Schüttgütern in der Technik eine große Rolle. Für „Granulate“ wählt man die Partikelgröße größer als 1 mm, damit man auf das Zusammenspiel von Gravitation und Schütteln vertrauen kann. Der Größenbereich zwischen Granularer Materie und Kolloiden gilt aus technischer Sicht als undankbar.

Als „makroskopisch“ gilt gemeinhin alles, was man mit bloßem Auge sehen kann. Eine aus technischer Sicht sprechendere Definition wäre, die Makroskala mit der Skala zu verbinden, auf der man die Adhäsion durch andere Kräfte (sogenannte „Volumenkräfte“, also Kräfte, die mit dem Volumen der Maschine skalieren, Schütteln eingeschlossen) leicht überwinden kann. Das Gleichgewicht von Adhäsion und Volumenkräften beinhaltet eine Skalenabhängigkeit. Die meisten Tiere sind größer als 1 mm, weil kleinere Tiere Schwierigkeiten hätten, den Fuß vom Boden zu heben.

Merke

- Kolloide sind mesoskopische Objekte, die der Brown'schen Bewegung unterliegen und (meistens) das thermodynamische Gleichgewicht erreichen.

2.6.3 Polymere

Das besondere Merkmal von Polymer sind die langen, linearen flexiblen Ketten.⁴⁰ Von den vielen Konsequenzen seien die Folgenden erwähnt:

- Falls eine gewisse chemische Unordnung entlang der Ketten besteht, sind die betreffenden Werkstoffe amorph oder teil-amorph. Es gibt einen Glasübergang mit gradueller Erstarrung bzw. gradueller Erweichen. Wenn man für einen Extrusionsvorgang die Viskosität einstellen möchte, kann man das über die Temperatur tun.

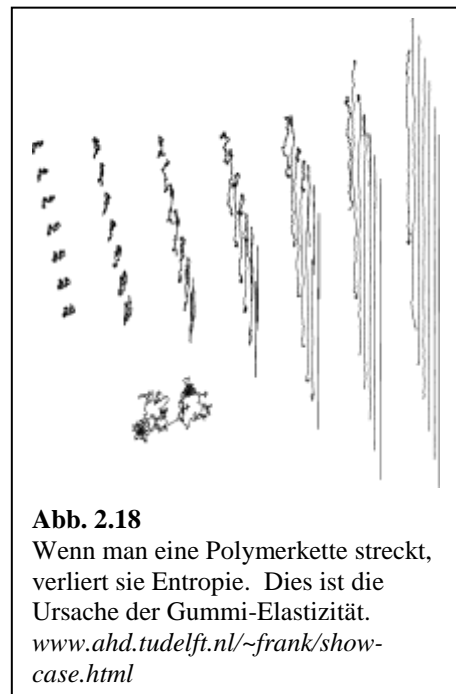


Abb. 2.18

Wenn man eine Polymerkette streckt, verliert sie Entropie. Dies ist die Ursache der Gummi-Elastizität.
www.ahd.tudelft.nl/~frank/show-case.html

⁴⁰ „Duromere“ sind so hochvernetzt, dass die linearen Ketten ihre Wirkung nicht mehr entfalten können. Man zählt auch die Duromere zu den Polymeren. Oft werden Duromere aus Polymeren mit linearen Ketten hergestellt.

- Weil Polymere relativ gut mechanische Spannung relaxieren können, sind sie zur „Filmbildung“ befähigt.
- Die Verschlaufungen zwischen Ketten und die vergleichsweise langsame Entschlaufung ist günstig für die Adhäsion („polymer welding“) und oft auch günstig für die Rheologie (Fadenbildung).
- Die wohl bemerkenswerteste Eigenschaft von Polymeren ist die *Gummi-Elastizität*. Wenn ein Polymer-Netzwerk gestreckt wird, wird auch jede einzelne Kette gestreckt (Abb. 1.17). Bei der Streckung einer Kette sinkt die Anzahl der zugänglichen Mikrokonformation der Kette. Im Grenzfall der völlig gestreckter Kette gibt es nur noch eine einzige solche Mikrokonformation. Wegen $S = k_B \ln \Omega$ (S die Entropie, Ω die Anzahl der Mikrokonformationen) sinkt mit der Streckung die Entropie. Es steigt die Freie Energie A wegen $A = U - TS$. Dieser Anstieg treibt die elastische Rückstellkraft. Die Gummielastizität erzeugt eine *entropische* Kraft. (Auch der Druck auf den Kolben einer Luftpumpe ist eine entropische Kraft).

Merke

- Polymere enthalten in der Regel flexible lineare Ketten. Dies führt dazu, dass Kunststoffe amorph oder teil-amorph sind. Weitere Merkmale von Polymeren sind das transiente Verhakungs-Netzwerk und die Gummi-Elastizität.

2.7 Zur Quantifizierung von Positionsordnung anhand von Beugungs-Experimenten

Wie in Abschnitt 2.9 noch weiter besprochen wird, sind Ordnung und Unordnung eng verknüpft mit Phasen und Phasenübergängen. Ordnung kann auf verschiedene Weise quantifiziert werden. Bei den Kristallen ist ein günstiger „Ordnungsparameter“ das Integral über bestimmte Peaks in den Diffraktogrammen.⁴¹ Am Schmelzpunkt verschwinden die Beugungspeaks abrupt. Darauf kommen wir in Abschnitt 2.9 zurück. Wir gehen hier zunächst auf Beugungs-Experimente ein und benutzen die Gelegenheit für einige allgemeinere Bemerkungen zur Diffraktion im Kontext von weicher kondensierter Materie. Positionsordnung ist eine besonders wichtige Form der Ordnung. Streuexperimente spielen bei dem Studium von Ordnungsphänomenen eine besondere Rolle.

Diffraktion findet mit sogenannten „Sonden“ statt. Die am meisten verbreiteten Sonden sind die Röntgen-Photonen, aber Beugungs-Experimente sind mit allen Objekten möglich, die zur Interferenz befähigt sind (will sagen: mit allen Wellen). Nun sind alle Objekte, die den Chemiker interessieren könnten, Wellen und man könnte irrtümlich zu dem Schluss kommen, dass man schlichtweg alle Partikel⁴² als Streusonden verwenden könne. Als Streusonden sind aber nur solche Wellen verwendbar, deren Kohärenzlänge größer ist als die interatomaren Abstände. Wenn das Partikel ein Wellenpaket⁴³ darstellt, dessen Ausdehnung kleiner ist als der interatomare Abstand, kommt es eben *nicht* zur Beugung an dem betreffenden Kristallgitter. Außerdem ist es günstig, wenn die Wellenlänge vergleichbar ist mit den Abmessungen der Strukturen, die durch die Beugung vermessen werden sollen. Der Streuwinkel liegt dann in dem bequemen Bereich (mehrere ° bis etwa 170°).

Für die Wellenlänge λ gilt die deBroglie-Beziehung $\lambda = h/p$. h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und p ist der Impuls. Nachdem der Impuls von makroskopischen Körpern aufgrund der großen Masse groß ist, kann man mit makroskopischen Körpern keine Streuexperimente durchführen. Atome zur Interferenz zu bringen ist mühsam (aber möglich⁴⁴). Man muss sie sehr sorgfältig auf eine definierte, kleine Geschwindigkeit bringen. Die üblichen Streu-Sonden sind kleiner als Atome. Weit verbreitet sind Röntgen-Photonen, Neutronen und Elektronen.

Röntgen-Photonen und Neutronen unterscheiden sich im Kontrast-Mechanismus. Röntgen-Photonen sind auf die Elektronendichte empfindlich (sehen also schwere Elemente gut und sehen Protonen sehr schlecht), während Neutronen auf Kerne empfindlich sind. Neutronen sind auf die verschiedenen Kerne verschieden empfindlich, wobei es keine einfachen allgemeinen Regeln gibt. Dankbar ist, dass die Streulänge von Protonen und Deuteronen deutlich verschieden ist. Durch selektives Deuterieren bzw. Protonieren kann man so den Streukontrast einstellen. Die Verwendung von Elektronen ist angezeigt, wenn man sich nur für die Oberfläche der

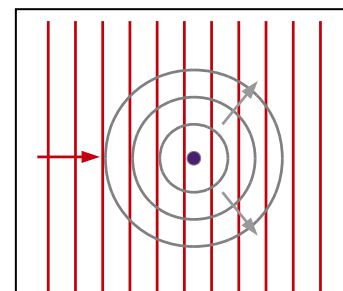


Abb. 2.19
Zur Behandlung der stationären Streuung. Eine ebene Welle regt das Zentral-Partikel an. Dieses sendet eine Sekundärwelle aus. Primärwelle und Sekundärwelle lösen gemeinsam die Schrödinger-Gleichung mit dem Potential des streuenden Partikels.

⁴¹ Eine Randbemerkung zur Terminologie: Diffraktogramme wie in Abb. 1.24 unten werden manchmal als „Spektren“ bezeichnet. „Spektren“ enthalten aber genau genommen auf der x -Achse eine Frequenz, eine Wellenzahl oder eine Energie. Spektren beschreiben *Prozesse* als Funktion von letztlich der *Zeit*. Diffraktogramme beschreiben die Verteilung von q -Vektoren, also von Impuls-Überträgen beim Streuvorgang ($p = \hbar k$). Diffraktometrie vermisst die *Struktur* der Probe *im Raum*.

⁴² Der Begriff „Welle“ ist aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus weitgehend synonym mit „Partikel“.

⁴³ Leicht verkürzt, darf man sich die Kohärenzlänge als die Ausdehnung des Wellenpaketes denken.

⁴⁴ Es werden auch Beugungs-Experimente mit Helium-Atomen durchgeführt. Weil Helium-Atome nicht in Materie eindringen, sieht man nur die Oberfläche der betreffenden Probe.

Probe interessiert. Weil Elektronen geladen sind, dringen sie nur wenige Nanometer weit in Materie ein.

Sei eine Streusonde gegeben und sei weiterhin eine Probe mit einer nicht-trivialen Verteilung der *Streulängendichte* gegeben. Zum Verständnis der Streulänge betrachte die Abb. 1.18. Eine planare einfallende Welle werde von einem Punkt-Teilchen gestreut. Wir beschränken uns auf die einfachen Fälle, in denen die Streuung isotrop erfolgt. Wegen der Energie-Erhaltung muss die Intensität der gestreuten Welle im Abstand R vom Streuzentrum gerade invers proportional zur Fläche der Kugelschale mit diesem Radius sein, also proportional zu $1/(4\pi R^2)$ sein. Deshalb ist die *Amplitude* der gestreuten Strahlung proportional zu $1/R$. Die Intensität ist hier das Betragsquadrat der Amplitude, unabhängig davon ob es sich um Photonen, Neutronen oder Elektronen handelt. Die „Streuamplitude“ ist der Quotient aus dem Vorfaktor zu diesem $1/R$ -Gesetz und der Amplitude der einfallenden Welle. Da beide Amplituden dieselbe Dimension haben, muss dieser Vorfaktor die Dimension einer Länge haben. Man spricht von der (komplexen) *Streulänge*.

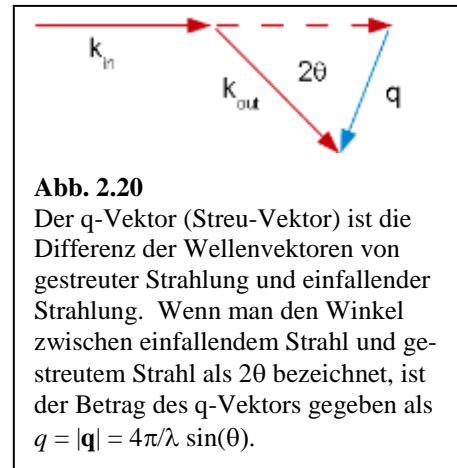


Abb. 2.20
Der q -Vektor (Streu-Vektor) ist die Differenz der Wellenvektoren von gestreuter Strahlung und einfallender Strahlung. Wenn man den Winkel zwischen einfallendem Strahl und gestreutem Strahl als 2θ bezeichnet, ist der Betrag des q -Vektors gegeben als $q = |\mathbf{q}| = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$.

Wenn nun die Kohärenzlänge groß gegen den Abstand der streuenden Partikel ist, mittelt man über die verschiedenen Streulängen und normiert auf das Volumen. So gelang man zur Streulängendichte. Wenn diese Streulängendichte völlig homogen ist kommt es nur am Rand der Probe zu einer Streuung (in diesem Fall synonym mit Reflektion). Streuung aus dem Bulk gibt es nur, wenn es eine Variabilität der Streulängendichte auf der Skala der Wellenlänge gibt. Das ist bei Röntgenstreuung der Fall.

Wir kommen jetzt mit der „Born’schen Näherung“ zu einem etwas diffizilen Punkt. Die Auswertung von Streu-Experimenten ist dann übersichtlich, wenn die Streuung schwach genug in einem bestimmten Sinn ist. Man darf für diesen Zweck (nicht ganz zutreffend) so tun, als fänden alle Streu-Ereignisse an Punktzentren statt. Dann besagt die Born’sche Näherung, dass jedes Photon höchstens einmal gestreut wird. Das impliziert natürlich aus rein statistischen Gründen, dass die allermeisten Photonen überhaupt nicht gestreut werden. Die Probe muss nahezu transparent sein. Wie man weiß, ist das bei der Röntgenstrahlen oft der Fall. Röntgen-Photonen haben ein gutes Durchdringungs-Vermögen. Licht hat längst nicht immer ein gutes Durchdringungsvermögen. Die Auswertung von Lichtstreu-Experiment an milchigen Proben ist ganz außerordentlich schwierig.

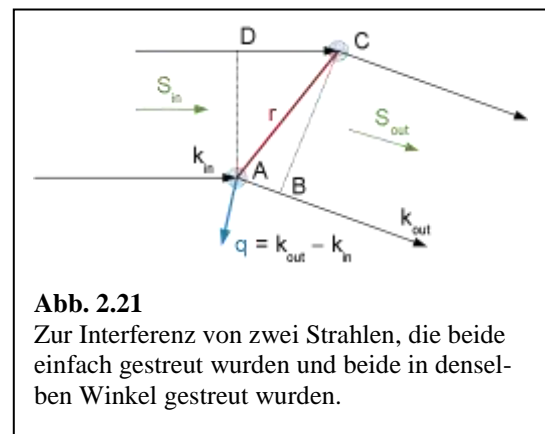


Abb. 2.21
Zur Interferenz von zwei Strahlen, die beide einfach gestreut wurden und beide in denselben Winkel gestreut wurden.

Wenn Vielfach-Streuung unterdrückt ist, gilt für den Phasenunterschied zwischen zwei Strahlen, die von zwei verschiedenen Streuzentren in dieselbe Richtung gestreut wurden, die Relation

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S}_{\text{out}} \cdot \mathbf{r} - \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}}) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$

Glg. 2.7.1

$\Delta\phi$ ist die Phasendifferenz und δ ist der Gangunterschied. Die anderen Parameter kann man der Abb. 1.20 entnehmen. Vektorielle Größen sind in fett gedruckt. Abb. 1.20 begründet gleichzeitig die Glg. 2.7.1. Von alles überragender Bedeutung ist die Größe \mathbf{q} , der sogenannte Streuvektor. \mathbf{q} ist die Differenz der Streuvektoren von ausgehender und einfallender Welle (Abb. 1.19).

Wenn viele Streuzentren vorliegen, müssen alle gestreuten Strahlen kohärent addiert werden und man findet die Relation

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Glg. 2.7.2

An dieser Stelle wurde schon die Summe über alle Streuzentren durch das Integral über die Streulängendichte ersetzt. Man beachte erneut den Phasenfaktor mit dem Exponenten $-i\Delta\phi = -i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$. Achtung: Den Üblichkeiten folgend, wurde $A(\mathbf{q})$ auf die Amplitude des einfallenden Strahls normiert. Der Faktor $1/R$ ist nicht Teil der Definition von A .

Wenn man die Streuamplitude A als Funktion des \mathbf{q} -Vektors kennt, kann man durch eine inverse Fourier-Transformation ein Bild des Gegenstands zurückgewinnen.⁴⁵ Eine solche Rücktransformation

wird in der Optik durch eine abbildende Linse durchgeführt (Abb. 1.21). Eine Linse führt – falls korrekt positioniert – eine Rücktransformation der Wellen vom k -Raum in den Orts-Raum herbei. Warum genau das so ist, lassen wir außen vor. Eine solche Rückgewinnung des Bildes aus den komplexwertigen Amplituden der Wellen kann man auch digital vornehmen. Dies geschieht in der Radio-Astronomie. Dort hat man mit den Radio-Antennen kohärente Detektoren zur Verfügung. Man speichert Beträge *und* Phasen der Radiowellen ab. Aus solchen komplexen Amplituden aufgenommen von *mehreren* Radio-Teleskopen kann man ein hoch-aufgelöstes Bild rekonstruieren. Die Winkel-Auflösung ergibt sich aus dem maximalen Abstand zwischen den Teleskopen. Dieser ist bei der „very long baseline interferometry (VLBI)“ vergleichbar mit dem Durchmesser der Erde. Man hat dann für die Abbildung eine „Pupille“ mit dem Durchmesser der Erde zur Verfügung. Die

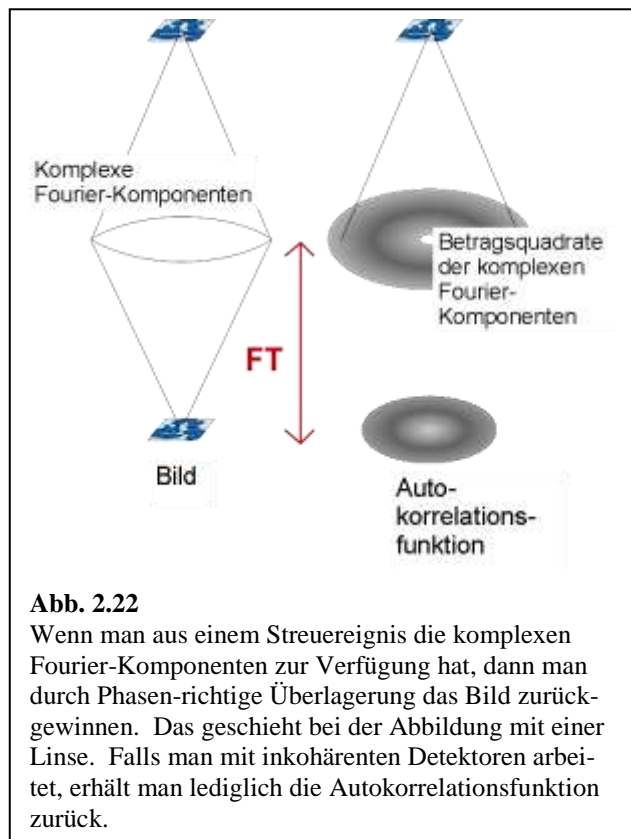


Abb. 2.22

Wenn man aus einem Streueignis die komplexen Fourier-Komponenten zur Verfügung hat, dann man durch Phasen-richtige Überlagerung das Bild zurückgewinnen. Das geschieht bei der Abbildung mit einer Linse. Falls man mit inkohärenten Detektoren arbeitet, erhält man lediglich die Autokorrelationsfunktion zurück.

⁴⁵ Dabei ist man allerdings „beugungsbegrenzt“, weil es einen bestimmten maximalen \mathbf{q} -Vektor gibt, zu dem die Streuamplitude bekannt ist. Nach Rücktransformation von $A(\mathbf{q})$ zu $\rho(\mathbf{r})$ sind Informationen auf einer Skala kleiner als q_{max}^{-1} verloren gegangen. Für die optische Abbildung ist der Betrag des größten \mathbf{q} -Vektor eng mit dem Durchmesser der abbildenden Linse verknüpft. Man schätzt das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ab durch $d_{min} \approx 0.61 \lambda / A_N$. d_{min} ist hier der minimale Abstand zweier Punkte, welche noch als getrennt erkannt werden. A_N ist die numerische Apertur, gegeben als $A_N = n \sin(R/D)$ mit n dem Brechungsindex, R dem Radius der Linse und D deren Abstand vom Gegenstand.

Pupille ist natürlich extrem „lichtschwach“, weil die Oberfläche der Pupille (die Oberfläche der Erde) nur zu einem kleinen Teil mit Radio-Teleskopen bedeckt ist.

Oft kennt man jedoch oft nicht die Streuamplitude selbst, sondern nur deren Betragsquadrat. Das ist immer dann der Fall, wenn man einen inkohärenten Detektor verwendet. Mit einem inkohärenten Detektor verliert man die Information über die Phase der Wellen und gelangt zum *Phasenproblem*.

Ein inkohärenten Detektor misst nicht die Amplitude der gestreuten Welle, sondern die Intensität $I(\mathbf{q})$. Man definiert den „Struktur-Faktor“, $S(\mathbf{q})$ als

$$S(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 = \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2$$

Wenn man nur das Betragsquadrat der Streu-Amplituden zur Verfügung hat, kann man nicht ein Bild des Gegenstands, sondern lediglich die *Autokorrelationsfunktion* des Gegenstands zurückgewinnen. Der Struktur-Faktor ist eng verwandt mit der Streu-Intensität $I(\mathbf{q})$, aber die Umrechnung zwischen $I(\mathbf{q})$ und $S(\mathbf{q})$ enthält einige Details, über die wir hinweggehen. Wir benutzen die Definition der Streu-Amplitude und wenden das Betrags-Quadrat an:

$$S(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 = A^*(\mathbf{q})A(\mathbf{q}) \\ = \left[\int \rho(\mathbf{u}') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}') d^3\mathbf{u}' \right] \left[\int \rho(\mathbf{u}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) d^3\mathbf{u} \right]$$

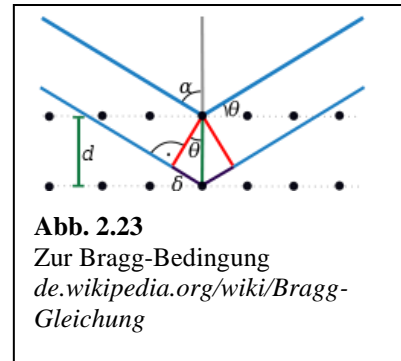
\mathbf{u} und \mathbf{u}' sind Ortsvektoren. Nun bringen wir eine Variablen-Substitution zum Ansatz. Wir definieren den Vektor \mathbf{r} als $\mathbf{u}' - \mathbf{u}$ und ersetzen \mathbf{u}' durch $\mathbf{u} + \mathbf{r}$:

$$S(\mathbf{q}) = \iint \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d^3\mathbf{u} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ = \frac{1}{V} \int \Gamma_\rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

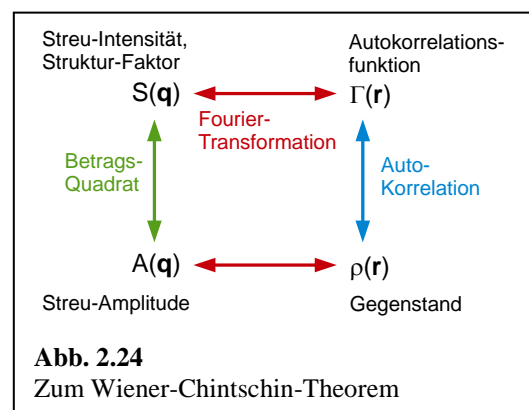
Im zweiten Schritt haben wir die innere Integration über $d^3\mathbf{u}$ ausgeführt und die *Paar-Korrelations-Funktion* $\Gamma_\rho(\mathbf{r})$ (auch: „Autokorrelations-Funktion“) eingeführt:

$$\Gamma_\rho(\mathbf{r}) = V \langle \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{u}} = V \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d^3\mathbf{u}$$

Das Integral auf der rechten Seite heißt auch „Faltungs-Integral“ (englisch: „convolution“). Die Autokorrelationsfunktion ist die bedingte Wahrscheinlichkeit, am Ort $\mathbf{u} + \mathbf{r}$ ein Streuzentrum vorzufinden,



Glg. 2.7.3



Glg. 2.7.4

Glg. 2.7.5

Glg. 2.7.6

falls am Ort \mathbf{u} ebenfalls ein Streu-Zentrum vorliegt. Aus dem Struktur-Faktor erhält man also die Autokorrelations-Funktion. Dies ist der Inhalt des *Wiener-Chintschin-Theorems* (Abb. 1.23).

Wer sich in der Vergangenheit mit Röntgen-Beugung gefasst hat, mag an dieser Stelle fragen: „Wo bleibt die Bragg-Bedingung?“ Die Bragg-Bedingung gilt für Kristalle (Abb. 1.22). Die Fourier-Transformierte von strikt periodischen Strukturen besteht aus scharfen Linien. Konstruktive Interferenz ergibt sich genau dann, wenn der q -Vektor mit einem „Gittervektor“ übereinstimmt. Die Gittervektoren stehen senkrecht auf den Netz-Ebenen und haben den Betrag $2\pi/d$ mit d dem Abstand der Netz-Ebenen. Diese Bedingung wird – etwas näher an der Geometrie – auch als die *Bragg-Bedingung* formuliert (Abb. 1.22).⁴⁶ Wenn der Strahl mit einer Netz-Ebene den Winkel θ bildet, ist der Weglängen-Unterschied zwischen zwei Strahlen, welche an sukzessiven Ebenen gebeugt werden, gegeben als $2d\cos\theta$. Dieser Weglängen-Unterschied muss ein Vielfaches der Wellenlänge λ sein:

$$2d \cos \theta = n\lambda$$

Glg. 2.7.7

λ ist die Wellenlänge, d ist der Abstand der Netz-Ebenen, n (eine ganze Zahl) ist die Beugungsordnung (nicht zu verwechseln mit dem Brechungsindex).

Die Bragg-Bedingung ist die zentrale Gleichung, wenn – erstens – ein Kristall vorliegt und wenn – zweitens – das Interesse auf der Gestalt der Einheitszelle liegt. Das ist in der klassischen Strukturbestimmung oft der Fall. In diesem Text geht es sowohl um die konkrete Struktur von Kristallen („Welches Gitter?“), „Welche Abstände?“), als auch um Positionsordnung im Allgemeinen. Flüssigkeiten streuen in nicht-trivialer Weise, obwohl es keine Netz-Ebenen gibt.

Weil θ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der betreffenden Netzebene ist, muss man die Einkristalle drehen, um die volle Information zu erhalten. Für den allgemeinen Fall benötigt man ein „Vier-Kreis-Goniometer“, denn es müssen Detektor und Probe bewegt werden.⁴⁷ Die Drehung der Probe entfällt bei den sogenannten Pulver-Proben. Hier handelt es sich um entweder ein Pulver oder ein polykristallines Material. Wenn die Orientierung der einzelnen Kristallite zufallsgesteuert ist, findet man Beugungsringe (Abb. 1.24). Das Verfahren heißt auch „Debye-Scherrer-Verfahren“. Dieses Vorgehen ist einfacher als die Messung an Einkristallen. Andererseits kann man natürlich nur für re-

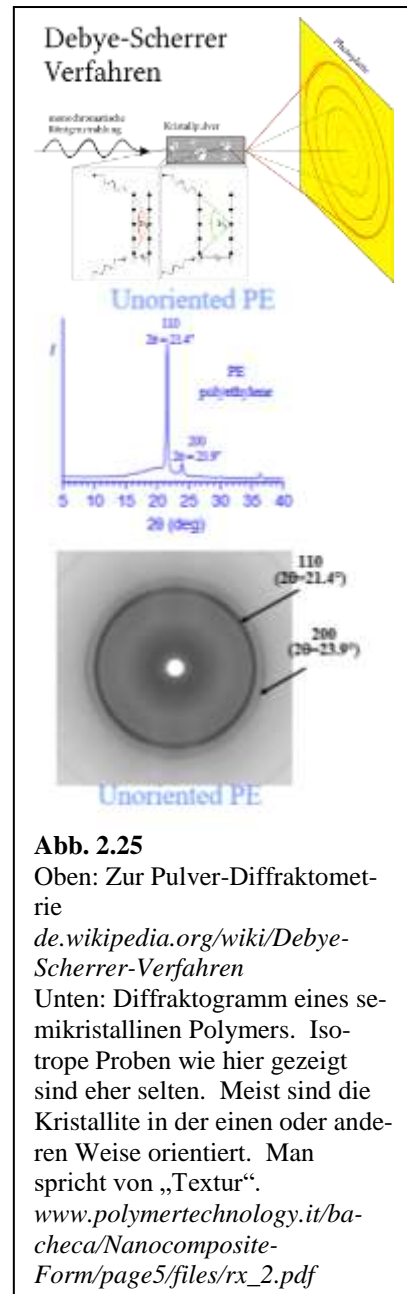


Abb. 2.25

Oben: Zur Pulver-Diffraktometrie

de.wikipedia.org/wiki/Debye-Scherrer-Verfahren

Unten: Diffraktogramm eines semikristallinen Polymers. Isotrope Proben wie hier gezeigt sind eher selten. Meist sind die Kristallite in der einen oder anderen Weise orientiert. Man spricht von „Textur“.

www.polymertechnology.it/bachecha/Nanocomposite-Form/page5/files/rx_2.pdf

⁴⁶ Die Aussage, dass für konstruktive Interferenz bei der Beugung an Kristallen der Streuvektor identisch mit einem Gittervektor sein muss, führt den Namen „Laue-Bedingung“. Die Laue-Bedingung und die Bragg-Bedingung sind weitgehend äquivalent.

⁴⁷ Heute ist der Detektor oft durch ein zwei-dimensionales Array von Detektoren ersetzt, so dass die Bewegung des Detektors entfällt.

lativ einfache Kristalle die Struktur anhand lediglich der Beugungsringe identifizieren. Für Proteine braucht man Einkristalle; für die Struktur-Bestimmung in der Organischen Chemie benötigt man in der Regel Einkristalle.

Die Peaks in Abb. 1.24 haben ganz deutlich eine endliche Breite. Außerdem gibt es einen Untergrund. Der Untergrund ist in dieser Abbildung höher als bei normalen Pulverproben, weil das Material semikristallin ist. Der amorphe Anteil erzeugt einen breiten, relativ strukturlosen „Halo“, welcher unter den Peaks liegt. Ganz grundsätzlich ist es aber so, dass es immer einen von Null verschiedenen Untergrund gibt und dass weiterhin die

Breite der Peaks endlich ist. Die Defekte, die zum Untergrund beitragen, führen den Namen „Defekte erster Art“. Insbesondere trägt die thermische Bewegung der Atome zum Untergrund bei. Etwas verkürzt ausgedrückt, gibt es für Defekte erster Art keine Korrelationen zwischen benachbarten Defekten. Kristall-Defekte, die einen Einfluss auf die *Gestalt* der Peaks nehmen (sie z.B. verbreitern), heißen „Defekte zweiter Art“. Zu diesen gehören z.B. die Disklinationsebenen.⁴⁸

Disklinationsebenen führen zu einer leichten Fehl-Orientierung benachbarter Netzebenen, ohne dass die Ordnung völlig zerstört wäre. Die Details sind kompliziert. Eine allgemeine Regel sagt: *Je breiter die Linien in einem Diffraktogramm, desto kleiner die Kristallite.*

Bisweilen sind schwache Peaks und ein hoher Untergrund Konsequenz des Umstands, dass die Probe teilamorph (synonym zu „semi-kristallin“) ist. Diese Situation ist von den Defekten erster Art zu unterscheiden. Diese Proben sind heterogen; sie enthalten verschiedene Phasen. Das Peak-Integral ist dann ein über diese Probe gemittelter Ordnungsparameter.⁴⁹

In Flüssigkeiten gibt es keine strikt periodische Ordnung. Gleichwohl ist das Diffraktogramm nicht trivial. Man sieht einen „amorphen Halo“ (Abb. 1.25a). Diesen wertet man am besten aus, in dem man auf die Paar-Korrelationsfunktion (auch: „Paar-Verteilungsfunktion“) umrechnet. Achtung: Im Folgenden ist die Paar-Korrelationsfunktion eine Funktion des Betrags des Abstandsvektors, r , und die Analyse geht von Pulverspektren aus. In Glg. 2.7.6 war sie eine Funktion des Vektors \mathbf{r} . Bei der Be-

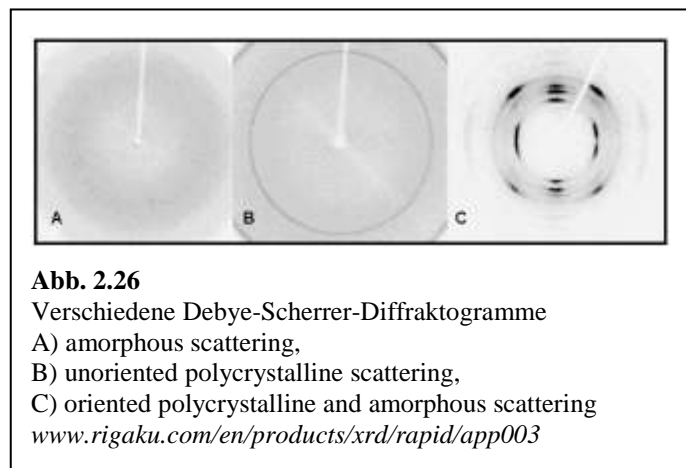


Abb. 2.26
 Verschiedene Debye-Scherrer-Diffraktogramme
 A) amorphous scattering,
 B) unoriented polycrystalline scattering,
 C) oriented polycrystalline and amorphous scattering
www.rigaku.com/en/products/xrd/rapid/app003

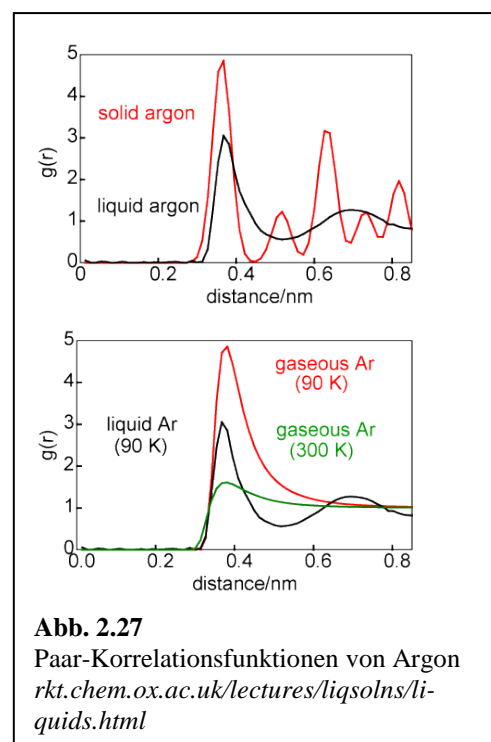


Abb. 2.27
 Paar-Korrelationsfunktionen von Argon
rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/liqsolns/liquids.html

⁴⁸ Der Regionen zu beiden Seiten einer Disklinationsebene haben eine leicht verschiedene Orientierung der Kristallachsen.

⁴⁹ Leider ist die quantitative Herleitung des Kristallinitätsgrads aus dem Peak-Integral und dem Untergrund mühsam. Eine Dichtemessung oder auch eine Messung der Schmelzenthalpie (Abb. 1.9) führt unter Umständen schneller zum Ziel.

stimmung der Paar-Korrelations-Funktion $g(r)$ (statt $\Gamma_\rho(\mathbf{r})$) aus Pulver-Diffraktogrammen gibt es einige mathematische Zwischenschritte, die hier nicht zu interessieren brauchen. Um von den Debye-Diffraktogrammen zu den Paarkorrelationsfunktionen (Abb. 1.26) zu gelangen, muss man außer der Fourier-Transformation noch einige andere Umformungen vornehmen. Die Paar-Verteilungsfunktion ist einfacher physikalisch zu interpretieren als der amorphe Halo. Insbesondere sieht man sehr deutlich, wie weit die „Nahordnung“ reicht.

Man könnte einen direkten Zusammenhang zwischen der Paar-Korrelations-Funktion einerseits und den Paar-Wechselwirkungen andererseits vermuten.⁵⁰ Ein solchen Zusammenhang gibt es immer dann, wenn man den Einfluss von dritten Körpern auf die Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln vernachlässigen kann. Das ist aber eher selten der Fall (am ehesten im Bereich der Kolloide). Man kann die kondensierte Materie nicht verstehen, ohne Drei-Körper-Korrelationen (und höhere Korrelationen) zu betrachten. Leider gibt die Streuung keinen direkten Zugang zu diesen höheren Korrelationen. Diese Einschränkung betrifft auch die Suche nach Ordnung in komplexen Medien. Eine Probe, welche „Röntgen-amorph“ erscheint, ist möglicherweise auf der Ebene der 3-Punkt Korrelationen nicht-trivial und interessant geordnet.

Merke

- Positionsordnung untersucht man mit Streu-Experimenten (auch „Beugungs-Experimenten“ oder „Diffraktion“).
- Wichtige Streusonden sind die Röntgen-Photonen, die Neutronen und die Elektronen. Röntgen-Photonen sind auf die Elektronendichte empfindlich; Neutronen streuen an den Kernen, wobei die Streulänge der verschiedenen Kernen verschieden ist. Elektronen dringen nur einige nm tief in Materie ein. Deshalb ermittelt man mit Elektronenbeugung die Positionsordnung an der Oberfläche.
- Für hinreichend schwache Streuung (Einfach-Streuung, Born'sche Näherung) ist die Streu-Amplitude die Fourier-Transformierte der Verteilung der Streulängendichte. Wenn man Betrag *und Phase* aller Fourier-Komponenten kennt, kann man aus den Streuamplituden ein Bild der Probe zurückgewinnen.
- Wenn man nur Streuintensitäten kennt (die Phaseninformation also verloren gegangen ist), kann man aus Streudaten die Paar-Korrelations-Funktion der Streuzentren errechnen. Höhere Korrelationsfunktionen sind nicht zugänglich.
- Für eine genaue Bestimmung von komplexen Kristall-Strukturen werden Einkristalle benötigt. Für andere Fälle reichen Pulverproben. Das Diffraktogramm zeigt dann Ringe. Man trägt die Streuintensität gegen den Winkel auf. Kristalle zeigen dann Peaks, Flüssigkeiten zeigen einen amorphen Halo.
- Aus Pulver-Diffraktogrammen erhält man die Paar-Verteilungsfunktion als Funktion des *Betrags* des Abstands. Für Nahordnung strebt die Paar-Verteilungsfunktion nach wenigen Molekülabständen zu einem konstanten Wert, letzterer gegeben durch die mittlere Dichte.
- Die endliche Peak-Breite und der Untergrund gehen auf „Defekte zweiter Art“ und „Defekte erster Art“ zurück. Wenn von zwei ähnlichen Proben die eine breitere Peaks hat als die andere, enthält diese Probe die kleineren Kristallite.

⁵⁰ Man zieht sich bei der Diskussion der Wechselwirkungen zwischen Molekülen und kolloidalen Partikeln gerne auf die Paar-Wechselwirkungen zurück.

- Die Peak-Intensität kann als Ordnungsparameter gelten. Der Ordnungsparameter fällt am Schmelzpunkt diskontinuierlich auf null ab.

2.8 Exkurs: Skalen-Invarianz und fraktale Objekte

Der Erfolg der Rechnungen zu den universellen kritischen Exponenten begründet sich in der Skalen-Invarianz. Diese spielt auch außerhalb dieser speziellen Fragestellung eine Rolle. Man spricht von „fraktalen Objekten“. Eine Skalen-Invarianz ist eine Symmetrie, so wie die Translations-Invarianz („Ein Experiment liefert an zwei Orten dasselbe Ergebnis“) oder die Zeit-Translations-Invarianz. Die Beschreibung mancher (meist statistischer) Sachverhalte ändert sich nicht, wenn man in die Geometrie hineinzoomt oder aus ihr herauszoomt. Herein- und herauszoomen kommt einem Austausch der Einheitslänge gegen eine andere Einheitslänge gleich. Bisweilen muss man simultan mit dem Austausch der Einheitslängen auch die Uhr langsamer oder schneller laufen lassen, das Thermometer wechseln, oder die Ladung neu definieren.

Betrachten wir die Diffusion als ein Beispiel. Gemäß dem 2. Fickschen Gesetz gehorcht die Diffusion der Gleichung

Glg. 2.8.1

$$\frac{\partial c}{\partial t} c(x,t) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} c(x,t)$$

Das 2. Ficksche Gesetz gilt natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen. Der Zeitschritt ∂t muss größer sein als die mittlere Zeit zwischen zwei Molekül-Stößen. Das Inkrement im Ort ∂x muss größer sein als der Abstand zwischen zwei Partikeln. Weiterhin muss ∂x kleiner sein als die Abmessungen des Gefäßes. Abgesehen von den Grenzen des Geltungsbereiches gibt es aber im 2. Fickschen Gesetz keine weiteren „charakteristischen Skalen“. Lediglich die Diffusionskonstante hat einen festen Wert, aber die Diffusionskonstante hat die Einheit m^2/s . Weil das 2. Ficksche Gesetz weder eine feste Zeit noch eine feste Länge enthält, bleibt das Gesetz unverändert, wenn wir die Einheitslänge verdoppeln und (!) gleichzeitig die Einheitszeit vervierfachen. Der Zahlenwert der Diffusionskonstante bleibt dann unverändert. Das 2. Ficksche Gesetz ist invariant unter dieser Skalen-Transformation.

Aus dem 2. Fickschen Gesetz folgt eine Relation für das mittlere Verschiebungsquadrat. Dieses ist gegeben als⁵¹

Glg. 2.8.2

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2Dt$$

Der Beweis dieses Sachverhalts kann nicht in einer Zeile geschehen. Ein Teilaspekt ist aber einfach zu verstehen. Allein aus der Skalen-Invarianz folgt, dass $\langle (x - x_0)^2 \rangle$ durch ein *Potenzgesetz* dem Exponenten 1 mit der Zeit verknüpft sein muss. Den Vorfaktor (die 2) kann man aus solchen einfachen Betrachtungen nicht erschließen.

Es ist einfach zu beweisen, dass

Glg. 2.8.3

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle \propto t^\alpha \quad \text{mit } \alpha = 1$$

⁵¹ In drei Dimensionen wird aus dem Term $2Dt$ in Glg. 2.8.2 der Term $6Dt$.

α ist der *Skalen-Exponent*. Auf der rechten Seite in Glg. 2.8.3 darf zunächst keine transzendente Funktion von t stehen (eine Funktion wie z.B. $\sin(t)$, $\exp(t)$ oder $\ln(t)$ stehen), denn die Argumente von transzendenten Funktionen müssen immer dimensionslos ein. (Das letztere ist eine nützliche allgemeine Regel.) Wenn also auf der rechten Seite $\ln(t)$ stünde, wäre dies offensichtlich falsch; es müsste ein $\ln(t/\tau)$ sein, mit τ einer charakteristischen Zeit. Es dürfen aber auch keine gemischten Potenzgesetze vorkommen, denn aus gemischten Potenzen kann man immer eine charakteristische Größe konstruieren. Stehe z.B. auf der rechten Seite die Funktion $At + Bt^2$. Dann müssten A und B die Einheit m^2/s und m^2/s^2 haben. Wenn wir A durch B teilen, erhalten wir eine Größe mit der Dimension einer Zeit und diese Zeit ist eine charakteristische Zeit. Nur (reine) Potenzgesetze enthalten keine solche charakteristische Zeit.

Nun könnte man auf der rechten Seite in Glg. 2.8.3 schreiben $A(t/\tau)^\alpha$ und τ als charakteristische Zeit auffassen. τ ist aber keine charakteristische Zeit, denn man kann $A(t/\tau)^\alpha$ ersetzen durch die Größe $A_2 (t/\tau_2)^\alpha = A(\tau_2/\tau)^\alpha (t/\tau_2)^\alpha$. Wenn man das tut, findet man eine andere Amplitude und eine andere Zeit in demselben Potenzgesetz. Wenn man τ durch τ_2 ersetzen kann, sind weder τ noch τ_2 charakteristische Zeiten. Bei der Ersetzung muss man natürlich den Vorfaktor entsprechend ändern ($A \rightarrow A_2$), aber das ist kein Problem.

Soweit zu Skalengesetzen und zur Skalen-Invarianz allgemein. Glg. 2.8.3 enthält zwei offene Parameter: den Skalenexponenten α und den Vorfaktor (der letztere verborgen hinter dem „ \propto “ für „proportional zu“). Den Vorfaktor kann man nur durch eine rigorose Lösung der zugrundeliegenden partiellen Differentialgleichung (Glg. 2.8.2) erhalten. Den Skalen-Exponenten erhält man aber auch einfacher aus der Betrachtung der Dimension der Diffusivität D . Diese ist m^2/s . Wenn α einen anderen Wert als 1 hätte, dann könnte man den Quotienten aus der linken Seite und der rechten Seite Glg. 2.8.3 durch D teilen und erhielte eine Größe, die nicht dimensionslos wäre. Sie hätte die Dimension $s^{\alpha-1}$. Wir nehmen diesen Wert zur $[1/(\alpha-1)]$ -ten Potenz und erhalten erneut ... eine charakteristische Zeit. Das darf nicht sein und deshalb muss für den Skalenexponenten gelten $\alpha = 1$.

Gerade eben sind wir in der Argumentation von einer partiellen Differentialgleichung (PDE) ausgegangen und haben die Lösungen (bestimmte Lösungen) betrachtet. Dieses Argument kann man auch in der umgekehrten Richtung zum Ansatz bringen. Wenn man für bestimmte funktionale Zusammenhänge experimentell ein Potenzgesetz mit einem bestimmten Skalenexponenten findet, dann muss diesem Befund eine Gleichung mit eben diesem Skalenverhalten zugrunde liegen. Auf Potenzgesetze prüft man gewöhnlich, indem man die betreffenden Daten doppelt-logarithmisch aufträgt. Sei die Funktion $y(x)$ geben als

$$y = Ax^\beta \tag{Glg. 2.8.4}$$

A ist hier ein Vorfaktor, der nicht interessiert. (Er mag interessieren, aber er kann mit einfachen Betrachtungen dieser Art nicht bestimmt werden.) β ist der Skalenexponent. Wenn wir auf beiden Seiten den Logarithmus bilden erhalten wir

$$\ln y = \ln A + \beta \ln x \tag{Glg. 2.8.5}$$

Wenn man $\ln y$ gegen $\ln x$ aufträgt, erhält man also eine Gerade. Wenn man in einem log-log-Plot eine Gerade findet, folgen die Daten einem Potenzgesetz. Aus der Steigung der Geraden liest man den Exponenten ab.

Eine Warnung: Wenn man experimentelle Daten in einem Bereich von weniger als einer Dekade vorliegen hat, sieht die doppelt-logarithmische Darstellung oft einer geraden Linie ähnlich auch dann, wenn das zugrundeliegende Gesetz kein Potenzgesetz ist. Um auf Skalenverhalten zu prüfen, sollte man Daten über zwei Dekaden (besser: drei Dekaden) zur Verfügung haben.

Wir besprechen ein Beispiel aus der Polymerphysik. Für Polymere findet man vielfach Skalenverhalten in Bezug auf den Knäueldurchmesser und die Anzahl der Segmente einer Kette. Wenn der Knäueldurchmesser einerseits deutlich größer ist als die Segmentlänge und wenn er andererseits klein ist gegen den Gefäß-Durchmesser, dann hat dies Problem keine weitere charakteristische Länge. Abb. 1.32 zeigt die experimentellen Daten. R_g kann hier als der Knäueldurchmesser gelten. (Es ist der „Gyrationsradius“, gegeben als $\langle (r - r_{CM})^2 \rangle^{1/2}$ mit r_{CM} dem Massenschwerpunkt.) M_w ist das Molekulargewicht (genauer: ein Mittelwert desselben), letzteres proportional zur Anzahl der Segmente. Wenn die Polymerketten einen Gauß'schen Irrflug im Raum vollführen würden, würde man den Skalen-Exponenten von 1/2 erwarten. Die Situation wäre dann analog zur Diffusion. Der Skalen-Exponent wäre 1/2 statt 1, weil man den Knäuel-Durchmesser (nicht das Quadrat desselben) betrachtet. Die schwarz gezeichneten Daten (Quadrate) aus Abb. 1.32 zeigen aber, dass der Skalen-Exponent auch höher liegen kann. Das liegt daran, dass eine Polymerkette im guten Lösungsmittel der Selbstvermeidung unterliegt. An einem Ort können sich nicht zwei Segmente befinden. Ein solches Verbot gibt es in der Diffusion nicht. Ein diffundierendes Teilchen darf denselben Ort mehrfach besuchen. Polymerketten in einem guten Lösungsmittel führen eine *selbstvermeidenden Irrflug* (einen self-avoiding random walk) aus. Der betreffende Skalen-Exponent (der sogenannte Flory-Exponent) ist in drei Dimensionen etwa 0.588. Das letztere ist ein Ergebnis von Computer-Simulationen, zu vergleichen mit dem experimentellen Wert von 0.615 aus Abb. 1.32, was als eine gute Übereinstimmung gelten kann. Man beachte: Bei dem Unterschied zwischen $\alpha = 0.5$ und $\alpha = 0.59$ handelt es sich nicht um einen „Unterschied zwischen Theorie und Experiment“. Die Selbstvermeidung ist auch theoretisch verstanden. Eine letzte Randbemerkung: Unter speziellen Bedingungen kann die Selbstvermeidung durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Segmenten in der Weise kompensiert werden, dass man wieder einen Skalen-Exponenten von 1/2 erhält. Einen solchen Fall zeigen die roten Daten (offene Kreise) in Abb. 1.32.

Abb. 1.33 und Abb. 1.34 gehen auf einen weiteren Typ von Objekten ein, für die (in einem bestimmten Längenbereich) Skalen-Invarianz besteht. Ein bekanntes auf dem Computer erzeugtes fraktales Objekt ist die Mandelbrot-Menge (es gibt schöne Videos im Netz, die Adressen ändern sich).

Merke

- Eine Skalen-Invarianz von statistischen Eigenschaften kann man als eine Symmetrie auffassen.
- Skalen-Invarianz führt zu Potenzgesetzen.

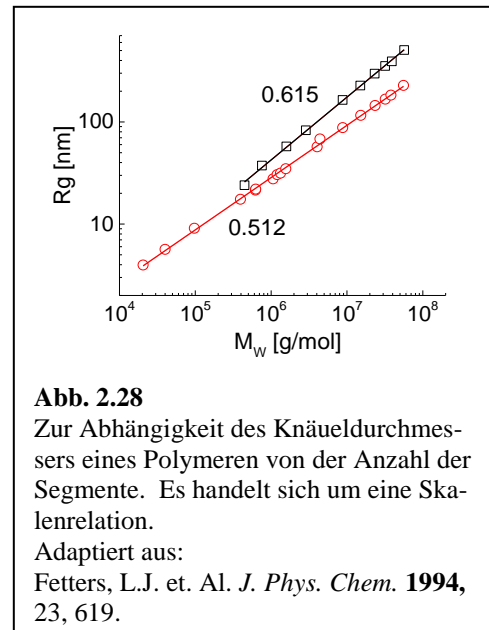
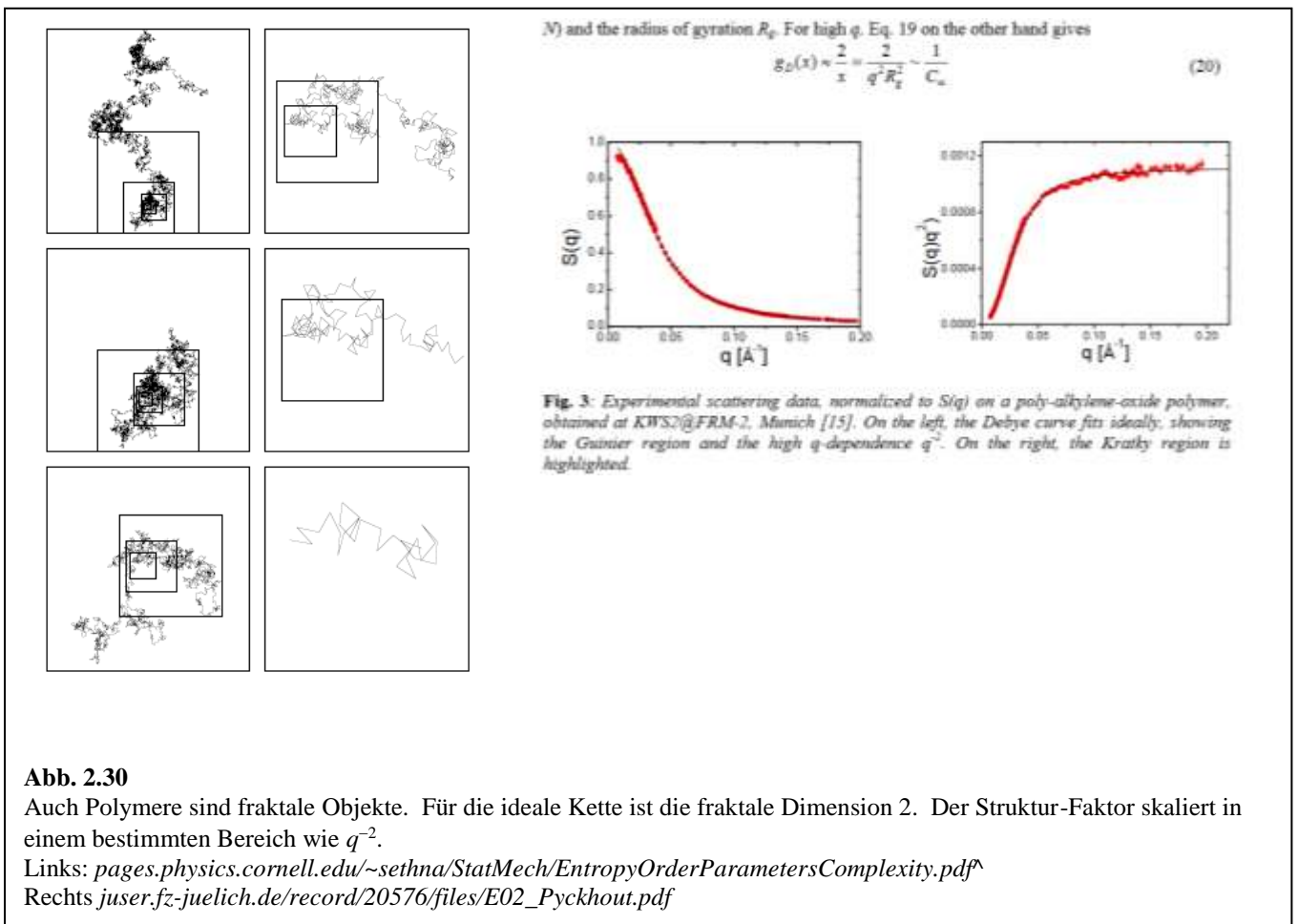
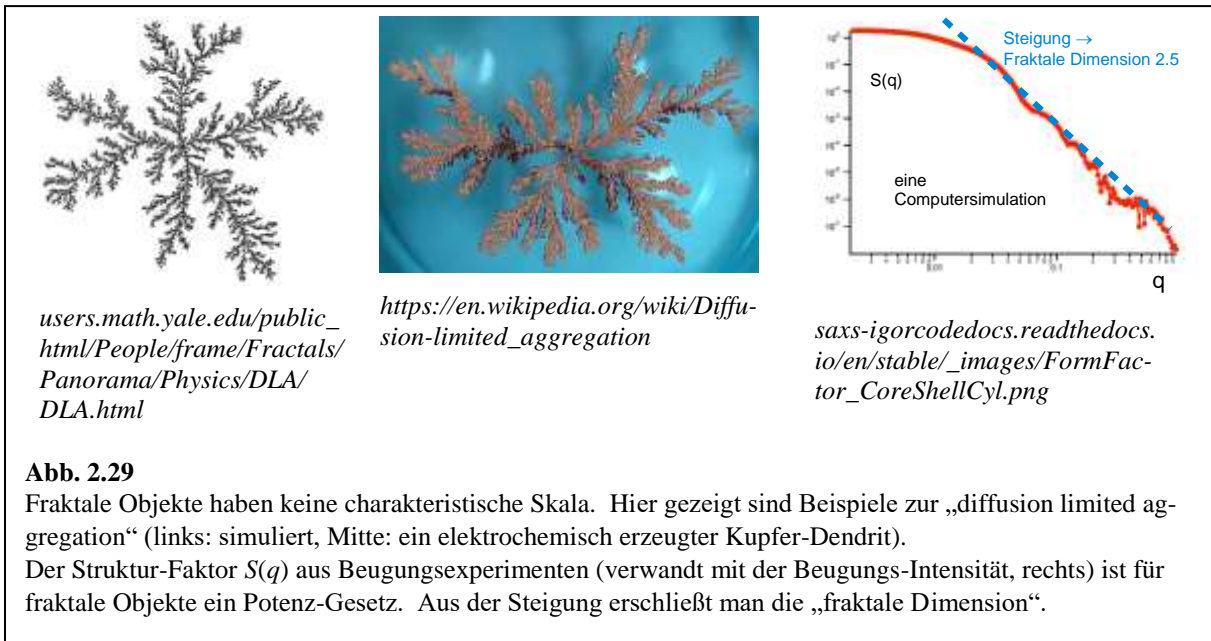


Abb. 2.28
Zur Abhängigkeit des Knäueldurchmessers eines Polymeren von der Anzahl der Segmente. Es handelt sich um eine Skalenrelation.
Adaptiert aus:
Fetters, L.J. et. Al. *J. Phys. Chem.* **1994**, 23, 619.

- Beispiele für fraktale Objekte sind die Dendriten, die sich aus der diffusion-limited aggregation ergeben, sowie weiterhin die Polymere.



2.9 Zur Klassifikation von Phasenübergängen anhand von Ordnungsparametern

Innerhalb einer Phase gibt es keine sprunghaften Änderungen der physikalischen Parameter wie Dichte oder Brechungsindex. Nur an den Phasengrenzen gibt es solche Diskontinuitäten. Verschiedene Phasen sind stets durch verschiedene Ordnungszustände charakterisiert. (Dieser Sachverhalt ist nicht trivial.)

Die Frage nach Ausmaß und der Natur von Ordnung kann auf verschiedene Arten beantwortet werden. Zur Quantifizierung von Ordnung und Unordnung im Allgemeinen gibt es mit *Entropie und Negentropie* ein übergreifendes Konzept. Zur Erinnerung: Die Entropie ist im Kern der Logarithmus der Anzahl der zugänglichen Mikrozustände Ω (als Formel: $S = k_B \ln \Omega$). Dieses Konzept mag als etwas abstrakt erscheinen. Man bedenke aber, dass die Entropie – und damit auch die Negentropie als Maß für Ordnung und Information – physikalisch messbar ist.

In der Diskussion von konkreten Materialien löst man sich aber in der Regel von der Negentropie und definiert einen *Ordnungsparameter*, der auf den jeweiligen Übergang zugeschnitten ist. Diese Ordnungsparameter werden für die verschiedenen Formen der Ordnung (Entmischung, Magnetismus, nematische Orientierung oder Kristallisation) verschieden sein. Es gibt stets einen Zusammenhang zwischen dem Ordnungsparameter und der Negentropie, aber dieser Zusammenhang ist selten einfach. Das liegt daran, dass der Ordnungsparameter stets Teilaspekte der Ordnung (Orientierung, Position, Konzentration) beschreibt, während die Negentropie genau diese Beschränkung aufhebt. Entropie und Negentropie erfassen *alle* Mikrozustände.

Bei der Wahl der Ordnungsparameter gibt es eine gewisse Beliebigkeit, aber es gibt gleichwohl naheliegende Verfahren. Die Ordnungsparameter spielen eine Schlüsselrolle bei der Klassifikation von Phasenübergängen. Charakteristisch für alle Phasenübergänge von makroskopischen Systemen ist, dass der Ordnungsparameter sich bei bestimmten *diskreten* Werten von makroskopischen Parametern (Temperatur, Druck, chemisches Potential, ...) ändert (Abb. 1.27). Für makroskopische Systeme gibt es keine graduellen Phasenübergänge.⁵² Für Systeme mit endlicher Partikel-Anzahl (z.B. für Cluster) *gibt* es diese graduellen Übergänge. Für makroskopische Phasen ist die Anzahl der Partikel so groß, dass diese – im Prinzip endliche – Breite der Übergänge unmessbar klein ist. Man spricht auch vom „thermodynamischen Grenzfall“. Die Kooperativität lässt den Phasenübergang an einem diskreten Punkt erfolgen.

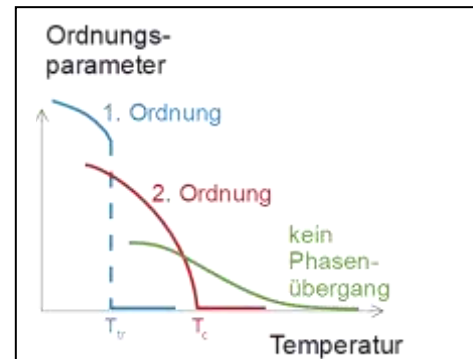


Abb. 2.31

Bei Temperatur-getriebenen makroskopischen Phasenübergängen (egal welcher Ordnung) sorgt die Kooperativität dafür, dass es stets eine diskrete Übergangstemperatur gibt. Im Falle von Übergängen 2. Art führt diese Temperatur den Namen „kritische Temperatur“ T_c . Die glatte Linie ganz rechts beschreibt keinen Phasenübergang. Linien dieser Art findet man bisweilen bei chemischen Gleichgewichten, wenn diese einzelne Moleküle betreffen (die Umwandlung also nicht kooperativ abläuft).

⁵² Das Schmelzen eines Kristalls könnte man sich grundsätzlich als eine kontinuierliche Zunahme der Defektdichte vorstellen, die solange fortschreitet, bis das Gitter nicht mehr erkennbar ist und man lieber von einem amorphen Körper spricht. So ist es aber nicht, weil die Defekte miteinander wechselwirken. Anders ausgedrückt: Wenn es so wäre, würde man den Kristall und die Flüssigkeit nicht als zwei verschiedene Phasen auffassen.

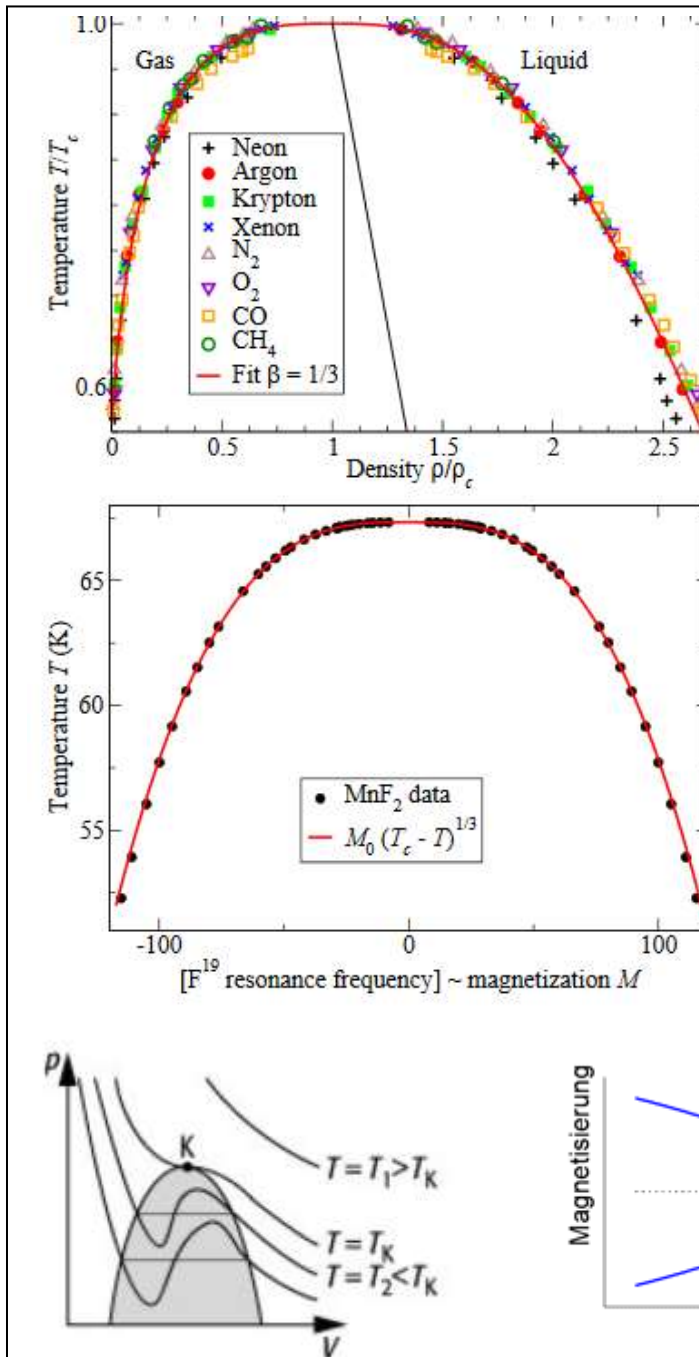


Fig. 12.6 Universality. (a) Universality at the liquid-gas critical point. The liquid-gas coexistence lines ($\rho(T)/\rho_c$ versus T/T_c) for a variety of atoms and small molecules, near their critical points (T_c, ρ_c) [54]. The curve is a fit to the argon data, $\rho/\rho_c = 1 + s(1 - T/T_c) \pm \rho_0(1 - T/T_c)^\beta$ with $s = 0.75$, $\rho_0 = 1.75$, and $\beta = 1/3$ [54]. (b) Universality: ferromagnetic-paramagnetic critical point. Magnetization versus temperature for a uniaxial antiferromagnet MnF_2 [56]. We have shown both branches $\pm M(T)$ and swapped the axes so as to make the analogy with the liquid-gas critical point (above) apparent. Notice that both the magnet and the liquid-gas critical point have order parameters that vary as $(1 - T/T_c)^\beta$ with $\beta \approx 1/3$. (The liquid-gas coexistence curves are tilted; the two theory curves would align if we defined an effective magnetization for the liquid-gas critical point $\rho_{\text{eff}} = \rho - 0.75\rho_c(1 - T/T_c)$ (thin midline, above). This is not an accident; both are in the same universality class, along with the three-dimensional Ising model, with the current estimate for $\beta = 0.325 \pm 0.005$ [148, chapter 28].

Abb. 2.32

Oben: Dichten von Flüssigkeit und Gas in der Nähe des kritischen Punkts für verschieden Substanzen. Die Temperatur-Skala und die Dichte-Skala wurden auf den kritischen Punkt reskaliert. Es zeigt sich universelles Verhalten.

Derselbe kritische Exponent findet sich auch im Magnetismus. (Achtung: MnF_2 ist ein uniaxialer Antiferromagnet.)

<http://pages.physics.cornell.edu/~sethna/StatMech/EntropyOrderParametersComplexity.pdf>

Unten links: Grundsätzlich könnte man die Universalität auf die Gültigkeit der van-der-Waals-Isotherme für alle Gase zurückführen. Das würde aber nicht erklären, warum die kritischen Exponenten dieselben sind, die man auch im Ferromagnetismus findet. Außerdem ist die van-der-Waals-Isotherme nur approximativ gültig.

Achtung: Die oben gezeigte Universalität findet man nur nahe am kritischen Punkt.

www.spektrum.de/lexikon/physik/van-der-waals-gleichung/15078

Unten rechts: Die Magnetisierung am kritischen Punkt.

Nochmals: Die Phasenübergänge sind mit einer Änderung der Ordnung – letztere quantifiziert durch einen Ordnungsparameter – verbunden. Die Änderung der Ordnung kann diskontinuierlich er-

folgen. Solche Übergänge nennt man *Phasenübergänge erster Ordnung*. Beispiele für Phasenübergänge erster Ordnung sind die Kristallisation, die Verdampfung abseits des kritischen Punkts und die Entmischung abseits des kritischen Punkts. Phasenübergänge erster Ordnung sind charakterisiert durch:

- Phasenkoexistenz
- Scharfe Grenzflächen zwischen den Phasen mit einer Grenzflächenspannung.
- Metastabilität (Überhitzen, Unterkühlen)
- Nukleation
- Nicht-verschwindende Übergangs-Enthalpie

Es kann auch sein, dass nur die erste Ableitung des Ordnungsparameters nach der treibenden Größe (letztere oft die Temperatur) unstetig ist. Der Ordnungsparameter selbst als Funktion von (z.B.) der Temperatur ist dann stetig (Abb. 1.27). Solche Phasenübergänge heißen *Übergänge zweiter Ordnung*.⁵³ Phasenübergänge zweiter Ordnung haben stets einen „kritischen Punkt“. Beispiele sind die Entmischung am kritischen Punkt, der Verdampfung am kritischen Punkt, der Ferromagnetismus, Supraleitung, Suprafluidität und die Bose-Einstein-Kondensation.⁵⁴ Phasenübergänge zweiter Ordnung sind charakterisiert durch:

- Die Abwesenheit von Koexistenz, Metastabilität, Nukleation, Übergangsenthalpie und Grenzflächenspannung
- Starke Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punkt (oft an der kritischen Temperatur).
- Eine Temperatur-Abhängigkeit der physikalischen Größen (Ordnungsparameter, spezifische Wärmekapazität, ...) in den Nähe der kritischen Temperatur, welche Potenzgesetzen folgt, z.B. von der Form $(T - t)^\beta$, wobei die Exponenten universell sind (für große Klassen von unterschiedlichem Materialien und Phänomenen denselben Wert haben).

Die Universalität ist eng mit dem Konzept des Ordnungsparameters verknüpft. Für Phasenübergänge zweiter Ordnung spielt das Konzept des Ordnungsparameters seine volle Stärke aus. Die Universalität geht im Kern darauf zurück, dass am kritischen Punkt die Fluktuationen die molekularen Details überdecken. Die Fluktuationen haben keine charakteristische Längen- oder Zeitskala; es herrscht *Skalen-Invarianz*. Auf Potenzgesetze und Skalen-Invarianz wird in Abschnitt 2.8 eingegangen.

Dass der Ordnungsparameter zu Potenzgesetzen mit universellen Exponenten führt, kann man sich relativ einfach anhand der sogenannten *Landau Theorie* klarmachen. Wir führen die Landau-Theorie kurz ein. Die Landau-Theorie hat den Schönheitsfehler, dass zwar Potenzgesetze vorhergesagt werden, dass aber die Zahlenwerte der Exponenten nicht mit dem Experiment übereinstimmen. Die

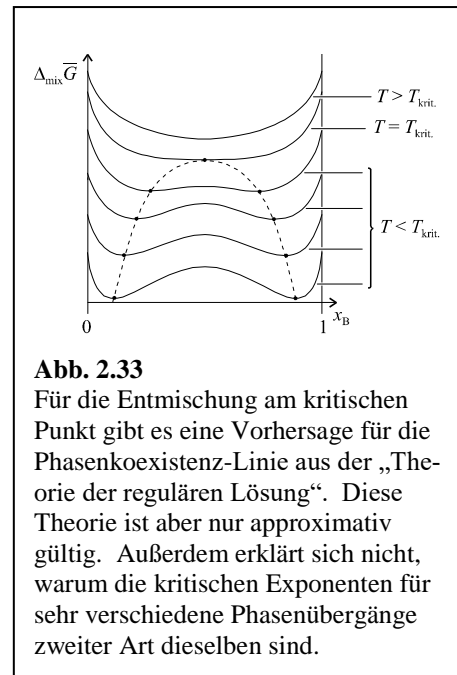


Abb. 2.33
Für die Entmischung am kritischen Punkt gibt es eine Vorhersage für die Phasenkoexistenz-Linie aus der „Theorie der regulären Lösung“. Diese Theorie ist aber nur approximativ gültig. Außerdem erklärt sich nicht, warum die kritischen Exponenten für sehr verschiedene Phasenübergänge zweiter Art dieselben sind.

⁵³ Ein Phasenübergang dritter Ordnung hätte eine Unstetigkeit in der zweiten Ableitung des Ordnungsparameters. Solche Übergänge haben kaum praktische Bedeutung.

⁵⁴ Die beiden letzten Phasenübergänge werden nicht durch Wechselwirkungen getrieben sondern durch einen etwas subtilen Quanteneffekt. Unterhalb der kritischen Temperatur steigt die Besetzungszahl des Grundzustands schnell an. Dies tritt nur bei Bosonen (Partikel mit ganzzahligem Spin) auf.

Landau-Theorie ist der Rahmen und die Grundlage für eine verbesserte Theorie, die sogenannte „Renormierungs-Gruppen-Theorie“. Die letztere führt zu den korrekten Exponenten.

Wir gehen von drei Beispielen aus:

a) Flüssig/Gas-Koexistenz nahe dem kritischen Punkt

Der Ordnungsparameter ist der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf (Abb. 1.28). Oberhalb der kritischen Temperatur T_c gibt es nur eine einzige Phase. Ein Dichteunterschied $\Delta\rho = \rho_{liq} - \rho_{vap}$ existiert nicht. Er ist formal gleich null. Unterhalb von T_c separiert die Flüssigphase von der Dampfphase, aber der Dichteunterschied ist gering. Er steigt an wie $B(T_c - T)^\beta$ mit β einem „kritischen Exponenten“. Der Vorfaktor B ist nicht universell. Der Exponent ist aber für alle Flüssigkeiten gleich ($\beta = 0.35$). Außerdem tritt *derselbe* Exponent auch bei der Entmischung und beim Ferromagnetismus auf. Man könnte vermuten, die Universalität gehe auf die universelle Geltung der van-der-Waals-Isotherme⁵⁵ zurück. Dies könnte aber nicht erklären, dass derselbe Exponent auch für andere Phasenübergänge zweiter Ordnung (wie den Ferromagnetismus) auftritt.

b) Entmischung am kritischen Punkt.

Sei der kritische Punkt ein „oberer kritischer Punkt“ (eine upper critical solution temperature, UCST) mit der gemischten Phase bei $T > T_c$. Der Ordnungsparameter ist die Differenz der Konzentrationen beider Stoffe. Diese Differenz ist null bei $T > T_c$ und steigt an wie $(T_c - T)^{0.35}$ genau wie unter a). Für diesen letzteren Fall zeigt Abb. 1.29 die Vorhersage der „Theorie der regulären Lösung“. Wenn diese Theorie besser wäre, als sie ist, könnte sie eine Übereinstimmung *zwischen* verschiedenen entmischenden Systemen erklären (so, wie die van-der-Waals-Gleichung grundsätzlich die Flüssig-Dampf-Koexistenz nahe dem kritischen Punkt für alle Gase beschreiben könnte). Das würde aber nicht erklären, warum der Exponent 0.35 ist, wie für die Flüssig-Dampf-Koexistenz und den Ferromagnetismus.

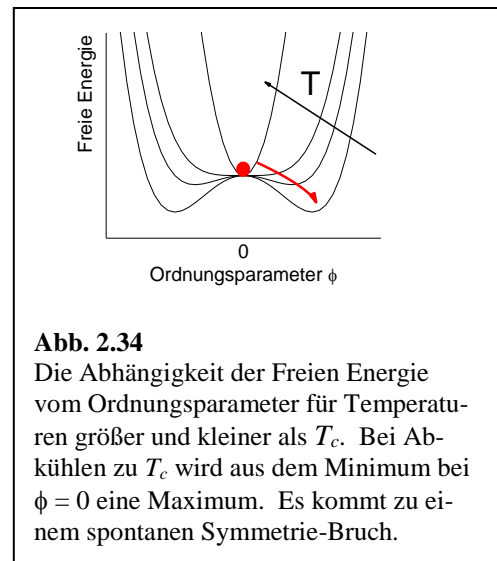


Abb. 2.34
Die Abhängigkeit der Freien Energie vom Ordnungsparameter für Temperaturen größer und kleiner als T_c . Bei Abkühlen zu T_c wird aus dem Minimum bei $\phi = 0$ eine Maximum. Es kommt zu einem spontanen Symmetrie-Brech.

c) Ferromagnetismus in einer Dimension

Betrachte einen Kristall, in dem es zwei Vorzugsrichtungen für die Magnetisierung gibt („oben“ oder „unten“). Der Ordnungsparameter ist die Magnetisierung. Oberhalb der kritischen Temperatur (der „Curie-Temperatur“) ist die Magnetisierung null. Unterhalb steigt sie proportional zu $A(T_c - T)^\beta$ mit $\beta = 0.35$.⁵⁶ Die Richtung der Magnetisierung ist zufallsbestimmt. Es findet ein „spontaner Symmetriebruch“ statt. Denselben Exponenten findet man auch in Computer-Simulationen zum sogenannten Ising-Modell. Das Ising Modell bildet diesen einfachen Magneten ab. Für Einzelheiten zum Ising-Modell verweisen wir auf Wikipedia.

⁵⁵ $(p - a/(nV)^2)(V - nb) = RT$

⁵⁶ Der Wert von β hängt von der Dimensionalität des Systems ab. Außerdem hängt er davon ab, ob der Ordnungsparameter ein Skalar oder ein Vektor ist. β ist universell, aber es gibt mehrere verschiedene „Universalitätsklassen“.

Der Erklärung dieses universellen Verhaltens liegt die folgende sehr allgemeine Überlegung zugrunde. Weil der Phasenübergang die Ordnung ändert, schreibt man die Freie Energie⁵⁷ A als (indirekte) Funktion des Ordnungsparameters ϕ . Über welche Mechanismen im Einzelnen diese Abhängigkeit zustande kommt, braucht dabei nicht festgelegt zu werden. Weiterhin wird man diese Funktion $A(\phi)$ in der Nähe von $\phi = 0$ als eine Potenzreihe approximieren können. Wir betrachten eine Situation, bei der $A(\phi)$ symmetrisch in ϕ ist. Dann sind nur gerade Potenzen erlaubt. Landau folgend, schreibt man (Abb. 1.30):⁵⁸

$$A(\phi) = a(T - T_c)\phi^2 + b\phi^4 \quad \text{Glg. 2.9.1}$$

Es also lediglich zwei Terme, wobei der Koeffizient zum ersten Term an der kritischen Temperatur sein Vorzeichen wechselt. a und b sind nicht-universelle Materialparameter. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Freie Energie minimal. Für $T > T_c$ hat $A(\phi)$ nur ein Minimum bei $\phi = 0$. Wir nehmen an, dass sich das System stets genau beim Minimum der freien Energie befindet. Bei $T < T_c$ wird aus diesem Minimum eine Maximum. Wir setzen die erste Ableitung gleich null und finden

$$2a(T_c - T)\phi + 4b\phi^3 = 0 \quad \text{Glg. 2.9.2}$$

Aufgelöst nach ϕ ergibt sich

$$\phi_{min} = \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2b}} = \pm \sqrt{\frac{a}{2b}} (T_c - T)^{1/2} \sim \pm (T_c - T)^\beta \quad \text{Glg. 2.9.3}$$

Der Vorfaktor $a/(2b)^{1/2}$ ist nicht universell, der Exponent $\beta = 1/2$ jedoch ist es. Der Wert des Exponenten beruht darauf, dass man in Glg. 2.9.2 einen quadratischen und einen quartischen Term in Konkurrenz zu einander gesetzt hat. Man hätte auch einen quartischen Term und einen (z.B.) Term von 8. Potenz in ϕ in Konkurrenz zueinander setzen können. (Man könnte aber nicht $\phi^{3/2}$ zu $\phi^{4/3}$ in Konkurrenz zueinander setzen.) Wenn man andere Potenzen von ϕ wählt als in Glg. 2.9.2, resultiert ein anderer Exponent. Terme von Form ϕ^2 und ϕ^4 sind die einfachste Wahl. Die Einfachheit ist ihre Rechtfertigung. Neben dem Ordnungsparameter selbst folgen auch alle anderen thermodynamischen Parameter Potenzgesetzen, soweit sie sich aus der freien Energie ableiten.

Beachten Sie das „ \pm “ in Glg. 2.9.3. Unterhalb der kritischen Temperatur kann der Ordnungsparameter zwei verschiedene Werte einnehmen. Man spricht auch von einem „spontanen Symmetriebruch“. Der spontane Symmetriebruch ist charakteristisch für Ordnungs-Unordnungs-Übergänge.

⁵⁷ Wir betrachten im Folgenden Systeme mit konstanten Volumen, für die kein Unterschied zwischen Freier Energie und Freier Enthalpie auftritt. Wir betrachten weiterhin einen skalaren Ordnungsparameter. (Es gibt auch vektorielle Ordnungsparameter.)

⁵⁸ Achtung, hier gibt es ein Feinheit. Wenn man es so schreibt wie in Glg. 2.9.1, ist das Problem symmetrisch bezüglich des Vorzeichens von ϕ . Genau das ist beim nematischen Ordnungsparameter nicht der Fall. Für den nematischen Ordnungsparameter muss man es etwas anders niederschreiben.

Etwas technischer ausgedrückt: Flüssigkeiten am kritischen Punkt, entmischende Flüssigkeiten, und 1D-Ferromagneten sind in derselben „Universalitätsklasse“ und haben deshalb dieselben kritischen Exponenten. Nematene sind in einer anderen Universalitätsklasse. Außerdem ist der Übergang ja nicht wirklich von 2. Ordnung, es *gibt* einen Sprung in S ; der Übergang ist von schwach 1. Ordnung.

Man kennt ihn auch aus der homogen nukleierten Kristallisation. Die Orientierung eines sich bildenden Kristalls ist zufallsbestimmt. (Sie mag für heterogene Nukleation durch einen Nukleationskeim vorgegeben sein.)

Weil letztlich alle Gleichgewichts-Größen aus der Freien Energie und deren Ableitungen nach T, p, \dots errechnet werden können, führt die Landau-Theorie zu Potenzgesetzen auch für die Wärmekapazität und weitere Parameter. Wir führen die Rechnung nicht vor.

Die Diskussion fokussierte bisher auf Phasenübergänge zweiter Ordnung. Kann man auch Phasenübergänge erster Ordnung mit der Landau-Theorie beschreiben? Das ist möglich, aber es führt nicht zu Erkenntnissen über die schlichte Reproduktion eines Sprungs im Ordnungsparameter hinaus. Man setzt die Freie Energie an als

Glg. 2.9.4

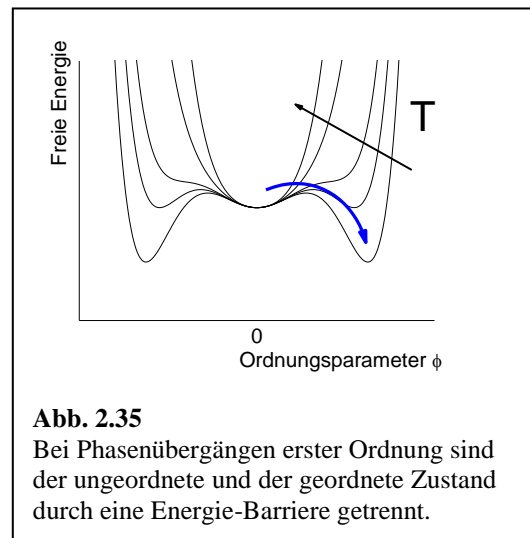
$$A(\phi) = c\phi^2 + a(T - T_c)\phi^4 + b\phi^6$$

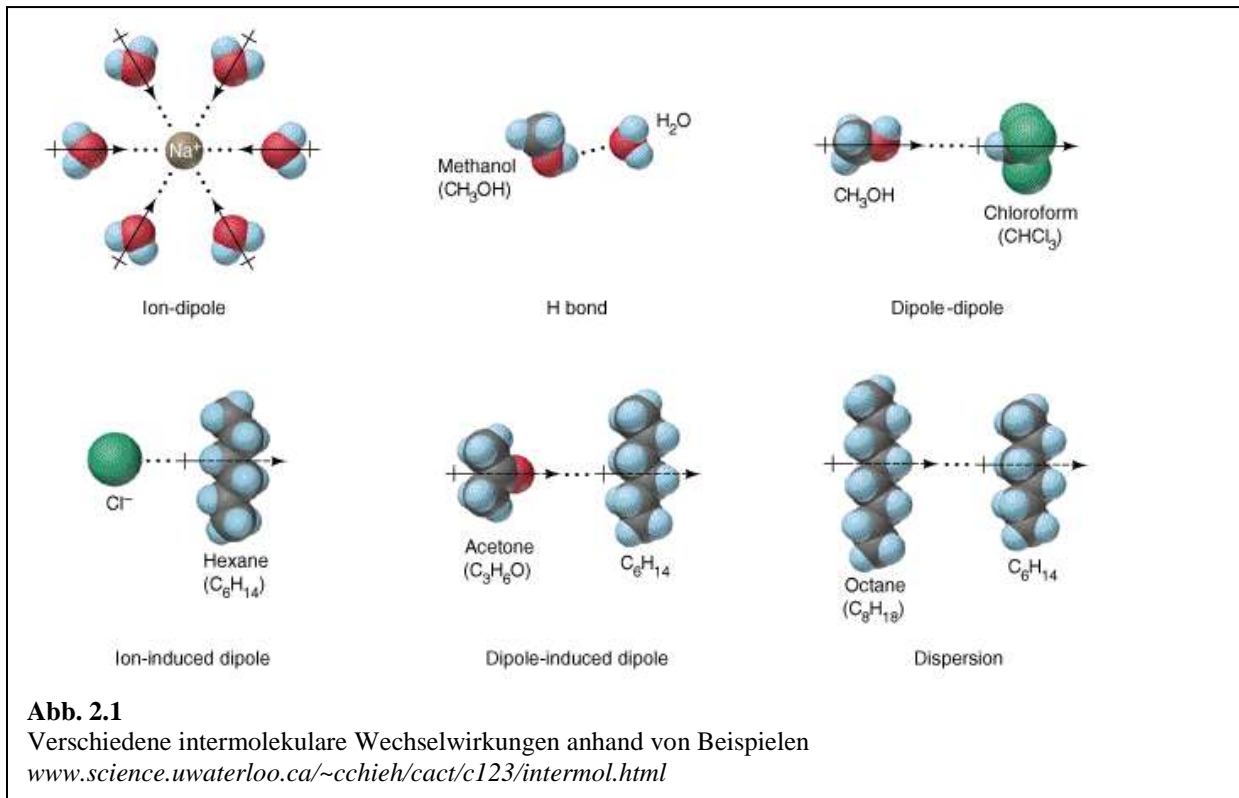
Abb. 1.31 zeigt $A(\phi)$ gemäß Glg. 2.9.4 in der Nähe des Phasenübergangs. Es gibt eine Barriere und einen diskontinuierlichen Sprung des Ordnungsparameters. Für diesen Fall heißt T_c nicht „kritische Temperatur“, weil es kein kritisches Verhalten im Sinne von Fluktuationen und Skalen-Invarianz gibt. Glg. 2.9.4 sagt vorher, dass es zu einem Sprung in ϕ kommt. Darüber hinaus macht sie aber keine quantitativen Aussagen von Bedeutung.

Es bleibt die Frage, warum die kritischen Exponenten zwar universell sind, jedoch andere Werte haben, als von der Landau-Theorie vorhergesagt. Dies liegt daran, dass die Landau-Theorie die *Fluktuationen* am kritischen Punkt nicht korrekt behandelt. Wir hatten oben angenommen, dass sich das System stets genau beim Minimum der freien Energie befindet. Das System mag aber um diesen Wert fluktuieren. Wegen der Fluktuationen darf der Ordnungsparameter nicht mit ϕ_{min} identifiziert werden. Die „Renormierungs-Gruppen-Theorie“ korrigiert diesen Fehler. Nahe am kritischen Punkt werden die Fluktuationen groß, sie werden großräumig, und sie werden langsam. Dabei gibt es aber weder eine charakteristische räumliche Skala, noch eine charakteristische zeitliche Skala. Es herrscht „Skalen-Invarianz“. Wie im Abschnitt 2.8 diskutiert, zieht die Skalen-Invarianz Potenzgesetze nach sich.

Merke

- An Phasenübergängen ändert sich der Ordnungszustand des Mediums. Man kann stets einen Ordnungsparameter definieren.
- Im Rahmen der Landau-Theorie wird die Freie Energie als eine Funktion des Ordnungsparameters ϕ aufgefasst. Die Landau-Theorie sagt Potenzgesetze für die Temperatur-Abhängigkeit (bei $T \approx T_c$) von vielen physikalischen Parametern vorher. Die Exponenten sind universell.
- Die Landau-Theorie vernachlässigt die Fluktuationen am kritischen Punkt. Die verbesserte Theorie führt ebenfalls zu Potenzgesetzen mit universellen Exponenten. Die Exponenten sind universell, weil die langsamen und großräumigen Fluktuationen die molekularen Details überdecken. Die Fluktuationen haben keine charakteristische räumliche oder zeitliche Skala.





3 Wechselwirkungen zwischen Molekülen

3.1 Allgemeines

Weil die Moleküle sich wechselseitig anziehen, kondensiert die Materie. Kondensiert alle Materie? Nein, die Dunkle Materie kondensiert nicht, aber diesen Sachverhalt verbannen wir in eine Fußnote.⁵⁹

Die Art und Weise, wie Moleküle die Eigenschaften von Materialien bestimmen, ist eines der großen Themen der Physikalischen Chemie.⁶⁰ Man kann diesen Zusammenhang auch als eine Korrespondenz zwischen mikroskopischen und makroskopischen Gegebenheiten betrachten. Eine gewisse Zwischenstellung zwischen Molekül und Material nehmen dabei die Molekülverbände der belebten Welt ein. Biologen würden wohl „Sonderstellung“ statt „Zwischenstellung“ sagen. Mit Zwischenstellung ist gemeint, dass die Thermodynamik und insbesondere das Gesetz der großen Zahl in der belebten Welt nicht dieselbe Kraft entfalten wie in den Materialwissenschaften. Natürlich gilt die Thermodynamik auch in der Biologie, aber die funktionalen Einheiten sind so klein und so hoch-strukturiert,

⁵⁹ Zu den wenigen Dingen, die wir über die Dunkle Materie wissen, gehört, dass sie nicht kondensiert, obwohl sie kalt ist. Die dunkle Materie macht sich für uns (bisher) ausschließlich über die Gravitation bemerkbar. Sie ist kalt in dem Sinne, dass sie sich in den Galaxien ansammelt. Wenn sie heiß wäre, wäre sie gleichmäßig im Universum verteilt. (Die Neutrinos sind „hot dark matter“ in diesem Sinn.) Weil die Dunkle Materie kalt ist, trägt das derzeit akzeptierte Modell der Kosmologie den Namen „ Λ CDM-Modell“ („CDM“ für „cold dark matter“).

Die Dunkle Materie kondensiert nicht in Objekte, die in ihrer Größe und Dichte vergleichbar mit Sternen oder Planeten wären. Diese Objekte – sogenannte „massive astronomical compact halo objects“, MACHOs – wirken als Mikrogravitationslinsen. Sie vergrößern ein wenig die Sterne, die in der Sichtlinie genau hinter ihnen liegen. Genauer: Wenn sie durch die Sichtlinie wandern, wird der Stern im Hintergrund für eine kurze Zeit ein wenig heller. Microlensing erkennt man (mit etwas Aufwand und mit einer gewissen Unsicherheit) auch dann, wenn das kompakte Objekt, welches das microlensing verursacht, selbst nicht sichtbar ist. Microlensing kommt vor, aber es kommt konkret nicht sehr oft vor. Wenn die Dunkle Materie in Gänze aus MACHOs bestünde, müsste microlensing häufiger auftreten. Beachten Sie: Die bekannten MACHOs bestehen aus normaler Materie. Diese kompakten Objekte sind selten, egal woraus sie bestehen.

⁶⁰ Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces. Elsevier 2011.

dass die Mittelwertbildung unter Vernachlässigung der Fluktuationen (von Dichte, Polarisation, ...) oft nicht zielführend ist. Phasenübergänge sind hochkooperativ. Kooperative Umwandlungen gibt es in der Biologie auch, aber dann erfolgt die Umwandlung in einem schmalen Bereich des betreffenden Parameters (z.B. der Temperatur), nicht an einem scharfen Punkt (wie der Phasenübergangstemperatur).

Intermolekulare Wechselwirkungen sind die erste Stufe der Aggregation. In der Biologie spielt dabei die spezifische Wechselwirkung (die molekulare Erkennung) zwischen zwei Partner-Molekülen eine größere Rolle als in den Materialwissenschaften. Bevor wir zu den verschiedenen Wechselwirkungen im Einzelnen kommen, benennen wir Fragen, anhand derer man die Wechselwirkungen ordnet:

- Ist die Wechselwirkungsenergie größer als $k_B T$, kleiner als $k_B T$, oder vergleichbar mit $k_B T$?
- Wie ist die Abstandsabhängigkeit? Handelt es sich um eine kurzreichweitige Wechselwirkung?
- Verlangt die Wechselwirkung eine bestimmte relative Orientierung der beteiligten Moleküle? Ist die Wechselwirkung gerichtet?
- Besteht die Wechselwirkung von allem zwischen gleichartigen Molekülen oder wirkt sie zwischen zueinander komplementären Partnern?
- Wie spezifisch ist die Wechselwirkung? In wieweit werden bestimmte Moleküle und nur diese „erkannt“?
- In wieweit verändert sich das Molekül durch die Wechselwirkung (chemische/physikalische Wechselwirkung)?

Im Folgenden besprechen wir vor allem *Paar-Wechselwirkungen*.⁶¹ Die Anwesenheit weiterer Moleküle beeinflusst die Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen A und B auf zwei Arten. Erstens erzeugen andere Moleküle Randbedingungen für die Packung. Zweitens kann es auch sein, dass ein drittes Molekül allein durch seine Anwesenheit die Kräfte zwischen den Molekülen A und B verändert. Dies ist zum Beispiel der Fall bei den korrelierten Fluktuationen (Abschnitt 3.5). Drei-Körper-Wechselwirkungen gelten als kompliziert. Die hydrophobe Wechselwirkung (Abschnitt 3.11) ist ein Spezialfall einer Anziehung zwischen zwei Partnern, die durch dritte Moleküle *induziert* wird. Dieser spezielle Fall ist leidlich gut verstanden. Auch bei der Keesom-Wechselwirkung (Abschnitt 3.5) und bei der Regel „Gleiches löst Gleiches“ (Abschnitt 3.12) verlassen wir das Szenario der Paar-Wechselwirkung. In diesen Fällen ist die Situation allerdings – im Rahmen der gewählten Vereinfachungen – übersichtlich.

⁶¹ Als Randbemerkungen berichten wir zwei Ergebnisse aus der statistischen Mechanik:

- Wenn die Paarwechselwirkungen schwach sind, kann man den 2. Virialkoeffizienten approximieren als

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty \left(\exp(-V_2(R)/k_B T) - 1 \right) R^2 dR \quad \text{mit } V_2(R) \text{ dem Paarpotential. Ein Beweis findet sich z.B. in}$$

www.soft-matter.uni-tuebingen.de/teaching/Tutorial_Virial_Expansion.pdf

- Bei geringer Dichte (nur dann) ist die radiale Paar-Verteilungsfunktion in etwa proportional zu $\exp(-V_2(R)/k_B T)$. Dieser Fall tritt z.B. bei der Gegenionenwolke gemäß Debye und Hückel auf.

Die Liste der im Folgenden behandelte Wechselwirkungen ist nicht vollständig. Es gibt weitere (kompliziertere) Wechselwirkungen, wie z.B. das π -stacking. Weiterhin sind die verschiedenen Mechanismen nicht immer klar gegeneinander abgegrenzt und wirken synergistisch. Außer vor bleiben die magnetischen Wechselwirkungen (weil sie für Moleküle und Kolloide schwach sind⁶²) und die hydrodynamischen Wechselwirkungen. Hydrodynamischen Wechselwirkungen treten nur für bewegte Körper auf und werden von einem Medium vermittelt. Sie sind weder schwach noch kurzreichweitig, aber ihre Behandlung sprengt hier den Rahmen.

3.2 Die Gravitation auf molekularer Skala

Die Gravitation als Wechselwirkung zwischen Molekülen ist ganz außerordentliche schwach. Um diese Aussage quantitativ zu fassen, rechnet man die Gravitationskonstante um in eine „Gravitations-Feinstrukturkonstante“ gemäß

$$\alpha_G = \frac{Gm_p^2}{\hbar c}$$

G ist hier die Gravitationskonstante ($G = 6.674 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$). m_p ist die Masse des Protons. Der Wert von α_G ist $5.9 \cdot 10^{-39}$, zu vergleichen mit 1/137 für die gewöhnliche (elektrische) Feinstrukturkonstante.

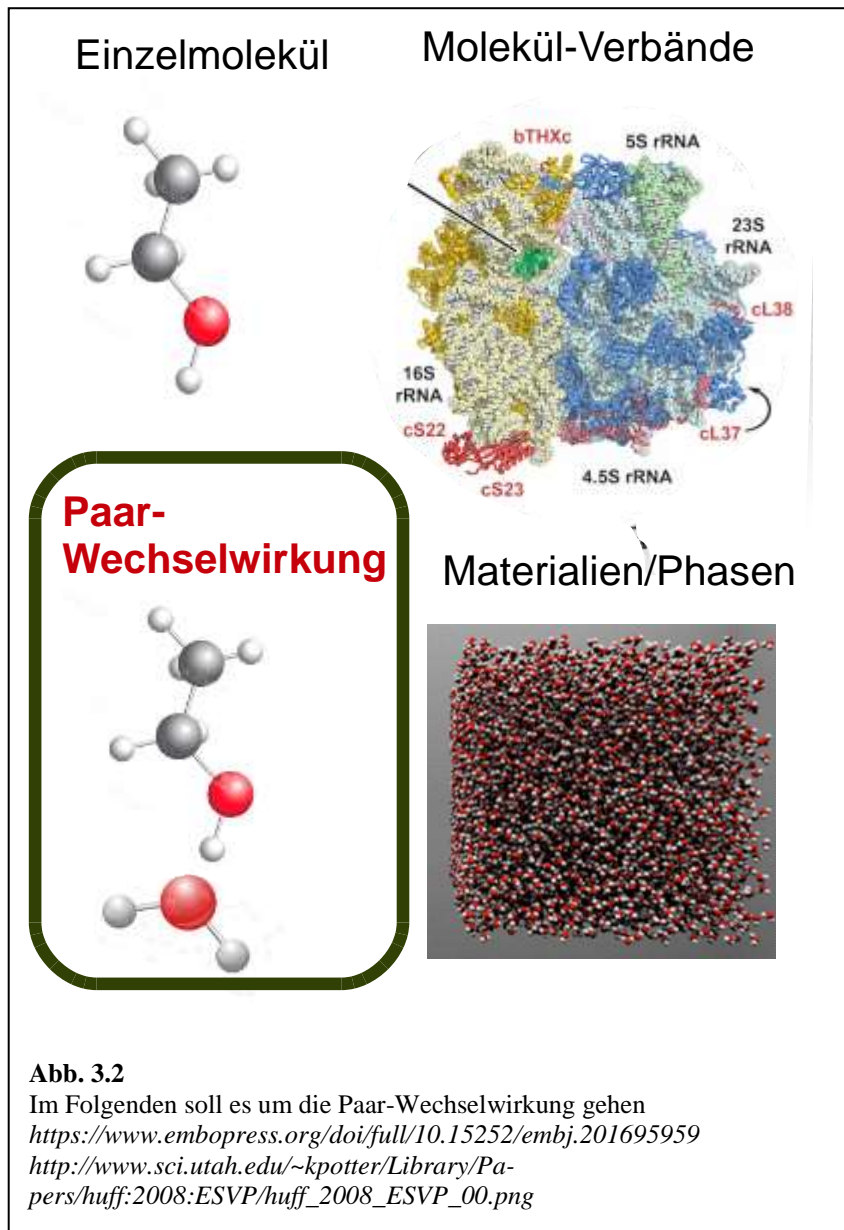


Abb. 3.2

Im Folgenden soll es um die Paar-Wechselwirkung gehen
<https://www.embopress.org/doi/full/10.15252/embj.201695959>
http://www.sci.utah.edu/~kpotter/Library/Papers/huff:2008:ESVP/huff_2008_ESVP_00.png

Glg. 3.2.1

⁶² Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Spins spielen eine gewisse Rolle in der NMR. Der Nutzen liegt hier in der Analytik. Der Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Materialeigenschaften ist gering.

Die Gravitation ist auf großen Längenskalen bedeutend, weil sie langreichweitig ($\propto 1/r$) und weil sie stets attraktiv ist, also nicht durch irgendwelche „negativen Massen“ abgeschirmt werden kann. Beachten Sie: Auch auf der makroskopischen Skala ist es in der Regel die gravitative Wechselwirkung zwischen einem Testkörper und der gesamten Erde, welche bedeutsam ist. Die gravitative Wechselwirkung zwischen zwei Testkörpern (z.B. zwei schweren Kugeln) ist klein (aber messbar⁶³).

Kasten 2.1: Für 1/r-Potentiale müssen Teile der Thermodynamik revidiert werden

Wenn die Wechselwirkung langreichweitig ist, ist die Innere Energie U keine extensive Größe mehr. Extensive Größen sind additiv beim Zusammenfügen zweier Systeme. Beispiele sind die Stoffmenge, das Volumen, die Entropie und – oft, aber nicht immer – die Innere Energie. (Intensive Größen sind z.B. die Temperatur oder der Druck.)

Die Innere Energie ist dann extensiv, wenn sie von der Wechselwirkung der Moleküle mit lediglich ihren Nachbarn dominiert wird. Beim Zusammenfügen zweier Systeme ist dann die Anzahl der Moleküle viel größer als die Anzahl der Nachbarn eines Moleküls. Es ist $U \approx Nz\varepsilon/2$ mit N der Anzahl der Moleküle, ε der Paar-Wechselwirkungs-Energie und z der Anzahl der Nachbarn. Es heißt „ \approx “ statt „ $=$ “, weil ein Molekül an der Oberfläche weniger Nachbarn hat als ein Molekül im Bulk und weil weiterhin diese einfache Formel die 3-Körper-Wechselwirkungen außer Acht lässt. Alle Einschränkungen anerkannt: Wenn gilt $U \approx Nz\varepsilon/2$, ist die Innere Energie proportional zur Stoffmenge und damit eine extensive Größe.

Wenn die Wechselwirkung proportional zu $1/r$ ist, geht dieses Argument verloren. Dann hängt die Energie eines *jeden einzelnen Moleküls* von der Systemgröße ab. Wir schreiben für die Energie eines Partikels

$$\varepsilon_{\text{Partikel}} = \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} \frac{Gm}{r} \rho(r) 4\pi r^2 dr$$

G ist die Gravitationskonstante, $\rho(r)$ ist die Massendichte, und r_{min} und r_{max} sind ein minimaler und ein maximaler Abstand. r_{min} ist ungefähr die Partikelgröße, r_{max} ist ungefähr die Systemgröße. Wir nehmen im Folgenden vereinfachend (und verfälschend) konstante Massendichte an ($\rho(r) \approx \rho$). Mit $V \propto 1/r$ gilt für die Innere Energie

$$U = \sum_{\text{Partikel}} \varepsilon_{\text{Partikel}} \approx \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} Gm\rho 4\pi r dr = Gm\rho 4\pi (r_{\text{max}}^2 - r_{\text{min}}^2) \approx 4\pi Gm\rho r_{\text{max}}^2$$

Es wurden Geometrie-Faktoren vernachlässigt. Die Formel oben würde für ein Partikel in der Mitte dieses homogenen kugelförmigen Gebildes gelten. Für Partikel am Rand treten Zahlenfaktoren hinzu.

Wenn wir 8 Tropfen zu einem Tropfen zusammenfügen, verdoppelt sich (in etwa) r_{max} . U ist deshalb nicht proportional zu N und ist dann nicht mehr extensiv. Dann fährt der Wagen der Thermodynamik auf drei Rädern weiter. Dann ist auch die Temperatur, definiert über $1/T = dS/dU$, keine intensive Größe mehr. Normalerweise sind S und U beide extensiv, der Differentialquotient ist dann intensiv. So ist es aber nicht für gravitierende Systeme.

Achtung: Dieser Sachverhalt invalidiert nicht das Gesetz der Großen Zahl. Es gibt auch für Kugelsternhaufen Verteilungen mit kleinen normierten Standardabweichungen (proportional zu $N^{-1/2}$).

3.3 Die Coulomb-Wechselwirkung

Die Wechselwirkungen zwischen elektrischen Ladungen sind erstens ganz außerordentlich stark und zweitens langreichweitig in dem in Abschnitt 5 beschriebenen Sinn. Das Coulomb-Potential ist gegeben als

Glg. 3.3.1

$$V = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

⁶³ Dies ist das Cavendish-Experiment. Weil das Cavendish-Experiment mit kleinen Kräften zu kämpfen hat, ist die experimentell erzielte Genauigkeit in der Bestimmung der Gravitations-Konstante vergleichsweise gering.

Für die Ladung schreiben wir im Folgenden meist $\pm e$ mit e der Elementarladung. Genauer wäre für beliebige Ladungen $q = ze$ mit z der Ladungszahl.

Das Coulomb-Potential fällt zwar im Unendlichen auf null ab, aber für eine dichte Packung von gleichsinnig geladenen Partikeln skaliert die Zahl der Partner-Partikel mit $4\pi r^2$. Gäbe es keine Gegenladungen, so würde die Energie *eines jeden einzelnen* Moleküls mit der Größe des Körpers skalieren, in den es eingebettet ist ($4\pi r^2 1/r \propto r$). Die Coulomb-Wechselwirkung ist deshalb *nicht* kurzreichweitig. Die Energie eines makroskopischen Körpers, welcher die Elektroneutralität verletzen würde, wäre deshalb gigantisch. Aufgabe: Schätze die Energie ab, die benötigt wird, um einen Körper von der Größe eines Tennisballs mit lediglich positiv geladenen Partikeln (z.B. Protonen, sei die mittlere Dichte $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) zu füllen.

Über diese Probleme sollte man aber nicht allzu lange nachdenken, weil für makroskopische Körper die enorme Stärke der Coulomb-Wechselwirkung immer die Elektroneutralität erzwingt. Elektrostatische Wechselwirkungen werden auf makroskopischer Skala meistens in der einen oder anderen Weise abgeschirmt. Es gibt Ausnahmen:

- Durch triboelektrische Vorgänge (auch „Reibungselektrizität“) kommt es zur Aufladung der beiden Partner. Das beschrieb im Jahre 550 v.u.Z. Thales von Milet anhand von Bernstein und trockenem Fell. Heute kennt man den Vorgang eher von der Reibung von Schuhen gegen Teppich, besonders bei trockenem Wetter.
- In der Atmosphäre gibt es großräumige elektrische Felder. Während der Gewitter sind sie besonders stark.
- In *Elektreten* sind Ladungen stabilisiert. Die Erzeugung von Elektreten kann z.B. durch eine Korona-Entladung erfolgen.
- Im Flash-Memory ist die Information in einem dauerhaften Ladungszustand von kleinen Kondensatoren kodiert.

Einige Bemerkungen zur Abschirmung:

- In ionischen Festkörpern entsteht die Abschirmung durch die Anordnung von Ionen und Gegenionen im Festkörper. Die Summation über alle Wechselwirkungen führt zur *Gitterenergie*. Die Gitterenergie ist von etwa derselben Größenordnung wie die Bindungsenergie von kovalent gebundenen Festkörpern oder auch die Bindungsenergie von Metallen.⁶⁴ Im Gegensatz zu Diamant und Gold löst NaCl sich in Wasser auf.
- *In Wasser* (genauer: in dielektrischen Medien) ist die Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen *dielektrisch* abgeschirmt. In Wasser ist diese Abschirmung besonders stark. Die Wassermoleküle

⁶⁴ Ionische Bindung, kovalente Bindung (hervorgerufen durch geteilte Elektronenpaare) und metallische Bindung (hervorgerufen durch die Delokalisation) gelten als die drei Typen der „chemischen Bindung“. Gemeinsam ist ihnen vor allem die Stärke (einige 100 kJ/mol). Die kovalente Bindung ist besonders wichtig, weil sie lokalisiert und gerichtet ist. Sie bildet nicht nur Festkörper aus (wie z.B. Diamant), sondern auch Moleküle mit begrenzter Größe, welche untereinander nur schwach wechselwirken.

Die chemischen Bindungen unterscheiden sich auch insofern von den eher physikalischen Wechselwirkungen, als die Bindungspartner sich bei der Bindung verändern. Das ist bei der Anziehung zwischen gegensinnig geladenen Partikeln nicht der Fall. Hier gibt es einen Übergangsbereich. Z.B. ist die „Lewis-Basizität“ (die Neigung, von einem Nachbarn eine Partial-Ladung aufzunehmen) bisweilen einer der Parameter, mit denen die Affinität von Molekülen zu anderen Molekülen parametrisiert werden (Abschnitt 3.12). Ein anderer solcher Parameter ist die Hamaker-Konstante (verknüpft mit der Polarisierbarkeit, quantifiziert die vdW-Anziehung). Die Hamaker-Konstante gilt gemeinhin als physikalische Konstante, die Lewis-Basizität dagegen eher als eine chemische Eigenschaft.

orientieren sich im elektrischen Feld. Die so entstandene Polarisierung senkt das Feld. Das Wechselwirkungspotential ist dann

Glg. 3.3.2

$$V = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon r}$$

ϵ ist die Dielektrizitätszahl. Die Dielektrizitätszahl von Wasser ist mit $\epsilon \approx 78$ bei Raumtemperatur höher als bei den meisten anderen Dielektrika. Wasser senkt die Wechselwirkungsenergie zwischen Ionen um einen Faktor 78. Achtung: In dieser Beschreibung wird das dielektrische Medium als ein Kontinuum approximiert. Auf molekularer Skala muss man die Packung der Moleküle berücksichtigen. Bei Wasser führt diese Packung zur sogenannten *Hydrathülle* (Abb. 2.3).⁶⁵ Die Hydratationsenthalpie ist von der Größe her vergleichbar mit der Gitterenthalpie von ionischen Festkörpern. Deshalb lösen diese sich in Wasser auf. Die Hydrathülle ist für Kationen ausgeprägter als für Anionen. Achtung: Verwechseln Sie nicht die dielektrische Abschirmung mit der elektrostatischen Abschirmung (s.u.).

- In Elektrolyten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Gegenionen in der Nähe eines Ions erhöht. Die Region mit dieser erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte führt den Namen „Gegenionen-Wolke“. Die Gegenionenwolke enthält mitnichten viele Gegenionen. Das würde die Ladungsneutralität verletzen. Der Radius der Gegenionen-Wolke ist die Debye-Länge r_D . r_D ist von der Größenordnung von einigen Nanometern und hängt von der Salzkonzentration ab. Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Ladungen ist dann gegeben als

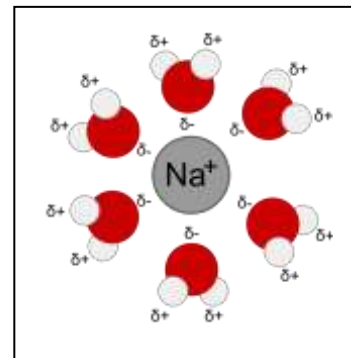


Abb. 3.3

Die Hydrathülle besteht aus orientierten H₂O-Molekülen, welche relativ fest an das Ion gebunden sind.
de.wikipedia.org/wiki/Hydratation

Glg. 3.3.3

$$V = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

Den letzte Term fasst man als *elektrostatische Abschirmung* auf. Die elektrostatische Abschirmung wird von der Debye-Hückel-Theorie beschrieben. Diese Theorie ist nur approximativ. Die quantitativen Details der Wechselwirkung zwischen Ionen in Wasser sind ganz außerordentlich kompliziert. Dies ist für die molekulare Biophysik ein Problem.

- Magnetische Felder werden nicht in der gleichen Weise abgeschirmt wie elektrische Felder, weil es keine magnetischen Monopole gibt. Selbst zwischen Galaxien gibt es Magnetfelder.

Merke

- Das Coulomb-Potential ist gegeben als $\pm e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$.
- Die Coulomb-Wechselwirkung ist bei Abständen im sub-nm Bereich ähnlich stark wie die kovalente Bindung und die metallische Bindung.

⁶⁵ Die dielektrische Abschirmung per se ist nicht an das Vorliegen einer Hydrathülle gebunden. Sie findet immer dann statt, wenn die Dielektrizitätszahl größer als eins ist. Das ist in kondensierter Materie so gut wie immer der Fall. Eine immobile „Solvat-Hülle“ (letzteres der allgemeinere Begriff) wird von den „assoziierenden Lösungsmitteln“ gebildet.

- Weil die Coulomb-Wechselwirkung so stark ist, erzwingt sie auf makroskopischer Ebene die Elektroneutralität.
- Die Coulomb-Wechselwirkung ist häufig durch Gegenladungen und/oder orientierte Dipole abgeschirmt. In Wasser unterscheidet man zwischen der dielektrischen Abschirmung durch die Dipolmomente der Wasser-Moleküle (um etwa einen Faktor 78, entsprechend der Dielektrizitätskonstante des Wassers) und der elektrostatischen Abschirmung durch die Gegenionen-Wolke. Die letztere hat einen Radius von etwa der Debye-Länge. Die Debye-Länge beträgt einige nm und hängt von der Salzkonzentration ab.

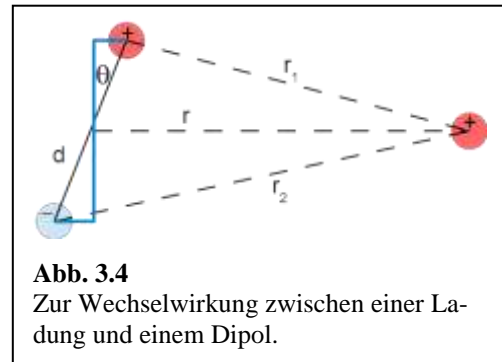


Abb. 3.4
Zur Wechselwirkung zwischen einer Ladung und einem Dipol.

3.4 Wechselwirkung zwischen elektrischen Multipolen

Betrachte zunächst die Wechselwirkung zwischen einer Ladung (einem elektrischen Monopol) und einem Dipol (Abb. 2.4). Ein Dipol bestehe für den Moment aus zwei Punktladungen, welche einen Abstand d voneinander haben.⁶⁶ Aus dem Coulomb-Gesetz folgt, dass das Potential gegeben ist als

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Glg. 3.4.1}$$

Diese Formel kann man vereinfachen, wenn der Abstand zwischen Monopol und Dipol viel größer ist als d (wenn sich der Monopol im sogenannten „Fernfeld“ des Dipols befindet). Dann gelten die Approximationen $r_1 \approx r - d/2 \sin\theta$ und $r_2 \approx r + d/2 \sin\theta$. Wir erhalten

$$\begin{aligned} V &\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r - \frac{d}{2} \sin\theta} - \frac{1}{r + \frac{d}{2} \sin\theta} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left(\frac{1}{1 - \frac{d}{2r} \sin\theta} - \frac{1}{1 + \frac{d}{2r} \sin\theta} \right) \\ &\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left(\left(1 + \frac{d}{2r} \sin\theta \right) - \left(1 - \frac{d}{2r} \sin\theta \right) \right) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} (ed) \sin\theta \end{aligned} \quad \text{Glg. 3.4.2}$$

Im dritten Schritt wurde benutzt, dass $(1 + \epsilon)^{-1} \approx 1 - \epsilon$. Die Größen r_1 und r_2 sind aus dieser Relation verschwunden. Weiterhin treten die Ladungen $\pm e$ und der Abstand d zwischen ihnen nur als Produkt auf (als ed). Man nennt dieses Produkt das *Dipolmoment* μ :

$$\vec{\mu} \approx -e\vec{d} \quad \text{Glg. 3.4.3}$$

⁶⁶ Quantenmechanisch errechnet sich der Erwartungswert des Dipolmoments als $\langle \vec{\mu} \rangle = -e \langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle = -e \int \psi^* \vec{r} \psi d^3 r$

Das Dipolmoment zeigt per Definition zur positiven Ladung. Falls der Körper zur Linken in Abb. 2.3 nicht aus zwei Punktladungen besteht, sondern eine kontinuierliche Ladungsverteilung hat, erweitert man die Definition des Dipolmoments zu

$$\vec{\mu} \approx \int \rho(\vec{r})(\vec{r} - \vec{r}_{CC}) d^3\vec{r} \quad \text{Glg. 3.4.4}$$

Der Index „CC“ steht für center of charge, den Ladungsmittelpunkt. Ein „Dipol“ besteht also nicht zwingend aus zwei Monopolen. Für den Quadrupol Q (ein Tensor 2. Stufe) gibt es eine analoge Definition:

$$Q_{ij} \approx \int \rho(r)(r_i - r_{CC,i})(r_j - r_{CC,j}) d^3\vec{r} \quad \text{Glg. 3.4.5}$$

Um Multipole in voller Allgemeinheit rigoros zu behandeln, müssten wir die Tensor-Algebra bemühen (was wir nicht tun). Ohne Beweis geben wir an, dass die Wechselwirkung zwischen Multipolen

- abstoßend oder anziehend sein kann
- eine Winkelabhängigkeit enthält, falls es sich nicht um zwei Monopole handelt
- im Fernfeld stets proportional zu $1/r^n$ ist, wobei der Exponent von der Ordnung der beteiligten Multipole abhängt. Es gilt $n = 1$ für zwei Monopole, $n = 2$ für einen Monopol und einen Dipol, $n = 3$ für zwei Dipole oder für einen Monopol und einen Quadrupol, usw.

Wir beschränken uns im Folgenden auf Dipole. Die oben genannten Regeln gelten für statische Dipole (zu unterscheiden von bewegten Dipolen, s. Abschnitt 3.5) und sie gelten für permanente Dipole (zu unterscheiden von induzierten Dipolen, s. Abschnitt 3.6). Weiterhin sei nochmals daran erinnert, dass die Potenzgesetze nur im Fernfeld gelten. In kondensierter Materie befinden sich die Wechselwirkungspartner oft im Nahfeld⁶⁷ des betreffenden Multipols (will sagen: r ist nicht viel größer als d).

Die Wechselwirkung zwischen Dipolen kann von ihrer Stärke her durchaus vergleichbar mit $k_B T$ sein. Beachten Sie, dass die Wasserstoffbrücken-Bindung (Abschnitt 3.10) einen Sonderfall darstellt.

Merke

- Die Wechselwirkungen zwischen Multipolen *im Fernfeld* sind proportional zu $1/r^n$, wobei n von den Multipol-Ordnungen abhängt.
- Nahfeld-Effekte sind oft von Bedeutung (z.B. bei H-Brücken).
- Je nach Orientierung sind die Wechselwirkungen anziehend oder abstoßend, wobei die Partner oft die günstige Orientierung annehmen (und so eine präferentielle Anziehung entsteht, Abschnitt 3.5).

3.5 Anziehende Kräfte, welche von korrelierten Fluktuationen hervorgerufen werden

Unsere Umwelt besteht zu einem großen Teil aus kondensierter Materie, also Materie, welche durch kohäsive Kräfte zusammengehalten wird. Es muss eine Asymmetrie zwischen attraktiven und repulsiven Kräften geben, welche die attraktiven Kräften überwiegen lässt. (Die Gravitation – die stets attraktiv ist – ist zu schwach, um auf mikroskopischer Ebene von Bedeutung zu sein.) Dem tieferen Grund für das Überwiegen von Attraktion sind wir im Zusammenhang der ionischen Kristalle

⁶⁷ Nahfeld-Effekte kennt der Laie aus der near field communication, z.B. genutzt bei Bezahlvorgängen mit einer Karte. In diesem Falle handelt es sich um oszillierende *magnetische* Dipole.

schon einmal begegnet. Es handelt sich um einen *Prozess mit Rückkopplung*. Die Ionen ordnen sich so an, dass die Energie sinkt. Genauso verhält es sich bei der Hydrathülle von Ionen in Wasser. Die Wassermoleküle um das Ion herum nehmen die günstige Orientierung an. Dann ist Wechselwirkung zwischen elektrischem Monopol und elektrischem Dipol attraktiv. Weitere Beispiele sind die Wechselwirkung zwischen Dipolen in Kristallen oder auch die Wechselwirkung zwischen Dipolen und induzierten Dipolen (die Debye-Wechselwirkung, einer der drei Beiträge zur van-der-Waals-Wechselwirkung).

Einen verwandten Mechanismus (genauer: verwandte Mechanismen, Plural) gibt es zwischen *fluktuiierenden* Größen. Die wichtigsten Beispiele sind die Keesom-Wechselwirkung zwischen rotierenden (dabei häufig stoßenden) Dipolen und die London'sche Dispersions-Wechselwirkung.

Die Keesom-Wechselwirkung ist in Abb. 2.5 illustriert. Zwei Dipole in einer Flüssigkeit nehmen mitnichten immer die günstige Orientierung ein. Die günstige Orientierung ist lediglich statistisch bevorzugt.⁶⁸ Diese statistische Bevorzugung führt zu einer anziehenden Netto-Kraft. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Dipolen ist gegeben als

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\mu_1 \mu_2 \frac{2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \cos \phi \sin \theta_1 \sin \theta_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r^3}$$

$$= U_0(r) f(\theta_1, \theta_2, \phi)$$

Glg. 3.5.1

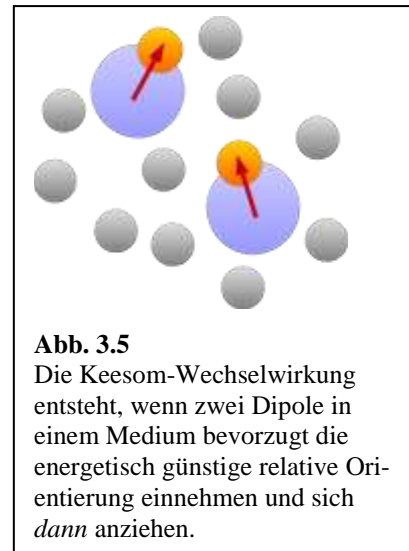
μ ist das Dipolmoment, θ ist der Polarwinkel relativ zur Verbindungslinie, und ϕ ist der relative Drehwinkel („twist“) der beiden Dipole. Die Geometrie ist in der Quelle aus Fußnote 69 gezeigt. Im zweiten Schritt haben wir die Winkelabhängigkeit als separaten Faktor abgetrennt. Gemäß Boltzmann liegt eine Verteilung von Winkeln θ_1 , θ_2 und ϕ vor in der Weise, dass der zugehörige Winkelanteil der Energie $f(\theta_1, \theta_2, \phi)$ exponentiell verteilt ist:

$$p(\theta_1, \theta_2, \phi, r) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-U_0(r) f(\theta_1, \theta_2, \phi)}{k_B T}\right)$$

Glg. 3.5.2

p ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der betreffenden Konfiguration. (Diese Verteilung hängt auch vom Abstand ab.) Z ist ein Normierungsfaktor, der bewirkt, dass das Integral über alle Wahrscheinlichkeiten zu eins wird. Beachten Sie: Diese Boltzmann-Verteilung stellt sich nur ein, wenn beide Moleküle häufig mit ihrer Umgebung stoßen, so dass die Orientierungs-Verteilung im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Bei freier Rotation in der Gasphase ist das nicht der Fall.

Um die Keesom-Energie zu erhalten, müssen wir Energie aus Glg. 3.5.1 über alle Winkel mitteln, aber dabei berücksichtigen,



⁶⁸ Wir hatten uns am Anfang des Kapitels auf Paar-Wechselwirkungen beschränkt. Diese Beschränkung verlassen wir hier implizit, weil die Stöße mit Dritt-Molekülen eine Boltzmann-Verteilung der relativen Orientierungen (günstige Orientierungen sind häufiger) herbeiführen. Das Molekülpaar ist ein System im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung.

⁶⁹ nanohub.org/courses/AFM1/01a/asset/305

dass gemäß Glg. 3.5.2 manche Winkel häufiger auftreten als andere. Diese Winkel haben ein höheres statistisches Gewicht. Die betreffende Mittelwert-Bildung schreibt sich als

$$U_{Keesom}(r) = U_0(r) \left\langle f(\theta_1, \theta_2, \phi) p(\theta_1, \theta_2, \phi) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2, \phi} \quad \text{Glg. 3.5.3}$$

$$= \frac{U_0(r)}{Z} \left\langle f(\theta_1, \theta_2, \phi) \exp\left(\frac{-U_0(r) f(\theta_1, \theta_2, \phi)}{k_B T}\right) \right\rangle$$

Gewinkelte Klammern bezeichnen einen Mittelwert. Die (relative langwierige) Berechnung des Mittelwerts ist in der Quelle aus Fußnote 60 vorgeführt. Eine Rechnung zu einer vereinfachten Geometrie findet sich in Abschnitt 6.1. Das Ergebnis ist

$$U_{Keesom} = -\frac{1}{3} \frac{U_0^2(r)}{k_B T} = -\frac{1}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \frac{1}{k_B T} \frac{1}{r^6} \quad \text{Glg. 3.5.4}$$

Die generelle Gestalt dieser Gleichung ist plausibel. Der Faktor $k_B T$ im Nenner⁷⁰ drückt aus, dass die Entropie eine Gleichverteilung aller Winkel begünstigt. Bei Gleichverteilung aller Winkel führt die Mittelwertbildung über alle Winkel zu einer verschwindenden Energie. Je kleiner die Temperatur, desto geringer ist der Einfluss der Entropie und desto stärker ist die Keesom-Wechselwirkung. Nachdem die thermische Energie im Nenner steht, muss die Dipol-Dipol-Energie quadratisch im Zähler stehen. Andernfalls hätte die Keesom-Energie nicht die korrekte Dimension. Nachdem die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wie $1/r^3$ skaliert, skaliert die Keesom-Wechselwirkung wie $1/r^6$.

Bei der London'schen Dispersions-Wechselwirkung handelt es sich um einen ähnlichen Mechanismus – allerdings auf Quantenebene. Die attraktive Wechselwirkung entsteht durch korrelierte Quantenfluktuationen des Dipolmoments. Diese Wechselwirkung besteht durchaus auch zwischen neutralen und unpolaren Atomen und Molekülen. Auch Argon-Atome haben aufgrund der Unschärfe-Relation ein nicht verschwindendes *quadratisch*-gemitteltes (!) Dipolmoment. Zwei Argon-Atome in unmittelbarer Nachbarschaft senken ihre Energie, indem die Fluktuationen präferentiell die günstige relative Orientierung einnehmen.⁷¹ Die Wechselwirkungsenergie ist

$$U_{London} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} = -\frac{3}{2} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right)^{-1} \left(\frac{\alpha_1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \right) \left(\frac{\alpha_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \right) \quad \text{Glg. 3.5.5}$$

I ist hier die Ionisationsenergie des betreffenden Moleküls, α ist die Polarisierbarkeit. Beachten Sie, dass die Temperatur in dieser Gleichung nicht auftritt, weil es sich um Quantenfluktuationen (statt thermischer Fluktuationen⁷²) handelt. Der Erwartungswert der Dipolmomente der Einzel-Atome ist zu

⁷⁰ Im *Nenner*, nicht im Zähler. Wenn $k_B T$ im Zähler aufträte, würde man eine entropische Wechselwirkung vermuten. Es handelt sich nicht um eine entropische Wechselwirkung im engeren Sinne.

⁷¹ Das kann man noch etwas formaler ausdrücken. Bei der Keesom-Wechselwirkung ist $\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \rangle_{\text{time}} < 0$. Im zeitlichen Mittel stehen die Dipole öfter antiparallel als parallel. Bei der London'schen Dispersionswechselwirkung ist $\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \rangle < 0$. Die Klammer bezeichnet aber hier nicht den zeitlichen Mittelwert, sondern den quantenmechanischen Erwartungswert. Beachten Sie: Im klassischen Fall weiß man für jeden Zeitpunkt, wie die Dipole stehen. Im quantenmechanischen Fall gibt es keine statischen Dipole. Es gilt zu allen Zeiten $\langle \vec{\mu}_1 \rangle = 0$ und $\langle \vec{\mu}_2 \rangle = 0$. Und trotzdem stehen die Dipole bevorzugt antiparallel. Solche Quantenkorrelationen durchziehen die ganze Quantenchemie.

⁷² Glg. 3.5.5 enthält keinen Term $k_B T$ im Nenner (anders als Glg. 3.5.4).

allen Zeiten Null. Die betreffenden Fluktuationen erfolgen in alle Richtungen gleichzeitig, aber sie erfolgen gleichwohl öfter gegensinnig auf den beiden Molekülen als gleichsinnig. Es handelt sich um eine Korrelation in dem Sinne, dass die Gesamt-Wellenfunktion eine Funktion aller Elektronen auf beiden Molekülen ist, die man nicht faktorisieren darf. Wenn man versucht, die Wellenfunktion als Produkt von zwei Wellenfunktionen (jeweils Funktionen der Elektronen auf Molekül A oder B) zu approximieren, geht die Korrelation und die Dispersions-Wechselwirkung verloren. Die quantenmechanische Behandlung ist in der Quelle aus Fußnote 73 durchgeführt.

Merke

- Die Keesom-Wechselwirkung (zwischen rotierenden, häufig stoßenden Dipolen) und die London'sche Dispersions-Wechselwirkung (zwischen polarisierbaren Molekülen) werden durch korrelierte Fluktuationen hervorgerufen. Im Falle der London'schen Dispersions-Wechselwirkung sind es korrelierte Quantenfluktuationen des Dipolmoments.
- Diese Netto-Wechselwirkungen, die von Fluktuationen hervorgerufen werden, sind anziehend.
- Die Keesom-Wechselwirkung und die London'sche Dispersions-Wechselwirkung skalieren mit dem Abstand wie $1/r^6$.

3.6 Die van-der-Waals-Anziehung

Der Begriff „van-der-Waals-Wechselwirkung“ (vdW-Wechselwirkung) bezeichnet weniger einen Mechanismus, als eine Abstandsabhängigkeit (wie $-1/r^6$). Das Potential ist

$$U_{\text{vdW}} = -\frac{C}{r^6}$$

Glg. 3.6.1

Die vdW-Wechselwirkung ist *anziehend* und *skaliert wie $1/r^6$* . Zu der vdW-Wechselwirkung tragen zunächst bei die Keesom-Wechselwirkung und London'sche Dispersions-Wechselwirkung (beide im letzten Abschnitt diskutiert). Ein dritter Mechanismus ist die Debye-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem benachbarten polarisierbaren Molekül. Der Dipol induziert in dem Nachbar-Molekül einen zweiten Dipol. Diese beiden Dipole ziehen sich an. Das betreffende Potential ist:

$$U_{\text{Debye}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6}$$

Glg. 3.6.2

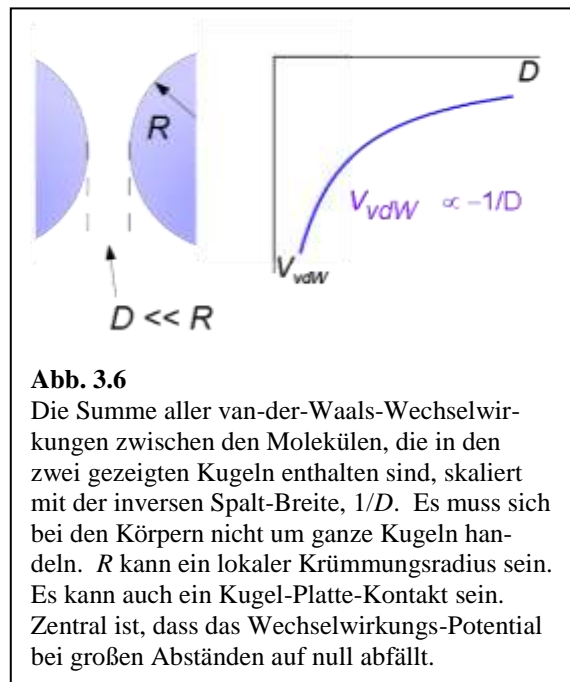


Abb. 3.6

Die Summe aller van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die in den zwei gezeigten Kugeln enthalten sind, skaliert mit der inversen Spalt-Breite, $1/D$. Es muss sich bei den Körpern nicht um ganze Kugeln handeln. R kann ein lokaler Krümmungsradius sein. Es kann auch ein Kugel-Platte-Kontakt sein. Zentral ist, dass das Wechselwirkungs-Potential bei großen Abständen auf null abfällt.

α ist die Polarisierbarkeit. (Verwandt mit der Debye-Wechselwirkung ist die Anziehung zwischen Ladungen und Metalloberflächen, welche durch die „Spiegel-Ladungen“ vermittelt wird. Wir verweisen auf Wikipedia.)

Für die quantitative Behandlung der vdW-Wechselwirkung in kondensierter Materie wird die Konstante C aus Glg. 3.6.1 üblicherweise umgerechnet in die Hamaker-Konstante A , gegeben als

⁷³ Schwabl, F., Quantenmechanik (QM I). Springer: 2007, Kapitel 15.6

$$A = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2$$

ρ_1 und ρ_2 sind die Dichten der beiden Partner. Wenn eine Hamaker-Konstante für ein Material angegeben wird, setzt man $\rho_1 = \rho_2$. Typische Werte für die Hamaker-Konstante liegen im Bereich von 10^{-21} bis 10^{-19} J. Die Werte streuen also nicht sehr weit. Als Faustregel gilt: Je polarisierbarer und je dichter ein Medium, desto größer die Hamaker-Konstante. Insbesondere Metalle (auch Metall-Nanopartikel) haben hohe Hamaker-Konstanten. Die experimentelle Bestimmung von Hamaker-Konstanten ist übrigens alles andere als trivial. Es werden auch „effektive Hamaker-Konstanten“ für die Anziehung zwischen zwei verschiedenen Materialien sowie zwischen Körpern, welche in ein drittes Medium eingebettet sind, errechnet.⁷⁴ Diese effektiven Hamaker Konstanten sind in der Regel kleiner als die typischen Hamaker-Konstanten im Vakuum, weil Differenzen zwischen Wechselwirkungsenergien gebildet werden. Man fragt sich, inwieweit die direkte Wechselwirkung zwischen zwei Körpern günstiger ist als die Wechselwirkung der Körper mit dem Lösungsmittel. (Es gibt hier eine Analogie zum Prinzip des Auftriebs nach Archimedes.) Weil die vdW-Wechselwirkung allgegenwärtig ist, ist auch die Hamaker Konstante von großer praktischer Bedeutung.

Wir gehen im Folgenden auf eine Frage ein, die als subtil erscheinen mag, die aber trotzdem von erheblicher Tragweite ist. Wie muss eine Wechselwirkung beschaffen sein, damit sie „kurzreichweitig“ ist? Wir hatten weiter oben argumentiert, dass die Coulomb-Wechselwirkung langreichweitig ist, weil die Wechselwirkung zwischen *einem* Teilchen und allen gleichsinnig geladenen Nachbarn in einem Körper mit der Größe des betreffenden Körpers ansteigt. Wir präzisieren dieses Argument in Abschnitt 5, indem wir die Wechselwirkung zwischen zwei makroskopischen Kugeln betrachten. Das Ergebnis dieser Analyse ist, dass das Potential mit mindestens der inversen sechsten Potenz vom Abstand abhängen muss ($1/r^n$ mit $n \geq 6$), wenn die Wechselwirkung zwischen den Kugeln in dem unten genannten Sinn für große Abstände gegen null gehen soll. Die vdW-Wechselwirkung *ist* also (gerade eben⁷⁵) kurzreichweitig in diesem Sinne. *Kurzreichweitige Wechselwirkungen werden nur dann bedeutsam, wenn die Moleküle oder Körper nahezu im Kontakt sind.* Der Sachverhalt, dass $n \geq 6$ sein muss, wird in Abschnitt 5 im Einzelnen begründet. Ein Zwischenergebnis dieser Analyse ist, dass für die vdW-Anziehung zwischen Kugeln, wenn der Abstand zwischen den Oberflächen D kleiner ist als der Kugelradius R , gilt (Abb. 2.6)

$$U_{vdW,tot} \approx -\frac{AR}{12D}$$

Das $1/D$ -Gesetz (nicht etwa ein $1/D^6$ -Gesetz) entsteht, weil über alle Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in beiden Körpern integriert werden muss.

Merke

- Wenn die Abstandsabhängigkeit einer Wechselwirkung gegeben ist durch $1/r^n$ mit $n \geq 6$, ist diese Wechselwirkung kurzreichweitig. Mit „kurzreichweitig“ ist gemeint, dass das Potential zwischen

⁷⁴ Man schreibt z.B. $A_{123} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})(A_{33}^{1/2} - A_{22}^{1/2})$ mit „1“ dem ersten Partikel, „2“ der Flüssigkeit und „3“ dem zweiten Partikel.

⁷⁵ Man mag darüber philosophieren, wie die Welt beschaffen wäre, wenn es weit-verbreitete Anziehungskräfte gäbe, die wie r^{-5} skalieren.

Kugeln aus diesen Materialien für großen Abstand D zwischen den Kugeloberflächen auf null abfällt.

- Die vdW-Wechselwirkung ($\sim 1/r^6$) ist kurzreichweitig in diesem Sinne. Die Wechselwirkung zwischen Kugeln skaliert mit $1/D$ (solange D kleiner als der Kugelradius ist). Man beachte: Die Wechselwirkung skaliert nicht etwa wie $1/D^6$, weil über die vielen Moleküle, welche zur Wechselwirkung beitragen, integriert werden muss.
- Die vdW-Wechselwirkung wird auf der Skala der Materialien (nicht der einzelnen Moleküle) durch die Hamaker-Konstante quantifiziert. Typische Werte sind 10^{-21} bis 10^{-19} J.

3.7 Repulsion zwischen Orbitalen als Folge der Austausch-Wechselwirkung

Für die *Abstoßung* zwischen Molekülen ist – neben der Coulomb-Abstoßung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen – vor allem die *Austausch-Wechselwirkung* verantwortlich.⁷⁶ Diese bestraft den Überlapp von Orbitalen benachbarten Moleküle. Weil die Wellenfunktionen am Rand der Potentialtöpfe steil abfallen, ist auch diese Abstoßung kurzreichweitig. Das ist bei der spezifischen Erkennung (z.B. zwischen Enzym und Substrat oder zwischen Antigen und Antikörper) wichtig. Wegen der Kurzreichweitigkeit der Abstoßung müssen „Schlüssel“ und „Schloss“ einander auf der Å-Skala in der Gestalt entsprechen, um eine hohe Bindungskonstante zu erzeugen.

Die vdW-Wechselwirkung und die durch die Austauschwechselwirkung vermittelte Abstoßung werden oft zu einem „6-12-Potential“ (auch „Lennard-Jones-Potential“) zusammengefasst:

Glg. 3.7.1

$$w = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = \Delta\varepsilon \left(\left(\frac{r}{r_{min}} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{r}{r_{min}} \right)^{-6} \right)$$

(Man verwechsle nicht den Parameter A mit der Hamaker-Konstante aus Glg. 3.6.3). Die zweite der beiden Formulierungen in Glg. 3.7.1 ist für das intuitive Verständnis die günstigere. (Aufgabe: Leiten Sie her, wie $\Delta\varepsilon$ und r_{min} von A und B abhängen.) $\Delta\varepsilon$ und r_{min} sind die Energie im Minimum und die Lage des Minimums auf der Abstandsachse und haben damit eine unmittelbar physikalische Bedeutung. Im 6-12-Potential wird der Abstoßung eine Abstandsabhängigkeit von r^{-12} zugewiesen. Dabei sollte man den Exponenten 12 nicht zu genau nehmen. Er drückt aus, dass die Abstandsabhängigkeit der Repulsion sehr steil ist.

Das 6-12-Potential ist in Abb. 2.7 skizziert.⁷⁷ Es ist populär für die Didaktik und für einfache Abschätzungen. Für quantitative

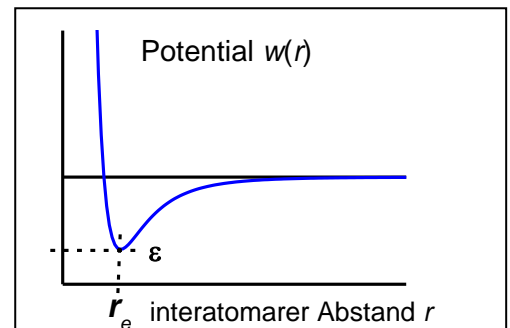


Abb. 3.7

Das 6-12 Potential sagt ein Minimum der Wechselwirkungs-Energie bei einem Abstand voraus, bei dem sich die Orbitale gerade eben berühren. Die Anziehung ($\propto -1/r^6$) wird durch die vdW-Wechselwirkung vermittelt. Die Abstoßung (in etwa $\propto +1/r^{12}$) ist Konsequenz der Austausch-Wechselwirkung.

⁷⁶ Die Austausch-Wechselwirkung geht – so wie das Pauli-Prinzip auch – auf die Antisymmetrie des Wellenfunktionsproduktes bei Teilchen-Austausch zurück ($\psi(1,2) = -\psi(2,1)$ für Elektronen). Die Einzelheiten sind in der Quantenmechanik zu finden. Dass die Energien der Orbitale bei Überlapp „wegen des Pauli-Prinzips“ ansteigen, ist eine direkte Konsequenz der Antisymmetrisierung einer getrennten Orbitalen.

⁷⁷ In Abb. 2.7 hat die anziehende Wechselwirkung eine größere Reichweite als die abstoßende Wechselwirkung. Auch das Gegenteil kommt („short-range attraction and long-range repulsion“, SALR). Das bekannteste Beispiel sind die Protonen im Atomkern. Auch manche geladenen Proteine interagieren in dieser Weise. Es handelt sich um die hydrophobe Wechselwirkung (kurzreichweitig) und elektrostatische Wechselwirkung (in diesem Kontext langreichweitig). Solche Systeme bilden oft Cluster endlicher Größe (in der Atomphysik: die Kerne). Manchmal bilden sie auch perkolierende Cluster, also ein Netzwerk von miteinander verbundenen Clustern.

Simulationen (z.B. im Kontext der Computerchemie) ist es nicht exakt genug. (Für solche Rechnungen werden z.B. auch 3-Körper-Kräfte in Betracht genommen.)

Merke

- Der steile Anstieg der repulsiven Wechselwirkung dann, wenn zwei Moleküle sich berühren, geht vor allem auf die Austausch-Wechselwirkung zurück. Die Austausch-Wechselwirkung involviert Ladungen, aber sie als eine Abstoßung zwischen gleichsinnigen Ladungen darzustellen, greift zu kurz.

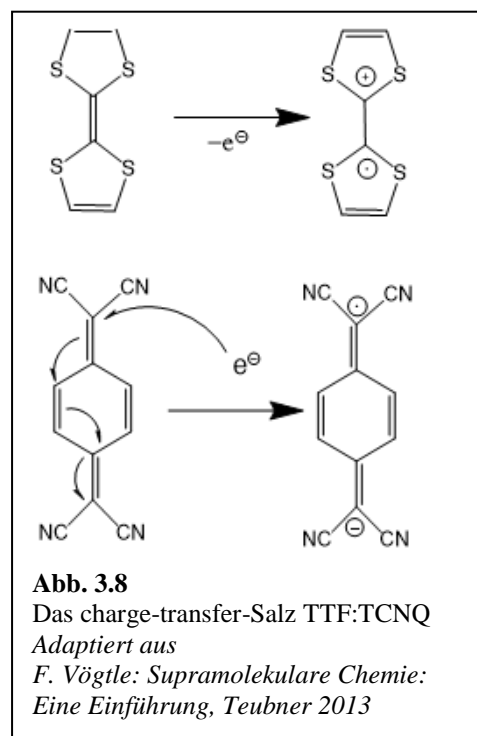
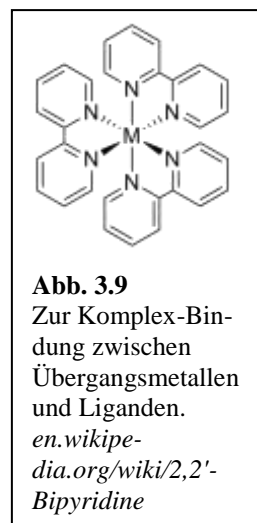
3.8 Charge-Transfer-Komplexe

Charge-Transfer-Komplexe (Abb. 2.8) entstehen ähnlich wie die ionische Bindung. Die Partner sind hier Moleküle (anstelle von Atomen) und der Ladungs-Transfer ist partiell. Charge-Transfer-Salze haben bisweilen eine gewisse elektrische Leitfähigkeit, weil Ionen und Liganden sich umorganisieren können.

3.9 Die Komplexbindung

Die Komplexbindung wird oft als eine Form der chemischen Bindung dargestellt (statt einer intermolekularen Wechselwirkung). Die Übergänge sind hier (so wie bei der ionischen Bindung / der Coulomb-Wechselwirkung auch) fließend. Die Komplexbindung entsteht, wenn ein Übergangsmetall von geeigneten Liganden umgeben ist (Abb. 2.9). Die Liganden brechen die Symmetrie um das Zentral-Ion herum, was eine Aufhebung der d-Entartung nach sich zieht. Da die d-Orbitale nur partiell besetzt sind, werden präferentiell die tieferliegenden Orbitale besetzt und das Ion gewinnt so Energie. Die Komplexbindung ist zunächst eine durch das Metall vermittelte attraktive Wechselwirkung zwischen Liganden. Die Komplexbindung spielt aber auch eine große Rolle in der Katalyse, in der anorganischen Chemie und in der Elektrochemie. Komplexe sind oft farbig, weil die Absorption von Licht einen Ladungstransfer zwischen dem Ion und den Liganden hervorruft. Diese Übergänge haben in der Regel ein großes Übergang-Dipolmoment.

Ein ähnlicher Effekt treibt auch den Jahn-Teller-Effekt und den kollektiven Jahn-Teller-Effekt. Dabei verlässt eine Zentral-Ion mit d-Elektronen (z.B. Ti in Barium-Titanat) bei Abkühlen das Zentrum seines Käfigs aus Sauerstoff-Atomen und rückt zur Seite. Es handelt sich um einen spontanen Symmetrie-Bruch. Dieser Symmetrie-Bruch spaltet d-Orbitale energetisch auf. Er wird belohnt, weil die vorhandenen Elektronen die tieferliegenden Orbitale bevölkern. Der Effekt führt zu ferroelektrischem Verhalten.



Die Komplex-Bindung spielt in der „supramolekularen Chemie“ und in der Biologie eine gewisse Rolle. Man funktionalisiert Polymere mit Liganden. Wenn das Medium die betreffenden Ionen enthält, kommt es zu einer Vernetzung. Die Bindungsenergie liegt zwischen der Bindungsenergie der H-Brücke und der kovalenten Bindung. Diese „metal coordination bonds“ sind bisweilen über den pH schaltbar (H^+ konkurriert mit dem Metall um die Bindungsstelle).

Merke

- Wenn Liganden (oder auch Nachbar-Atome) eines Übergangsmetalls die Entartung der d-Elektronen brechen, kann dies zu einem Energie-Gewinn führen, wenn die d-Orbitale nur teilweise besetzt sind und die tieferliegenden Orbitale zuerst besetzt werden. Die Entartung der d-Orbitale wird durch einen Bruch der lokalen Symmetrie aufgehoben.

3.10 Wasserstoff-Brücken

Die Wasserstoffbrücken-Bindung wird bisweilen als eine besonders starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung dargestellt. Diese Beschreibung ist nicht ganz vollständig. Die Besonderheit kommt dadurch zustande, dass das Proton außerordentlich klein ist. Es kommt deshalb seinem H-Brücken-Bindungspartner (z.B. dem zweiten Sauerstoff-Atom im Wasser oder auch in der DNA) sehr nahe. Dies führt zunächst zu einer starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Der Abstand ist aber so klein, dass auch Nahfeld-Effekte berücksichtigt werden müssen (Abschnitt 3.4).

Eine Wasserstoffbrücken-Bindung verlangt, dass das H-Atom seiner Elektronenhülle weitgehend beraubt ist. Sonst kann das Proton seinem Partner nicht in der für H-Brücken charakteristischen Weise nahekommen. Nur „azide“ Protonen gehen H-Brücken ein.

Weil ein kleiner Abstand entscheidend für die Stärke der H-Brücke ist, liegen das Proton und seine Nachbarn stets auf einer geraden Linie. Man sagt: Die H-Brücke sei „gerichtet“. Das hat z.B. die Konsequenz, dass benachbarte Wassermoleküle zueinander stets so stehen wie in der Abb. 2.10B gezeigt. Die Anordnung in Abb. 2.10A enthält zwar zwei (hypothetische) „H-Brücken“, aber weil diese Brücken gewinkelt sind, werden sie nicht realisiert. Weil die H-Brücke gerichtet ist, fördert sie die Bildung von lokaler Ordnung und Kristallisation. H-Brücken spielen eine herausragende Rolle in der spezifischen Erkennung (Stichwort: Schlüssel-Schloss-Prinzip). Polymere mit H-Brücken (Polyester, Polyamide) sind stets teilkristallin.

Eine Randbemerkung: Die H-Brücke ist stets asymmetrisch. Das Proton ist an einen Partner kovalent gebunden und wechselwirkt mit dem anderen Partner über die H-Brücke. Auch in Wasser (wo beide Partner Sauerstoff-Atome sind) sind die beiden in Abb. 2.11 gezeigten Situationen *nicht* mesomere Grenzstrukturen. Das Proton mag zwischen beiden Situationen hin- und hertunneln, aber die Messprozesse sind so häufig, dass es sich nicht an beiden Stellen gleichzeitig aufhält.

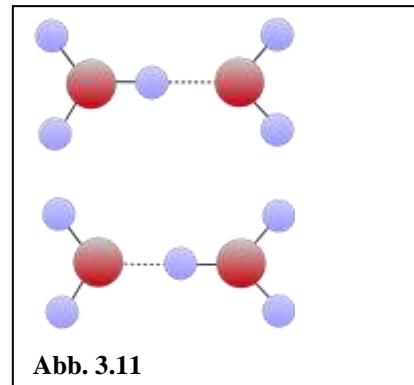


Abb. 3.11

Im Rahmen des Grotthuß-Mechanismus tunnelt ein Proton von einem H_3O^+ -Ion zu einem benachbarten H_2O -Molekül. Dies ist der dominante Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit in reinem Wasser.

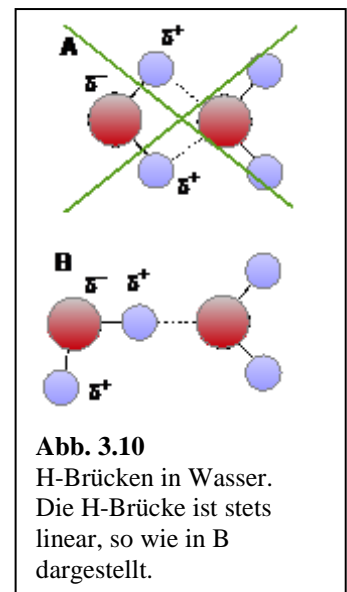


Abb. 3.10

H-Brücken in Wasser. Die H-Brücke ist stets linear, so wie in B dargestellt.

Merke

- H-Brücken liegen von ihrer Energie oft oberhalb von $k_B T$, sind also relativ stabil. Sie sind stets gestreckt („gerichtet“) und haben deshalb eine stark ordnende Wirkung. Materialien mit H-Brücken sind oft (semi-)kristallin. H-Brücken spielen eine große Rolle bei der spezifischen Erkennung.

3.11 Die hydrophobe Wechselwirkung

Die hydrophobe Wechselwirkung besteht nur in Wasser. Sie wird dadurch hervorgerufen, dass

Wasser im Kontakt mit hydrophoben Molekülen oder hydrophoben Oberflächen eine lokal geordnete Struktur bildet (Abb. 2.12). Man könnte diese Struktur „Eis-artig“ nennen. Konkret ist aber diese Struktur nicht identisch mit der Struktur von Eis. Insofern ist der Begriff „Eis-artig“ nicht ganz korrekt. Wenn zwei hydrophobe Moleküle in Kontakt kommen, werden vormals geordnete Wassermoleküle freigesetzt und die Entropie des Systems steigt. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Molekülen hat ihre Ursache also in der

Entropie. Es ist eine „entropische Wechselwirkung“ (will sagen: entropische getriebene Wechselwirkung). Das hat u.a. die Konsequenz, dass die Mischbarkeit von leicht hydrophoben Substanzen mit Wasser oft mit steigender Temperatur sinkt, obwohl die Mischungs-Entropie ein gegenteiliges Verhalten begünstigen würde.

Wie man sich leicht denken kann sind die Details dieser Wechselwirkung kompliziert. Insbesondere ist die Rolle, welches im Wasser gelöstes Salz in diesem Zusammenhang spielt, nicht gut verstanden. Verschiedene Ionen ändern die Tendenz des Wassers, sich zu ordnen, in unterschiedlichem Ausmaß. Man ordnet die Ionen nach ihrer ordnenden Tendenz und kommt so zu der sogenannten Hofmeister-Reihe. Die Details sind nicht gut verstanden und werden auch kontrovers diskutiert. Dass die hydrophobe Wechselwirkung so schlecht verstanden ist, ist ein Problem für die molekulare Biophysik.

Merke

- Die hydrophobe Wechselwirkung wird durch hoch-geordnetes Wasser im Kontakt mit hydrophoben Oberflächen oder hydrophoben Molekülen verursacht. Bei Kontakt wird dieses Wasser freigesetzt, was zu einem Entropie-Gewinn führt. Die hydrophobe Wechselwirkung wird von der Entropie getrieben.

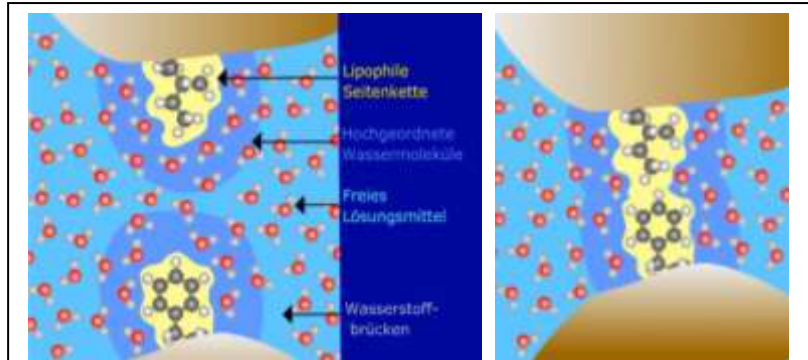


Abb. 3.12

Die hydrophobe Wechselwirkung wird durch geordnete Wasserschichten auf hydrophoben Oberflächen hervorgerufen. Bei Kontakt zwischen solcher Oberfläche wird geordnetes Wasser freigesetzt und so Entropie gewonnen.

www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/chem_grundlagen/wechselwirkungen.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/chemische_grundlagen/hydropho_ww.vscml.html

3.12 Gleiches löst Gleiches

Der Umstand „Gleiches löst Gleiches“⁷⁸ wurzelt nicht in den Kraftgesetzen selbst. Er wurzelt in – erstens – dem „Archimedischen Prinzip“, hier in der Form, dass man es stets mit konkurrierenden Wechselwirkungen zu tun hat. $\Delta\varepsilon$ in Glg. 3.12.1 ist mitnichten $-\varepsilon_{AB}$, weil ja die beiden Kontaktpartner aus ihren vormaligen Umgebungen gelöst werden müssen. Das Prinzip „Gleiches löst Gleiches“ wurzelt – zweitens – in einer Mischungsregel (z.B. $\varepsilon_{AB} \approx (\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB})^{1/2}$).

Die Situation „Gleiches löst Gleiches“ tritt ein, wenn die Wechselwirkungsenergie ε_{AB} in zwei Beiträge faktorisiert, die jeweils einzeln nur von den Eigenschaften des betreffenden Moleküls abhängen, nicht jedoch vom Partner. Man kann dann schreiben $\varepsilon_{AB} \approx \gamma_A\gamma_B$. Um das einzusehen, betrachte den in Abb. 2.13 skizzierten idealisierten Mischprozess. Sei $\Delta\varepsilon$ die mit der Mischung verbundene Energie.⁷⁹ Es gilt

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$$

Glg. 3.12.1

Faktorisiere nun die Wechselwirkungsenergie in dem folgenden Sinn:⁸⁰

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} = \gamma_i\gamma_j$$

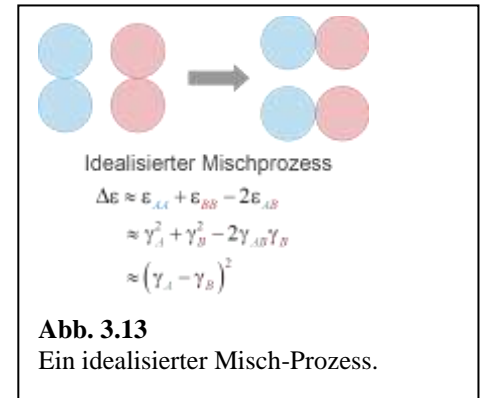
Glg. 3.12.2

Wenn diese Faktorisierung greift, schreibt sich die Mischungsenergie als:

$$\Delta\varepsilon = \gamma_A^2 + \gamma_B^2 - 2\gamma_A\gamma_B = (\gamma_A - \gamma_B)^2$$

Glg. 3.12.3

Im zweiten Schritt wurde die zweite Binomische Formel angewandt. Für diese Situation ist also die Mischungsenergie stets positiv. Einer Mischung zwischen ungleichen Partnern steht diese Energie stets *entgegen*. (Die Mischungsentropie multipliziert mit der Temperatur kann die Mischungsenergie kompensieren.) Nur bei sehr ähnlichen Partnern ist die Mischungsenergie gleich null. Dann wird die Entropie immer eine Mischung herbei führen.⁸¹



⁷⁸ Dieses Prinzip beeinflusst – in unterschiedlichem Ausmaß – die Mischbarkeit, die Adhäsion, die Benetzung und die Affinität zwischen mobiler und stationärer Phase in der Chromatographie

⁷⁹ So wie hier geschrieben, bezieht sich $\Delta\varepsilon$ auf insgesamt vier Moleküle.

⁸⁰ Glg. 3.12.2 ist eine von vielen „combining rules“ (en.wikipedia.org/wiki/Combining_rules, zu Deutsch „Mischungsregeln“). Diese spezielle Relation wird Berthelot zugeschrieben. Das Konzept wird nicht nur auf die Wechselwirkungsenergien angewandt, sondern auch auf das Potential. Betrachte das 6-12-Potential, $w = \varepsilon((\sigma/r)^{12}) - 2(\sigma/r)^6$. Hier gibt es zwei Parameter ε_{ij} und σ_{ij} für jedes Molekülpaar. Wenn man mit Berthelot schreibt $\varepsilon_{ij} \approx (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$ und wenn man weiterhin schreibt $\sigma_{ij} \approx (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$, hat man eine erhebliche Vereinfachung erzielt. Das Problem: Diese Approximationen sind nicht sehr erfolgreich. Die Vielzahl der konkurrierenden Mischungsregeln sind von dem Bestreben geleitet, mit möglichst einfachen, empirisch begründeten Regeln („Regeln“ hier zu unterscheiden von „Gesetzen“) eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen.

Achtung: Nicht alle denkbaren Mischungsregeln begünstigen die Phasenseparation. Die Regel $\varepsilon_{ij} \approx (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj})/2$ würde zu $\Delta\varepsilon = 0$ führen. Die Regel „Gleiches löst Gleiches“ verlangt, dass die Energie gemäß Mischungsregel in einem gewissen Sinn multiplikativ ist.

⁸¹ Zwei Randbemerkungen:

– Es gibt auch Fälle, in denen abweichend von dem hier entwickelten Bild die Mischungsenthalpie negativ ist. Dann spielen günstige *komplementäre* Wechselwirkungen zwischen ungleichen Partnern eine Rolle. Dies tritt bisweilen bei H-Brücken ein. Man findet negative Mischungs-Enthalpien in manchen wässrigen Systemen.

Dass eine solche Faktorisierung von ϵ_{AB} sinnvoll sein kann, plausibilisieren wir im Folgenden anhand der London'schen Dispersions-Wechselwirkung. Seien die beiden Moleküle beide ungefähr gleich groß ($r_A \approx r_B$) und sei der Abstand ungefähr gegeben als $2r_A$ (also auch ungefähr $2r_B$). Seien weiterhin die Ionisationsenergien ungefähr gleich groß ($I_A \approx I_B = I$). Dann kann man die London'sche Dispersions-Wechselwirkung (Glg. 3.5.5) umschreiben gemäß

$$U_{London} = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \approx -\sqrt{\frac{3}{4}} \frac{I}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\alpha_A}{(2r_A)^3} \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{I}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\alpha_B}{(2r_B)^3} \quad \text{Glg. 3.12.4}$$

Mit diesen Näherungen ergibt sich also eine Produkt aus Parametern, welche entweder den Index A oder den Index B tragen. Die Relation $\epsilon_{AB} \approx \gamma_A \gamma_B = (\epsilon_{AA} \epsilon_{BB})^{1/2}$ ist zwar selten strikt korrekt, aber wenn man sich mit einer Approximation zufrieden gibt, gilt das Argument recht allgemein.

Um das Argument etwas näher an das Experiment heranzuführen, argumentiert man, dass γ_A proportional zur inneren Kohäsion des Materials A sein sollte. Eine hohe innere Kohäsion spiegelt sich in einer hohen Verdampfungsenergie wieder. Diesem Argument folgend, definiert man den „Hildebrand-Parameter“ als

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_{vap} \bar{U}}{\bar{V}}} = \sqrt{\frac{\Delta_{vap} \bar{H} - RT}{\bar{V}}} \quad \text{Glg. 3.12.5}$$

Der Hildebrand-Parameter wird gewöhnlich in Einheiten von $\text{MPa}^{1/2}$ angegeben. Tabellierte Werte finden sich z.B. im Wikipedia-Eintrag zum Hildebrand-Parameter.

Dieses Konzept kann man in zwei Richtungen erweitern. Zum einen kann man einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Hildebrand-Parameter und der Mischungsenthalpie herstellen. Dies geschieht in der Theorie der regulären Lösung. Man definiert einen χ -Parameter („chi-Parameter“) gemäß

$$\chi_{AB} = \frac{z\Delta\epsilon}{k_B T} = \frac{z\bar{V}}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \text{Glg. 3.12.6}$$

z ist hier die Anzahl der Nachbarn eines Moleküls (die „Koordinationszahl“). \bar{V} ist das molare Volumen (als für beide Komponenten gleich angenommen). Die Mischungsenthalpie wird dann zu⁸²

$$\Delta_{mix} H = RTn \phi_A \phi_B \chi_{AB} \quad \text{Glg. 3.12.7}$$

ϕ ist der *Volumenanteil*. Mit diesen Annahmen ist der Weg bereitet, eine quantitative Theorie der Entmischung zu formulieren.

– Im Grenzfall kleiner Konzentration einer Spezies überwiegt stets die Mischungsentropie in dem Sinn, dass es strikt immer eine gewisse – möglicherweise sehr kleine – Randlöslichkeit gibt.

⁸² en.wikipedia.org/wiki/Flory-Huggins_solution_theory

Zum zweiten kann man – auf einer vor allem empirischen Basis – das Motto „Gleiches löst Gleiches“ verfeinern, indem man „Gleichheit“ zweier Substanzen anhand nicht nur eines einzelnen Parameters, sondern anhand mehrerer separater Parametern quantifiziert. Dieses Konzept wird im Rahmen der „Hansen-Solubility-Parameter“ (HSBs) umgesetzt. Die HSBs bestehen aus drei Parameter für jeden Stoff.⁸³ Man ersetzt Glg. 3.12.6 durch

$$\chi_{AB} = \frac{z\bar{V}}{RT} \left((\delta_{vdW,A} - \delta_{vdW,B})^2 + (\delta_{pol,A} - \delta_{pol,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2 \right) \quad \text{Glg. 3.12.8}$$

Die drei Parameter δ_{vdW} , δ_{pol} und δ_H quantifizieren unpolare Wechselwirkungen, polare Wechselwirkungen und Wechselwirkungen über H-Brücken. Wechselwirkungen über H-Brücken enthalten eigentlich eine Komplementarität, aber über diesen Sachverhalt wird hier hinweggegangen. Über die Bestimmung der HSPs (oder auch nur ihre präzise Definition) kann man diskutieren. Der Praktiker argumentiert vom Ergebnis her. Es ist das Ziel, die Mischbarkeit (die Benetzbarkeit, die Adhäsion) von Substanzpaaren anhand weniger Parameter abzuschätzen. Mit diesem Ziel wurden die HSPs definiert. Für die Werten in den betreffenden Tabellen lässt man sich von diesem Ziel leiten und stellt Fragen zu den physikalisch-chemischen Grundlagen hintan.

Merke

- Wenn sich eine Wechselwirkung als Produkt von zwei Parametern schreiben lässt, die einzeln nur von je einem der Partner abhängen, ist die Mischungs-Energie immer positiv und umso größer, je verschiedener die Parameter der beiden Partner sind.
- Falls die Wechselwirkung faktorisiert, ist die Wurzel aus der molaren Kohäsions-Energie ein möglicher Parameter, um zu quantifizieren, wie ähnlich sich zwei Substanzen sind. Dies ist der Hildebrand-Parameter.
- Auf pragmatischer Ebene hat man dieses Vorgehen auf mehrere Parameter erweitert. Ein Beispiel sind die Hansen-Solubility-Parameter (HSPs). Zwei Stoffe sind ähnlich, wenn sie in allen drei HSPs übereinstimmen. Die HSPs sagen nicht nur Mischbarkeit, sondern auch (u.a.) Benetzung und Haftung voraus.

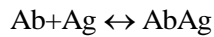
3.13 Molekulare Erkennung

Die molekulare Erkennung ist das Gegenteil zu der in Abschnitt 3.12 behandelten „Gleiches löst Gleiches“-Situation, weil die Wechselwirkungsenergie sich eben nicht als das Produkt von Faktoren schreiben lässt, die jeweils einzeln Eigenschaften des betreffenden Moleküls sind. Spezifische Erkennung geschieht meist zwischen komplementären (also ungleichen) Partnern. Dies wird durch das „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ ausgedrückt. Es gibt oft eine Bindungstasche (oft eher eine „Bindungsrille“), in die sich das Gegenstück passgenau einfügt. Grundsätzlich kann man sich auch Situationen vorstellen, in denen ein Molekül oder eine Gruppe sich selbst erkennt. Ein normaler Reißverschluss wäre das technische Analog. Ein Reißverschluss ist passgenau gearbeitet, aber die beiden Hälften sind trotzdem symmetrisch aufgebaut. (Die DNA ist *nicht* symmetrisch aufgebaut.⁸⁴)

⁸³ Im Bereich der Chromatographie gibt es mit den Linear Solvation Energy Relations (LSERs) ein noch weiter verfeinertes Schema entlang derselben Linien. In diesem Fall geht es um die Affinität zwischen der stationären Phase und den Substanzen, die in der mobilen Phase gelöst sind.

⁸⁴ Die RNA faltet sich bisweilen rückwärts und bildet dann einen Doppelstrang mit sich selbst. Dafür braucht sie „palindromische Sequenzen“.

Molekulare Erkennung ist die Basis für die Bildung von vielfältigen Strukturen und Funktionen in der Biologie, zum Beispiel bei der Basen-Paarung der DNA, bei der Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat, und bei der Wechselwirkung zwischen Antikörper und Antigen. Im Kontext der molekularen Erkennung quantifiziert man die Stärke der Wechselwirkung in der Regel nicht über die Energie der Wechselwirkung sondern über die *Bindungskonstante*. Wir nehmen an, der Bindung liege eine Gleichgewichts-Reaktion zugrunde gemäß



Glg. 3.13.1

Ab und Ag stehen hier für „Antibody“ und „Antigen“. (Man könnte auch „E“ und „S“ für „Enzym“ und „Substrat“ schreiben.) Gemäß dem Massenwirkungsgesetz ist das Gleichgewicht charakterisiert durch eine Gleichgewichtskonstante K (groß K , nicht klein k), gegeben als

$$K = \frac{a(\text{AbAg})}{a(\text{Ab})a(\text{Ag})}$$

Glg. 3.13.2

a ist die Aktivität, definiert als

$$a = \gamma \frac{c}{c^\ominus}$$

Glg. 3.13.3

γ ist der Aktivitätskoeffizient, c^\ominus ist eine Standard-Konzentration. Der Aktivitätskoeffizient ist eine Zahl von der Größenordnung 1 und wird für vereinfachende Betrachtungen oft als 1 angenommen. Die Standard-Konzentration ist in diesem Zusammenhang oft 1 mol/L („1 M“) unter hypothetischen idealen Bedingungen (will sagen, unter der hypothetischen Bedingung $\gamma = 1$). Die Konzentration in Einheiten von mol/L schreibt man gerne als $[\text{Ag}]$ oder $[\text{Ab}]$. Wir benennen die Gleichgewichtskonstante um in eine Bindungskonstante und schreiben

$$K = \frac{[\text{AbAg}]}{[\text{Ab}][\text{Ag}]}$$

Glg. 3.13.4

Achtung: Diese Konstante hat nach gängiger Meinung die Einheit L/mol (auch wenn man der Meinung sein könnte, [...] sei eine Konzentration in Einheiten von L/mol und deshalb dimensionslos).⁸⁵

Die Bindungskonstante hängt zwar mit Bindungsenergie zusammen, aber es geht auch die Differenz der Entropien ein. Es gilt

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Glg. 3.13.5

⁸⁵ Wenn man sich an diese Definition der Gleichgewichtskonstanten gewöhnt hat, tritt bisweilen Erstaunen ein dahingehend, dass sich in konzentrierten Lösungen die Gleichgewichtskonstanten verschieden. Dies wird dann dem „crowding“ zugeschrieben. Wenn man die Gleichgewichtskonstanten auf die Aktivitäten bezieht, sind sie eben *nicht* konzentrationsabhängig.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ist hier Differenz der Gibbs'schen Freien Enthalpien.

Eine spezifische Wechselwirkung ist gekennzeichnet dadurch, dass

- die Bindungskonstante zwischen A und B, K_{AB} , hoch ist. Für die Bindung zwischen Antikörper und Antigen liegt K zwischen 10^6 und 10^9 .
- die Bindungskonstanten zwischen A und anderen Molekülen, welche B ähnlich sind („ K_{AC} “), *nicht* hoch sind. Der Quotient K_{AC}/K_{AB} heißt manchmal „Selektivitäts-Koeffizient“.

Zur molekularen Erkennung gibt es viele Bücher und ein eigenes Journal. Wir beschränken uns auf die folgenden Bemerkungen:

- Hoch-spezifische Erkennung verlangt eine gewisse minimale Molekülgröße. Insbesondere müssen die von Antikörpern erkannten Antigene eine Mindestgröße von etwa 20 kDa haben.
- Spezifische Erkennung basiert oft auf der Geometrie. Es gibt oft Bindungstaschen.
- Die H-Brücke spielt eine herausgehobene Rolle in der molekularen Biophysik, weil sie gerichtet ist und deshalb lokale Ordnung induziert.
- Die Kinetik spielt eine Rolle, weil sich die Bindungspartner finden müssen.
- Die Kinetik spielt auch insofern eine Rolle, als im Laufe des Bindungs-Ereignisses Wasser aus der Tasche verdrängt wird. Dieser zweite Prozess kann langsam sein. Solche Bindungen „reifen“ im Laufe der Zeit.

Eine spezifischen Bindung zwischen einem potentiellen Medikament und einem Rezeptor vorherzusagen, ist eine der großen Herausforderungen in der pharmazeutischen Forschung. Einstweilen führt die Computer-gestützte Suche allein eher selten zum Erfolg. Es wird nach wie vor umfangreiches experimentelles Screening unternommen.

Merke

- Bei spezifischer Erkennung lässt sich die Wechselwirkung *nicht* faktorisieren.
- Bei spezifischer Erkennung hat man es so gut wie immer mit ungleichen, komplementären Partnern zu tun (Schlüssel-Schloss-Prinzip).
- Spezifische Erkennung wird durch Bindungskonstanten und durch Selektivitäts-Koeffizienten quantifiziert.
- Sterische Entsprechung und H-Brücken spielen bei spezifischer Erkennung eine besondere Rolle.

4 Dynamik in weicher kondensierter Materie

Weiche Materie ist gekennzeichnet durch vielfältige interessante dynamische Prozesse. Die Diffusion wurde schon in Abschnitt 2.4 angesprochen. Wir besprechen im Folgenden die Rheologie (am Beispiel eines langkettigen linearen Polymers in der Schmelze) und die dielektrische Spektroskopie.

4.1 Lineare Rheologie von langkettigen linearen Polymeren

4.1.1 Allgemeines

Die Rheologie ist die Wissenschaft vom Fließen, als von der Verformung von Körpern unter äußeren mechanischen Spannungen. Rheologische Experimente werden in der Regel an makroskopischen Proben vorgenommen. Für heterogene Proben (wie z.B. kolloidale Dispersionen) wird die Verformung bzw. die Rate und die Geometrie der Verformung auf der mikroskopischen Ebene anders sein als auf der makroskopischen Ebene. Es wird einen Unterschied zwischen der Mikro- bzw. der Nanorheologie einerseits und der Makrorheologie andererseits geben.⁸⁶ Wir behandeln im Folgenden nur die Makrorheologie.

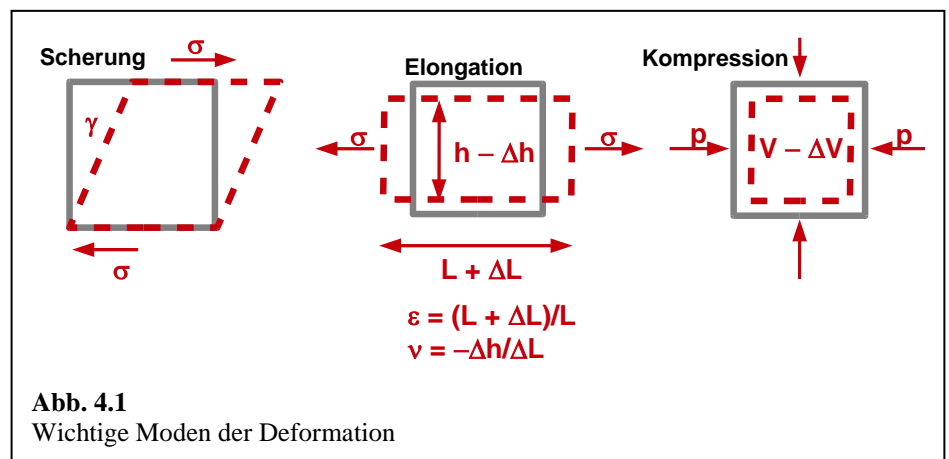
Im Rahmen der *linearen Rheologie* sind die Spannungen stets so klein, dass Spannung und Deformation (oder auch Spannung und Deformationsrate) zueinander proportional sind. Der Quotient aus Spannung und Deformation (oder der betreffenden Rate) ist dann eine Materialkonstante. Sie heißt „Modul“ bzw. „Viskosität“.

Achtung: Es ist *der* Modul

(maskulin). Wir gehen am Schluss des Abschnitts kurz auf einige Aspekte der nichtlinearen Rheologie ein. Für Polymere ist die nichtlineare Rheologie technisch ganz außerordentlich bedeutsam. Achtung: Die *lineare* Rheologie umfasst auch das elastische Verhalten (obwohl es sich dabei genau genommen nicht um ein Fließen handelt). Hier gibt es einen Überlapp zur Mechanik.

Im Rahmen der linearen Rheologie *relaxieren* die Materialien hin zu einem Gleichgewicht. Es gibt zwar mehrere Mechanismen der Relaxation mit verschiedenen Relaxationszeiten, aber es wird trotzdem das Szenario der Relaxationen nicht verlassen. Damit ist insbesondere gemeint, dass das Fließen einerseits und kleine, thermisch induzierte Deformationen mit derselben Geometrie andererseits auf mikroskopischer Ebene stets nebeneinander bestehen.

Wir beschränken uns auf isotrope Materialien. Das linear-elastische Verhalten von isotropen Medien wird durch zwei Parameter vollständig bestimmt. Alle anderen Parameter hängen von diesen zwei Parametern ab. Welche beiden Parameter als die unabhängigen Parameter wählt, ist eine Frage der Konvention. Wir wählen den Kompressions-Modul K und dem Schermodul G . Weitere wichtige



⁸⁶ Mit „Nanorheologie“ sind bisweilen Messungen gemeint, die auf der lokalen Diffusivität von Sonden-Partikeln aufbauen. Wenn der Terminus so verwendet wird, bezieht sich die Vorsilbe Nano nicht nur auf die räumliche Skala, sondern auch auf das Messverfahren.

Parameter sind der Elongationsmodul E (auch: „Young-Modul“) und die Querkontraktionszahl ν (auch: Poisson-Zahl oder Poisson-Verhältnis). Abb. 3.1 illustriert die verschiedenen Geometrien.⁸⁷

Der Schermodul G ist definiert als („Schерung“ in Abb. 3.1):

$$G = \frac{\sigma}{\gamma}$$

Glg. 4.1.1

σ ist hier die Scherspannung.⁸⁸ Eine Spannung ist eine Kraft / Fläche. Sie hat die Einheit $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$. γ ist der Scherwinkel. Weil der Scherwinkel klein ist, muss man nicht zwischen γ und $\tan \gamma$ unterscheiden ($\tan(\gamma) \approx \gamma$). Viele rheologische Experimente werden in Schergeometrie durchgeführt.

Nachdem die Deformation dimensionslos ist, hat der Modul dieselbe Einheit wie die Spannung und der Druck nämlich das Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$). Typische Zahlenwerte liegen im Bereich von Megapascal (MPa) oder Gigapascal (GPa). Z.B. haben Autoreifen einen Modul von einigen 10 MPa, Polystyrol (Joghurtbecher) einen Modul von einigen GPa, und Stähle einen Modul von einigen 10 GPa. Ein ähnliches Argument gilt übrigens für den Druck. 1 Pascal ist ein sehr kleiner Druck. 1 bar entspricht 0.1 MPa.

1 Pa entspricht übrigens auch 1 J/m^3 , das letztere die Einheit der Energiedichte. Wenn man einen Körper um einen bestimmten Winkel γ verschert, ist die Dichte der Energie gegeben als $1/2 G \gamma^2$. Man könnte auch schreiben $1/2 \sigma \varepsilon$ mit $\sigma = G \varepsilon$ der Scherspannung. Der Faktor 1/2 ist die Konsequenz der Integration ($W_{\text{tot}} = \int \sigma d\gamma = 1/2 G \gamma^2$). Dieser selbe Faktor 1/2 findet sich übrigens auch in der Formel $E_{\text{kin}} = 1/2 m v^2$ für die kinetische Energie.

Der Elongationsmodul E (auch: „Young-Modul“) beschreibt die Elongation (Abb. 3.1) und ist definiert als:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\Delta L / L}$$

Glg. 4.1.2

σ ist hier die Zugspannung. $\varepsilon \ll 1$ ist die Deformation. Der Elongationsmodul hat ebenfalls die Einheit Pa (oder MPa bzw. GPa). Die Querkontraktionszahl ν bestimmt man ebenfalls im Zug-Experiment.⁸⁹ Sie ist definiert als

$$\nu = \frac{-\Delta h / h}{\Delta L / L}$$

Glg. 4.1.3

Für inkompressible Medien gilt $\nu = 1/2$.

⁸⁷ Es gibt noch weitere Geometrien. Allgemein schreibt man $\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$ mit σ_{ij} dem Spannungstensor, ε_{kl} dem Deformationstensor und c_{ijkl} dem Steifigkeitstensor (ein Tensor von immerhin 4-ter Stufe).

⁸⁸ Manchmal heißen σ und G auch Schubspannung und Schubmodul. „Scher-“ ist die günstigere Vorsilbe, weil intuitiv klar ist, welche Gestalt der Deformation gemeint ist.

⁸⁹ Das Zugexperiment ist mühsamer als die Scherung, weil man die Probe am Ende greifen muss und die Probe deshalb am Ende keine Querkontraktion erfahren kann. Man muss Proben in Gestalt von Knochen fertigen, bei denen der wesentliche Teil der Deformation in dem mittleren, verjüngten Teil abläuft.

Für isotrope Medien sind G , E und ν nicht unabhängig voneinander. Es gilt

Glg. 4.1.4

$$E = G \cdot 2(1 + \nu)$$

Für nahezu inkompressible Medien ist der Elongationsmodul also etwa drei Mal so groß wie der Schermodul.

Der Kompressions-Modul K ist definiert als („Kompression“ in Abb. 3.1):

$$K = \frac{p}{\Delta V / V}$$

Glg. 4.1.5

Den Konventionen folgend wurde hier die Spannung p genannt. Isotrope Spannungen werden meist als Druck (mit der Variablen p von *pressure*) bezeichnet. Der Kompressions-Modul ist das Inverse der Kompressibilität. Nachdem die Kompressibilität für kondensierte Materie klein ist, ist der Kompressions-Modul groß (> 1 GPa). Weiche kondensierte Materie betrachtet man oft als inkompressibel und schreibt $K \gg G$. Man interessiert sich dann vor allem für G , weniger für K . Es gilt die Relation

$$K = G \frac{2}{3} \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu}$$

Glg. 4.1.6

Für inkompressible Medien ($\nu \approx 1/2$) ist der Kompressions-Modul viel größer als der Schermodul.

Oben war von elastischem Verhalten die Rede. Weiche Materie ist *viskoelastisch*. Viskoelastische Medien untersucht man meist „in der Frequenzdomäne“, will sagen, mit oszillatorischer Anregung (Abb. 3.2). Bei Vorliegen von Viskoelastizität wird aus der Konstanten G eine komplexe Funktion $\tilde{G}(\omega)$. Die Tilde bezeichnet im Folgenden komplexe Variablen. Man schreibt $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ mit G' dem *Speicher-Modul* und G'' dem *Verlust-Modul*. Wenn die Anregung gemäß $\gamma_0 \cos(\omega t)$ erfolgt, gilt für die Spannung die Relation $\tilde{\sigma}(t) = G'\gamma_0 \cos(\omega t) + G''\gamma_0 \sin(\omega t)$. G' und G'' quantifizieren die in-phasige und die außer-phasige Komponente der Spannung.

$G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ sind die zentralen Messgrößen der linearen Rheologie. Zwei weitere Variablen seien kurz eingeführt: $\tilde{J} = 1/\tilde{G}$ ist die Scherkomplianz (auch: Schernachgiebigkeit). Man schreibt $\tilde{J} = J' - iJ''$ (mit einem Minus vor dem J''), weil dann G'' und J'' beide positiv sind, solange die Entropie bei dissipativen Prozessen ansteigt⁹⁰. Es gelten die Relationen

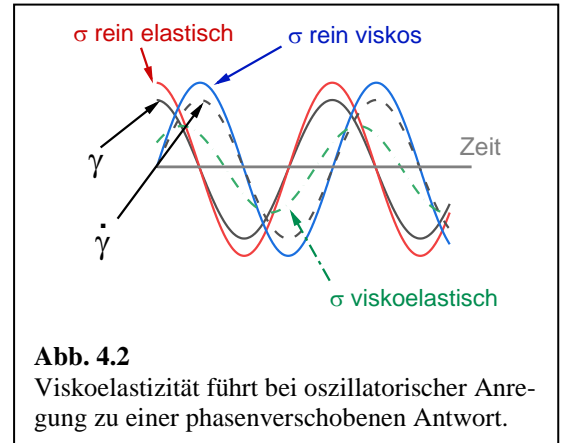


Abb. 4.2
Viskoelastizität führt bei oszillatorischer Anregung zu einer phasenverschobenen Antwort.

⁹⁰ Hier ist eine Konvention im Spiel. Wenn man sich positive doppelt-gestrichene Größen wünscht und wenn man schreibt $\tilde{G} = G' + iG''$, muss man die komplex erweiterte Oszillation schreiben als $\exp(+i\omega t)$, nicht als $\exp(-i\omega t)$. Die andere Konvention gibt es auch. Sie ist in der Quantenmechanik verbreitet. Wenn man schreiben würde $\exp(-i\omega t)$, müsste man auch schreiben $\tilde{G} = G' - iG''$ und $\tilde{J} = J' + iJ''$ (oder negative Werte für G'' und J'' hinnehmen).

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2}$$

$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2}$$

Mit etwas Übung im Umgang mit komplexen Zahlen sieht man, dass Glg. 4.1.7 aus $\tilde{J} = 1/\tilde{G}$ folgt.

Der Verlustwinkel δ ist definiert über

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Anhand von Glg. 4.1.7 können Sie sich überzeugen, dass ebenfalls gilt

$$\tan \delta = \frac{J''}{J'}$$

Weiterhin gilt

$$|J| = \frac{1}{|G|}$$

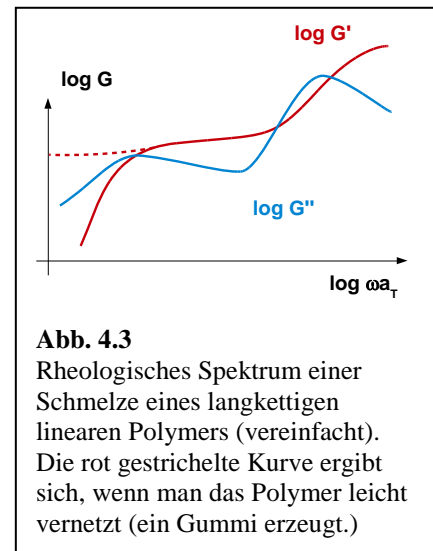
Bisweilen werden die Parameter $|G|$ und $\tan \delta$ bzw. $|J|$ und $\tan \delta$ benutzt (statt G' und G'' bzw. J' und J''), weil dann die Umrechnung zwischen Modul und Komplianz einfacher ist.

Wir haben jetzt die zentralen Variablen eingeführt. Nun berichten wir zunächst das zentrale Ergebnis dieses Abschnitts. In den folgenden Unterkapiteln leiten wir dieses Ergebnis Schritt für Schritt her (wobei natürlich experimentelle Evidenz ins Spiel kommt). Dieses Ergebnis ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Probe ist eine Schmelze eines langkettigen linearen Polymers. Die wesentlichen Merkmale dieses Diagramms sind:

- Beide Achsen sind logarithmisch, weil die Werte über enorm breite Bereiche streuen.
- Die x-Achse ist nicht etwa $\log \omega$, sondern $\log \omega a_T$ mit a_T dem „shift-factor“ aus dem Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzip (dem time-temperature superposition principle, TTS, Abschnitt 4.1.5).
- Sowohl G' als auch G'' hängen von der Frequenz ab. Es liegt „viskoelastische Dispersion“ vor.⁹¹
- Der Speichermodul steigt monoton an. Es gibt Bereiche, in denen er besonders stark ansteigt.
- Der Verlustmodul $G''(\omega)$ hat zwei Maxima. Diese entsprechen zwei verschiedenen Mechanismen der Relaxation. Die betreffenden Frequenzen entsprechen den Relaxationsraten. Der Umstand,

Glg. 4.1.8

Glg. 4.1.9



Glg. 4.1.10

⁹¹ Der Begriff „Dispersion“ entstammt der Optik. Wenn der Brechungsindex von der Frequenz abhängt, „dispergiert“ ein Prisma das Licht in die Regenbogenfarben.

dass zwei separate Relaxationen vorliegen, ist eine spezielle Eigenschaft von langkettigen linearen Polymerschmelzen. Bei vielen anderen Medien liegt nur eine einzige Relaxation vor.⁹²

Nach diesem Ausblick tun wir einen Schritt zurück und besprechen zunächst den Unterschied zwischen Messungen in Frequenz- und Zeitdomäne sowie weiterhin die Äquivalentschaltkreise.

Merke

- Die zentrale Messgröße in der linearen Rheologie ist der komplexe frequenzabhängige Schermodul $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$.
- Weitere Moduln sind der Elongationsmodul E und der Kompressionsmodul K .
- In der weichen Materie gilt $K \gg G$. Weiche kondensierte Materie ist weitgehend inkompressibel.
- Die Komplianz $\tilde{J}(\omega)$ ist dem Schermodul invers.

4.1.2 Lineare Rheologie in der Zeit-Domäne

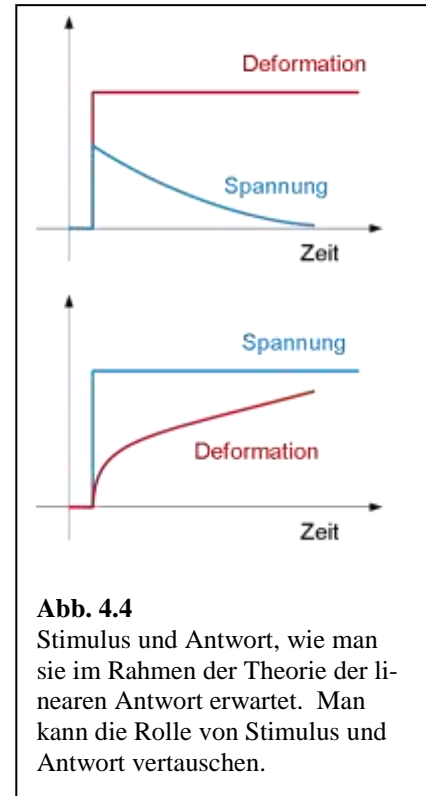
Wir besprechen den Unterschied zwischen Frequenz und Zeitdomäne ausführlich, weil diese Argumente für alle Phänomene greifen, bei denen eine „Antwort“ proportional zu einem „Stimulus“ ist. Stimulus und Antwort sind in der linearen Rheologie der Scherwinkel γ und die Scherspannung σ (oder umgekehrt, falls man nicht den Modul sondern die Komplianz betrachtet). Es könnten aber auch Magnetfeld und Magnetisierung oder Wärme-Einstrahlung und Temperatur-Änderung sein.

Die Theorie der linearen Antwort ist abstrakt, aber es gibt eine übersichtliche Anzahl von Anwendungen in der Physikalischen Chemie. Unter diesen sind

- die dielektrische Spektroskopie
- die lineare Rheologie
- der Diamagnetismus und der Paramagnetismus.

Wenn man den Blick etwas weiter schweifen lässt, unterliegen auch die lineare Elektrizität (Ohm'sche Widerstände, Spulen, Kondensatoren, nicht aber Dioden oder Transistoren), die Wärmeleitung, die Piezoelektrizität und die lineare Mechanik der Theorie der linearen Antwort. Die Liste lässt sich zwanglos erweitern auf alle anderen Fälle, in denen Stimulus und Antwort zueinander proportional sind. Im Rahmen der Physikalischen Chemie impliziert die Theorie der linearen Antwort im Allgemeinen, dass der Stimulus das System um einen kleinen Betrag aus dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt. Präziser ausgedrückt, verschiebt der Stimulus die Lage des Gleichgewichts und das System strebt zu diesem neuen Gleichgewicht.

Bei den Begriffen Stimulus und Antwort gibt es insofern eine Feinheit, als die beiden die Rollen tauschen können. Das erklärt man am besten am Beispiel der Rheologie. Aus experimenteller Sicht ist es in der linearen Rheologie am einfachsten, eine Scherspannung vorzugeben und die Scherdeformation zu messen. In der Diskussionen der physikalischen Vorgänge ist es aber günstiger, so zu tun,



⁹² Es gibt weitere Medien mit mehreren Relaxationen, wobei die langsamere Relaxation bisweilen durch ein „transientes Netzwerk“ hervorgerufen wird. Für die Bildung von transienten Netzwerken gibt es mehrere Mechanismen.

als sei die Deformation vorgegeben und die Spannung die Antwort des Systems. Eine solche Messung lässt sich auch durchaus physikalisch realisieren. Man benötigt lediglich eine elektronische Regelung, welche die Scherspannung stets so nachführt, dass die Deformation gleich dem vorgegebenem Zielwert ist. Im ersteren Fall ist heißt die Antwort-Funktion Schernachgiebigkeit (auch: Scherkomplianz). Die Komplianz hat die Einheit von Deformation durch Spannung (also die Einheit Pa^{-1} , denn die Deformation ist dimensionslos). Im letzteren Fall heißt die Antwortfunktion Modul (*der* Modul, maskulin); die Einheit ist Pascal (meist MPa oder GPa).

Wir bleiben in Bezug auf die Terminologie bei der linearen Rheologie und betrachten γ als den Stimulus und σ als die Antwort. Habe der Stimulus die Zeitabhängigkeit einer Stufenfunktion:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \Theta(t) = \gamma_0 \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases} \quad \text{Glg. 4.1.11}$$

$\Theta(t)$ heißt bisweilen auch Heaviside-Step-Funktion. Die Ableitung der Stufenfunktion ist die Dirac'sche δ -Funktion

$$\dot{\gamma}(t) = \delta(t) = \begin{cases} 0 & t \neq 0 \\ \infty & t = 0 \end{cases} \quad \text{mit} \quad \int \delta(t) dt = 1 \quad \text{Glg. 4.1.12}$$

Im Allgemeinen wird das System nicht instantan antworten. Es wird gelten

$$\sigma(t) = G(t) \gamma_0$$

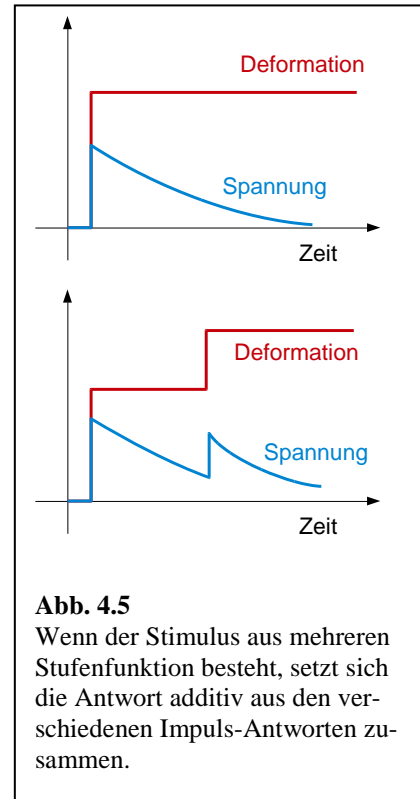
Wegen der Linearität muss die Antwort proportional zu γ_0 sein. Die Proportionalitätskonstante $G(t)$ ist ein Schermodul als Funktion der Zeit (nicht zu verwechseln mit der komplexen Funktion $\tilde{G}(\omega)$). Das Antwort-Verhalten des Systems ist in der Funktion $G(t)$ enthalten.

Wir beschränken uns im Folgenden auf viskoelastische *Flüssigkeiten*, für die die Funktion $G(t)$ nach hinreichend langer Zeit auf null abfällt. Damit weichen wir algebraischen Komplikationen aus. Für viskoelastische Festkörper bleibt auch nach langen Zeiten eine Restspannung erhalten. Wir werden später Integrale behandeln. Für viskoelastische Festkörper muss man dann die Restspannung separat behandeln (was man tun kann, wir aber hier nicht vorführen wollen).

Der Stimulus könnte auch aus einer Sequenz von Stufen bestehen:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \sum \gamma_i \Theta(t - t_i) \\ \dot{\gamma}(t) &= \sum \gamma_i \delta(t - t_i) \end{aligned} \quad \text{Glg. 4.1.14}$$

Wegen der Linearität muss sich die Antwort additiv aus den Antworten auf die Einzelstufen zusammensetzen. Man schreibt



Glg. 4.1.13

Glg. 4.1.15

$$\sigma(t) = \sum G(t-t_i) \gamma_i$$

Wenn die Anregung eine beliebige Funktion ist, geht man zum Integral über:

Glg. 4.1.16

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d}{dt'} \gamma(t') dt'$$

Die rechte Seite in Glg. 4.1.16 ist ein *Faltungintegral* (englisch: „convolution“). Die Funktion $G(t-t')$ ist der sogenannte „Integral-Kern“ (manchmal: „Gedächtniskern“, englisch „memory kernel“, manchmal auch „Impuls-Antwort“, wobei eine δ -Funktion in $\dot{\gamma}$ dann der „Impuls“ ist). Der Formalismus ist konsistent – aber etwas unhandlich. Nicht nur die Mathematik, auch die Experimente in der Zeitdomäne sind etwas diffiziler als die Experimente in der Frequenz-Domäne (Abb. 3.6). Der letzteren wenden wir uns jetzt zu.

Merke

- In der Zeitdomäne sind Stimulus und Antwort (Scherung und Spannung oder umgekehrt) durch ein Faltungintegral verknüpft. Der Integralkern (auch „Gedächtniskern“) beschreibt die dynamischen Eigenschaften des linearen Systems.

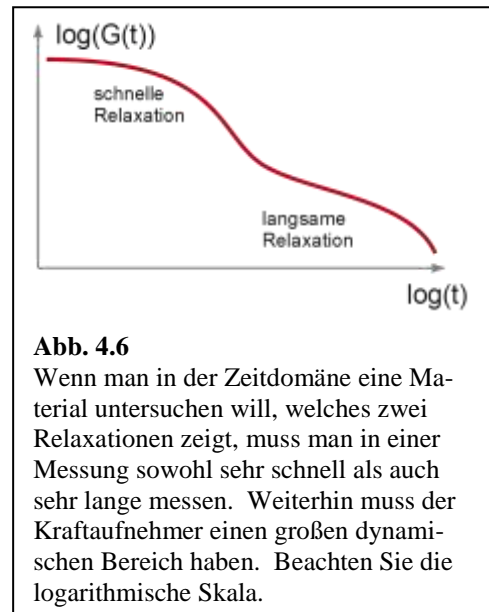


Abb. 4.6

Wenn man in der Zeitdomäne ein Material untersuchen will, welches zwei Relaxationen zeigt, muss man in einer Messung sowohl sehr schnell als auch sehr lange messen. Weiterhin muss der Kraftaufnehmer einen großen dynamischen Bereich haben. Beachten Sie die logarithmische Skala.

4.1.3 Lineare Rheologie in der Frequenz-Domäne

Wenn man in der Frequenz-Domäne arbeitet, ist der Stimulus von der Form

Glg. 4.1.17

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \phi)$$

Es ist günstig zu einer komplexen Formulierung überzugehen. Man schreibt

Glg. 4.1.18

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \operatorname{Re}(\gamma_0 \exp(i(\omega t - \phi))) \\ &= \operatorname{Re}(\gamma_0 \exp(-i\phi) \exp(i\omega t)) \\ &= \operatorname{Re}(\hat{\gamma}_0 \exp(i\omega t)) \end{aligned}$$

$\hat{\gamma}_0$ ist dann eine komplexe Amplitude. (Das Dach bezeichnet im Folgenden komplexe Amplituden.) Oft geht man einen Schritt weiter und fasst die Anregung als komplexe Funktion auf:

Glg. 4.1.19

$$\tilde{\gamma}(t) = \hat{\gamma}_0 \exp(i\omega t)$$

Diese Formulierung erweist sich als günstig für eine kompakte mathematische Behandlung. Man darf aber drei Sachverhalte nicht aus dem Auge verlieren:

- Messbar ist in der Regel nur der Realteil der betreffende Größe. Warum das so ist, wäre einer vertieften Besprechung wert, die aber hier den Rahmen sprengt. (Man muss in die Quantenmechanik eintauchen.)
- Die komplexe Formulierung entfaltet ihre Kraft im Rahmen der Theorie der linearen Antwort. Sobald Nichtlinearitäten vorliegen, kehrt man besser zur Beschreibung mit reellen Zahlen zurück. Auch das sieht man schnell ein. Es ist im Allgemeinen

Glg. 4.1.20

$$\left(\operatorname{Re}(\tilde{z})\right)^2 \neq \operatorname{Re}(\tilde{z}^2)$$

Das Quadrat muss außerhalb des Realteils bleiben! Ein \cos^2 errechnet sich als

Glg. 4.1.21

$$\begin{aligned} \cos^2(\omega t) &= \left(\operatorname{Re}(\exp(i\omega t))\right)^2 = \left(\frac{1}{2}(\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))\right)^2 \\ &= \frac{1}{4}(1 + \exp(2i\omega t) + \exp(-2i\omega t) + 1) = \frac{1}{2}(\cos(2\omega t) + 1) \end{aligned}$$

Diese Gleichungskette kann man nicht wesentlich vereinfachen und die Eleganz der Beschreibung mit komplexen Zahlen ist dahin.

- Man hätte in Glg. 4.1.18 auch $\exp(-i\omega t)$ statt $\exp(i\omega t)$ schreiben können. Dies ist eine Konventionsfrage. Diese Konvention wirkt sich vor allem auf die Vorzeichen der Imaginärteile der Antwortfunktionen aus. Wir haben $\exp(i\omega t)$ gewählt (siehe auch Fußnote 90).

Nachdem diese Einschränkungen formuliert sind, schreiten wir mit der komplexen Formulierung voran. Wir drücken zunächst eine beliebige Form der Anregung über ihre Fourier-Transformierte aus

Glg. 4.1.22

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\gamma}(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

$\hat{\gamma}(\omega)$ ist die Fourier-Transformierte von $\dot{\gamma}(t)$:

Glg. 4.1.23

$$\hat{\gamma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\gamma}(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Die Spannung transformieren wir in der gleichen Weise als

Glg. 4.1.24

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Wir setzen ein:

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(t) \exp(-i\omega t) dt \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \right] \exp(-i\omega t) dt \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^t G(t-t') \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\gamma}(\omega') \exp(i\omega' t') d\omega' \right\} dt' \right] \exp(-i\omega t) dt
\end{aligned}$$

Wir führen die Variable $t'' = t - t'$ ein. Weiterhin schreiben wir $\hat{\gamma} = i\omega\hat{\gamma}$

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} G(t'') \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} i\omega' \hat{\gamma}(\omega') \exp(i\omega'(t-t'')) d\omega' \right\} dt'' \right] \exp(-i\omega t) dt \\
&= \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} i\omega' G(t'') \exp(-i\omega' t'') \hat{\gamma}(\omega') \exp(i\omega' t) \exp(-i\omega t) d\omega' dt'' \\
&= \left[\int_0^{\infty} i\omega' G(t'') \exp(-i\omega' t'') dt'' \right] \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\gamma}(\omega') \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp(i(\omega' - \omega)t) dt \right] d\omega' \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}(\omega') \hat{\gamma}(\omega') \delta(\omega - \omega') d\omega' \\
&= \tilde{G}(\omega) \hat{\gamma}(\omega)
\end{aligned}$$

In Zeile 4 wurde der Schermodul als Funktion der Frequenz $\tilde{G}(\omega)$ eingeführt. Die Rechnung ist etwas länglich, aber das Endergebnis ist erfrischend einfach: *Aus dem Faltungsintegral wird nach der Fourier-Transformation ein normales Produkt.* Das ist – in allgemeinerer Form – der Inhalt des Faltungssatzes. Auch wegen des Faltungssatzes ist die Fourier-Transformation in den Naturwissenschaften so populär. Der komplexe Schermodul als Funktion der Frequenz ist gegeben durch⁹³

$$\tilde{G}(\omega) = \int_0^{\infty} i\omega G(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Zur Erinnerung: Wir hatten uns am Anfang des Kapitels auf viskoelastische Flüssigkeiten beschränkt, für welche die Funktion $G(t)$ nach langer Zeit auf die null abfällt. Andernfalls müssten wir uns über die Konvergenz des Integrals über dt'' in Glg. 4.1.26 Gedanken machen.

$\tilde{G}(\omega)$ ist komplex und hängt weiterhin von der Frequenz ω ab. Real- und Imaginärteil werden meistens mit einem ' und '' (sprich: „Strich“ und „Zwei-Strich“, englisch „prime“ und „double prime“) gekennzeichnet. Achtung: *Man verwechsle nicht den Strich (') mit einer Ableitung.*

⁹³ Wenn die Spannung nach langer Zeit nicht auf null abfällt, sondern auf den Wert G_{∞} , gilt stattdessen

$$\tilde{G}(\omega) = G_{\infty} + \int_0^{\infty} i\omega(G(t) - G_{\infty}) \exp(-i\omega t) dt$$

Wir hatten weiter oben erst die Funktion $G(t - t')$ besprochen, dann die Funktion $J(t - t')$ besprochen und festgestellt, dass es eine Relation zwischen beiden geben müsse. Die entsprechende Relation ist in der Frequenz-Domäne ganz einfach. Es gilt

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{1}{\tilde{G}(\omega)}$$

Glg. 4.1.28

Es gilt weiterhin

$$\tilde{G}(\omega) = i\omega\tilde{\eta}(\omega)$$

Glg. 4.1.29

Wie Glg. 4.1.26 zeigt, gibt es eine direkte Beziehung zwischen $G(t)$ und $\tilde{G}(\omega)$. So muss es ja auch sein. Man mag sich wundern, dass diese Beziehung zwischen einer reellen Funktion $G(\tau)$ einerseits und einer komplexen Funktion $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ andererseits besteht. $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ sind schließlich zwei Funktionen. In der Tat gibt es eine Beziehung zwischen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$. Diese wird durch die Kramers-Kronig-Relationen hergestellt:

$$G'(\omega) - G_{\tau=\infty} = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$G''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G'(\omega') - G_{\tau=\infty}}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Glg. 4.1.30

Das \mathcal{P} steht für den „Hauptwert“ des Integrals im Cauchy'schen Sinn.⁹⁴ Eine Randbemerkung. Im Zuge der Herleitung an Kramers-Kronig-Relationen wird die Kausalität benutzt. Die Kausalität bedingt, dass

$$G(t) = 0 \quad \text{für } t < 0$$

Glg. 4.1.31

Dieser Sachverhalt geht in die Algebra ein.

Die quantitative Anwendung der Kramers-Kronig-Relationen findet selten statt, weil man das volle Spektrum des jeweils anderen Moduls kennen müsste. Das ist selten der Fall. Die Kramers-Kronig-Relationen ziehen aber zwei wichtige Regeln nach sich:

- Wenn $G'(\omega)$ stark frequenzabhängig ist (wenn die viskoelastische Dispersion stark ist), ist auch der Betrag von $G''(\omega)$ substantiell. Viskoelastische Dispersion und Relaxationen bedingen sich gegenseitig. Diesen Sachverhalt kennt man auch aus der Optik. Wenn ein Prisma die Strahlung sehr effizient in die verschiedenen Farben zerlegt (wenn der Brechungsindex stark frequenzabhängig ist), sind Absorptionen nicht weit. Hochbrechende Prismen haben bisweilen einen leichten Gelb-Schimmer, weil sie im nahen UV (und auch schon im tiefen Blau) absorbieren.

⁹⁴ Die Integration enthält insofern ein kleines Problem, als der Integrand eine Unendlichkeits-Stelle hat. Der Integrand geht aber rechts und links dieser Singularität nach $+\infty$ bzw. $-\infty$ und man kann diese beiden Unendlichkeiten voneinander abziehen und so zu einem endlichen Ergebnis für das Integral gelangen.







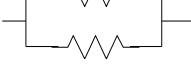
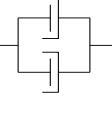
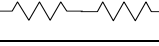

- Da $G''(\omega)$ stets positiv ist, muss $G'(\omega)$ eine in ω monoton wachsende Funktion sein.⁹⁵

Beide Sachverhalte kann man sich auch intuitiv klarmachen. Je schneller ein Material angeregt wird, desto weniger Zeit hat es zu fließen und desto eher wird es sich elastisch (statt viskos) verhalten.

Merke

- In der Frequenzdomäne wird aus der Faltung ein Produkt. Das ist der zentrale Vorteil der Frequenzdomäne.
- In der Frequenzdomäne ist der Schermodul eine komplexe Funktion der Frequenz.

4.1.4 Ersatzschaltbilder

Tabelle 4.1 Die Elektromechanische Analogie			
Elektrisch		Mechanisch	
$Z_{el} = \text{Spannung} / \text{Strom}$		$Z_m = \text{Kraft} / \text{Geschwindigkeit}$	
Ohm'scher Widerstand 	$\tilde{Z}_{el} = R$	Stoßdämpfer (Dashpot) 	$\tilde{Z}_m = \xi$
Kondensator 	$\tilde{Z}_{el} = \frac{1}{i\omega C}$	Hooke'sche Feder ¹⁾ 	$\tilde{Z}_m = \frac{\kappa}{i\omega}$
Induktanz 	$\tilde{Z} = i\omega L$	Masse 	$\tilde{Z}_m = i\omega M$
Zwei Elemente ²⁾ parallel 	$\frac{1}{\tilde{Z}_{el,tot}} = \frac{1}{\tilde{Z}_{el,A}} + \frac{1}{\tilde{Z}_{el,B}}$		$\tilde{Z}_{m,tot} = \tilde{Z}_{m,A} + \tilde{Z}_{m,B}$
Zwei Elemente in Reihe ²⁾ 	$\tilde{Z}_{el,tot} = \tilde{Z}_{el,A} + \tilde{Z}_{el,B}$		$\frac{1}{\tilde{Z}_{m,tot}} = \frac{1}{\tilde{Z}_{m,A}} + \frac{1}{\tilde{Z}_{m,B}}$
¹⁾ Unglücklicherweise wird die Feder genauso dargestellt wie der Ohm'sche Widerstand. Der Kontext macht meist klar, was gemeint ist.. ²⁾ Die „Elemente“ sind hier Widerstände und Stoßdämpfer. Die Kirchhoff'schen Regeln (elektrisch oder mechanisch) gelten auch für alle anderen Elemente.			

Mit dem Übergang zur Frequenz-Domäne wurde eine wesentliche Vereinfachung der Algebra erreicht insofern, als sich die Spannung für jede Frequenz einfach durch Multiplikation von Scherung

⁹⁵ Diese Bedingung kann man mit *Metamaterialien* aufweichen. In der Behandlung oben war immer von Relaxationen, nie von Resonanzen die Rede. Die Inertialkräfte sind für normale Moleküle (auch Polymere oder kolloidale Partikel) so klein, dass alle Resonanzen stark überdämpft sind. Man kann aber Materialien herstellen, die filigran strukturiert sind in der Weise, dass sich auch bei den in der Rheologie und der Akustik relevanten Frequenzen innere Schwingungen einstellen. Dann kann alles Mögliche passieren. Insbesondere kann $G'(\omega)$ negativ werden. (Für die optischen Analoga gibt es negative Brechungsindizes.)

und Modul ergibt (keine Faltung). Der Preis: Für viskoelastische Medien ist der Schermodul komplex und frequenzabhängig.

Wenn man sich eine weitere Vereinfachung wünscht, kann man – so wie in der Elektrizitätslehre auch – die diagrammatische Beschreibung der Verhältnisse verwenden. Man kann ausgehend von diesen Ersatzschaltbildern die Funktion $\tilde{G}(\omega)$ errechnen. Man sich aber auch ganz ohne Mathematik anhand der Ersatzschaltbilder das Verhalten des Materials klar machen.

Wir erinnern kurz an die Elektrizitätslehre. Die Vorgänge auf eine Platine modelliert man mit einem Schaltbild. Der Zusatz „Ersatz-“ ist her nicht nötig, denn den diskreten Elementen im Schaltbild entsprechen diskrete Elemente auf der Platine. Der Zusatz „Ersatz-“ wird nötig für den vereinfachten Randles Schaltkreis, welcher das elektrische Verhalten einer Elektrode wiedergibt (Abb. 3.8). Die „Doppelschicht-Kapazität“ hat keine Entsprechung in Form eines echten Kondensators. Die Doppelschicht verhält sich aber – von außen betrachtet – in etwa wie ein Kondensator. Die Verteilung von Strömen und elektrischen Feldern vor einer Elektrode müsste man eigentlich mit einem Kontinuums-Modell beschreiben. Als Approximation hilft aber auch ein Modell mit diskreten Elementen (ein „lumped element circuit“) weiter.

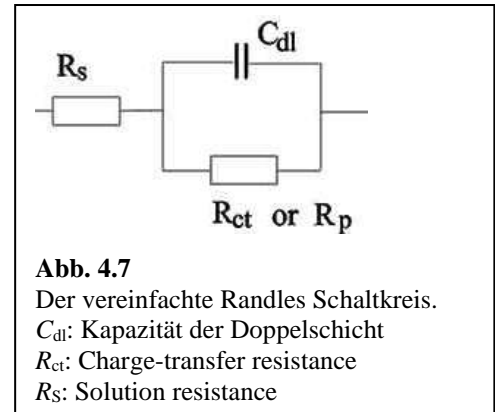


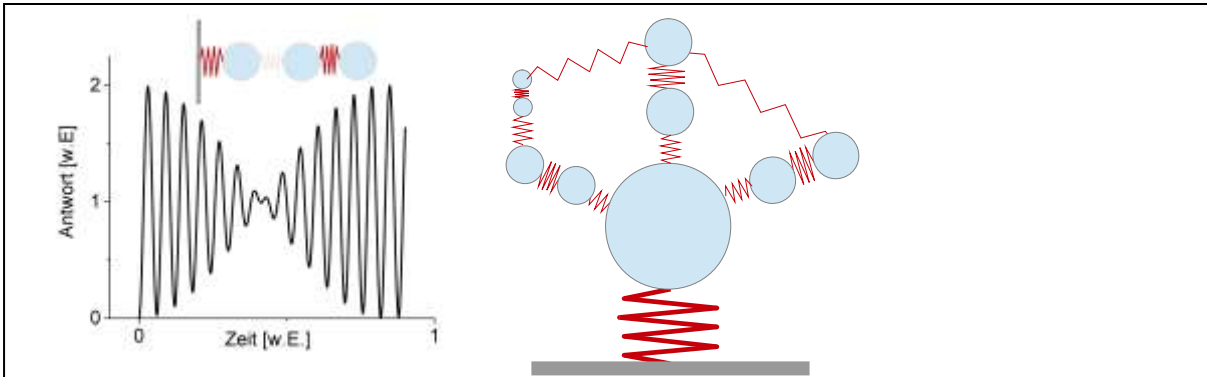
Abb. 4.7
Der vereinfachte Randles Schaltkreis.
 C_{dl} : Kapazität der Doppelschicht
 R_{ct} : Charge-transfer resistance
 R_s : Solution resistance

Mit einem Ersatzschaltbild errechnet man oft den Quotienten von Spannung und Strom an den beiden Ausgängen. Dabei kommen die Kirchhoff'schen Regeln zur Anwendung (Zeilen 6 und 7 in Tabelle 4.1). Dieser Quotient ist die Elektrische Impedanz. Für mechanische Ersatzschaltbilder wird aus der elektrischen Impedanz die mechanische Impedanz (Kraft/Geschwindigkeit). Formeln sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Zwei Komplikationen:

- Selbst wenn man die approximative Natur der Ersatzschaltbilder hinnimmt, muss man bei der Anwendung auf die realen-dreidimensionalen, kontinuierlichen Konfiguration die Geometrie berücksichtigen. C_{dl} in Abb. 3.8 hat die Einheit Farad/m². Man muss mit der Elektrodenfläche multiplizieren, um die Kapazität dieser betreffenden Elektrode zu errechnen. Für die Mechanik und die Rheologie wird das Problem augenfällig, wenn man die Einheiten betrachtet (Feder: N/m, Schermodul: N/m²). Für einen quaderförmigen Testkörper sind die Quotienten $F/\Delta x$ (Federkonstante) und σ/γ (Schermodul) über den Faktor A/L verbunden (A die Fläche, L die Dicke). Für allgemeinere Geometrien ist es natürlich komplizierter, aber es wird immer einen Geometrie-Faktor geben. Jedoch: Dieser Geometrie-Faktor nimmt keinen Einfluss auf die Frequenzabhängigkeit und er nimmt keinen Einfluss auf die relative Größe von Real- und Imaginärteil.
- Die Kirchhoff-Regeln vertauschen beim Übergang von Elektrizitätstheorie zur Mechanik die Rollen. Wenn man zwei Federn parallel betreibt, ist die Auslenkung (oder auch deren Ableitung, das Analogon zum Strom) an beiden Federn die gleiche. Die Kräfte (das Analogon zu den Spannungen) sind additiv. Der Widerständen ist die Spannung an beiden Elementen gleich und der Strom ist additiv.

Wesentliche Elemente der elektro-mechanischen Analogie sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auf die Mechanismen, die den Stoßdämpfer erklären, geht Kasten 3.1 ein.



Kasten 4.1: Zur mikroskopischen Ursache der Dissipation (vom Dashpot modelliert)

Man muss sich davor hüten, die Ersatzschaltbilder als Darstellung der mikroskopischen Dynamik miss zu verstehen. Federkonstanten kennt man auch aus der Welt der Moleküle. Man schreibt die Wechselwirkungspotentiale als $V \approx \frac{1}{2} \kappa \Delta x^2$ mit Δx der Abweichung von der Ruhelage. Aber erstens müsste es dann viele verschiedene Federkonstanten geben, denn auf atomarer Ebene gibt es viele verschiedene Wechselwirkungspotentiale. Weiterhin gibt es auf atomarer Ebene keine Stoßdämpfer. Den Stoßdämpfer kann man nur auf mesoskopischer Ebene verstehen.

Betrachte die zwei gekoppelten Resonatoren aus der Abbildung oben links. Die Kopplung ist elastisch, sie wird durch eine schwache Feder herbeigeführt. Wenn zum Zeitpunkt $t=0$ der linke Resonator schwingt, der rechte aber nicht, dann wird die schwache Feder Energie von links nach rechts übertragen. Das wäre aber keine Dämpfung im engeren Sinn, weil diese Energie später wieder zurückkehrt. Genauso ist es – grundsätzlich – auch für das Bild oben rechts. Die benachbarten Oszillatoren (Plural) entziehen dem Test-Resonator Energie. Auch für diese Situation kehrt die ursprüngliche Energie-Verteilung irgendwann wieder ein. Die „Wiederkehrzeit“ übersteigt aber alles, über das man nachdenken möchte. Die Energie des Test-Resonators wird dauerhaft in ungeordnete Bewegung der Nachbarn überführt (in Wärme überführt). Dass dieser Vorgang einem exponentiellen Zeitgesetz unterliegt, ist nicht trivial. Der Stoßdämpfer repräsentiert diese exponentiell ablaufende Dämpfung.

Das Fazit dieser Argumente ist: *Eine Dämpfung ist das Resultat einer Kopplung des zentralen Elements an eine Umgebung.* Wenn man nicht bereit ist, die Wiederkehrzeit abzuwarten, verletzt diese Kopplung die Zeitumkehr-Invarianz.

Eine Randbemerkung: Wir haben hier nur lineare Schwinger betrachtet. Für eine genauere Betrachtung müsste man kleine Nichtlinearitäten (die zu chaotischem Verhalten führen) in die Betrachtung mit einbeziehen.

In der Rheologie spielen normalerweise Inertialkräfte keine Rolle. Das Element „Massenpunkt“ kommt nicht vor. Es verbleiben die beiden Elemente „Feder“ und „Stoßdämpfer“.

Für die Feder gilt:

$$\hat{F}(\omega) = \kappa' \hat{x}(\omega)$$

Glg. 4.1.32

κ' ist eine rein reelle Federkonstante. Für die komplexe Erweiterung der Federkonstante würde man schreiben $\tilde{\kappa} = \kappa' + i\kappa''$.

Für den Stoßdämpfer ist die Kraft proportional zur Geschwindigkeit (statt der Auslenkung). Der Koeffizient ξ führt den Namen „Reibungskoeffizient“.⁹⁶ Ein Beispiel für ein solches Element ist die Kugel in einer viskosen Flüssigkeit. Gemäß dem Stokes-Gesetz ist der Reibungskoeffizient für dieses

⁹⁶ Dieser Reibungskoeffizient ist nicht zu verwechseln mit dem Reibungskoeffizienten im Sinne Tribologie (der Reibung von Festkörpern auf Festkörpern). Der letztere ist der Quotient aus Tangentialkraft und Normalkraft.

Element $\xi = 6\pi\eta r$ mit η der Viskosität und r dem (hydrodynamischen) Radius. Für die Kraft ergibt sich

Glg. 4.1.33

$$\hat{F}(\omega) = \xi \hat{v}(\omega) = \xi i\omega \hat{x}(\omega) = \kappa'' \hat{x}(\omega) \quad \text{mit} \quad \kappa'' = i\omega\xi$$

Wenn man die Kraft auf eine oszillatorische Auslenkung bezieht, muss man ansetzen $\hat{v}(\omega) = i\omega\hat{x}(\omega)$. Die Differentiation erzeugt einen Faktor $i\omega$. Es ist also $\kappa' = 0$. κ'' ist ungleich null und proportional zu ω . Die Ergebnisse von Glg. 4.1.32 und Glg. 4.1.33 sind in Abb. 3.8 oben dargestellt.

Achtung: Wir rechnen mit einer effektiven Gesamt-Federkonstante weiter, nicht mit einer Gesamt-Impedanz. Für uns ist $\tilde{\kappa}_{\text{tot}} = i\omega\tilde{Z}_{\text{tot}}$.

Das einfachste Modell für eine viskoelastische Flüssigkeit ist das Maxwell-Modell. Es handelt sich um eine Verkettung eines Stoßdämpfers mit einer Feder. (Die beiden Elemente sind in Serie geschaltet. Wenn man sie parallel schalten würde, erhielte man das „Voigt-Element“. Wir behandeln nur das Maxwell-Element.) Um κ' und κ'' für das Maxwell Element zu errechnen, müssen wir die *mechanischen* Kirchhoff-Regeln auf den Äquivalentschaltkreis anwenden. Achtung: In der Mechanik sind die Impedanzen invers-additiv, wenn die Elemente in Serie geschaltet sind. (In der Elektrizitätslehre ist es umgekehrt). Es gilt also

Glg. 4.1.34

$$\tilde{\kappa}_{\text{tot}} = \frac{\hat{F}(\omega)}{\hat{x}(\omega)} = \left(\frac{1}{\kappa} + \frac{1}{i\omega\xi} \right)^{-1}$$

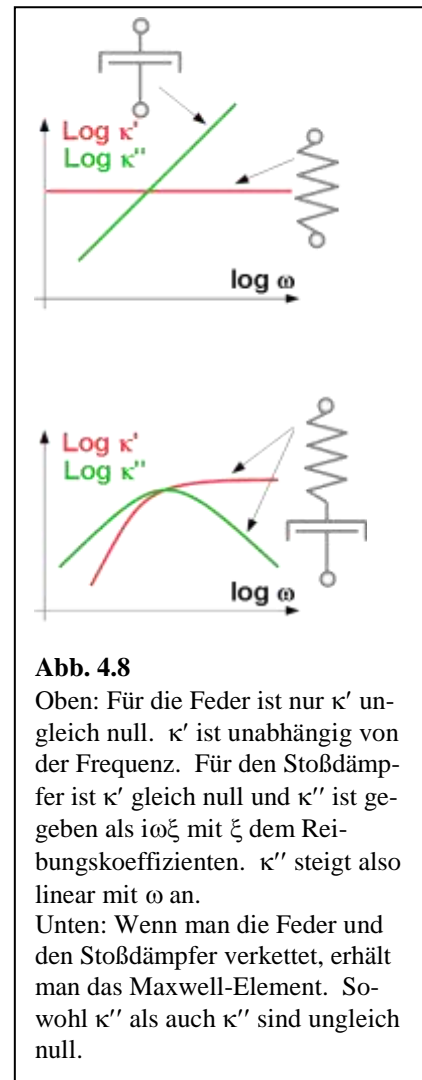
Mit κ ist hier die (reelle) Federkonstante der Hooke'schen Feder gemeint. Für diese Federkonstante könnte man sich im Rahmen der Gummi-Elastizität mit wenig Aufwand zu erwartende Werte errechnen.⁹⁷ Mit ξ ist der Reibungskoeffizient des betreffenden Segments gemeint. Man erwartet Werte in der Größenordnung von $6\pi\eta r$ mit r der Molekülgröße.

An dieser Stelle führen wir die Relaxationszeit τ ein. τ ist gegeben als

Glg. 4.1.35

$$\tau = \frac{\xi}{\kappa}$$

Die Bedeutung dieser Relaxationszeit erfasst man leichtesten, wenn man zur Zeitdomäne zurückkehrt (Abb. 3.9). Betrachte ein Maxwell-Element, welches um einen bestimmten Betrag x aus



⁹⁷ Man erwartet $\kappa \approx 3k_B T / (Nb^2)$ mit N der Anzahl der Kettensegmente und b der statistischen Segmentlänge.

einer Gleichgewichtslage ausgelenkt wurde. Es wirkt eine elastische Kraft $F_{el} = \kappa x$. Wenn sich das Element verformt, wirkt weiterhin die Reibungskraft $F_{diss} = -\xi dx/dt$. Die Summe der Kräfte ist null

$$\kappa x = -\xi \frac{dx}{dt}$$

Glg. 4.1.36

Diese Differentialgleichung wird gelöst durch

$$x(t) = x_0 \exp\left(-\frac{\kappa}{\xi} t\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{\xi}{\kappa}$$

Glg. 4.1.37

Das sieht am schnellsten ein, indem man die Probe macht. (Trennung der Variablen hätte auch zum Ziel geführt.) Mit der Relaxationszeit wird die komplexe Federkonstante zu⁹⁸

$$\tilde{\kappa}_{tot} = \left(\frac{1}{\kappa} + \frac{1}{i\omega\xi}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{\kappa} + \frac{1}{i\kappa\omega\tau}\right)^{-1} = \kappa \left(1 + \frac{1}{i\omega\tau}\right)^{-1} = \kappa \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau}$$

Glg. 4.1.38

Wir führen einen Geometrie-Faktor „A“ ein und benennen $A\kappa$ um in G_∞ :

$$\tilde{G}(\omega) = A\kappa \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} = G_\infty \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau}$$

Glg. 4.1.39

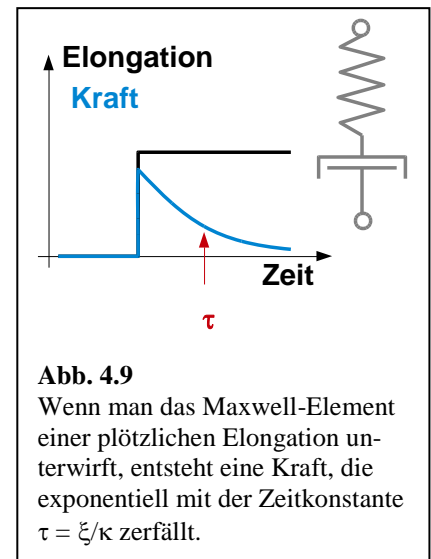
Wir müssen nun noch den Realteil vom Imaginärteil trennen. Dazu erweitert man mit dem komplex-konjugierten des Nenners:

$$\begin{aligned} G(\omega) &= G_\infty \frac{i\omega\tau(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} = G_\infty \frac{i\omega\tau(1 - i\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \\ &= G_\infty \left(\frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \end{aligned}$$

Glg. 4.1.40

Diese Funktion ist in Abb. 3.8 unten dargestellt. Zeigen Sie als Übungsaufgabe, dass

- $G' \propto \omega^2$ im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$
- $G' \propto \omega^0$ im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$ ($\kappa' = const$ im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$)
- $G'' \propto \omega$ im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$
- $G'' \propto \omega^{-1}$ im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$
- G'' ist maximal bei $\omega = 1/\tau$.
- $G'' = G'$ bei $\omega = 1/\tau$.



⁹⁸ Wenn man κ durch $G(t=0)$ ersetzt und G_∞ zu null setzt, folgt eine ähnliche Formel aus Glg. 4.1.27.

Relaxationen zeigen sich also als breite Maxima im Imaginärteil der Antwort-Funktion⁹⁹ und als Stufen im Realteil der Antwort-Funktion.

Dies führt uns zu der Frage, warum das rheologische Spektrum einer Schmelze eines langkettigen linearen Polymers zwei solcher Maxima in G'' aufweist. Die Antwort muss sein: *Es gibt zwei separate Relaxationen. Dies sind in diesem Fall die Entschlaufung und die Segment-Relaxation* (Abb. 3.10).¹⁰⁰ Die Entschlaufung (englisch: „disentanglement“) ist der langsamere Prozess. Lange Polymerketten bilden ein transientes Verhakungs-Netzwerk aus. Dieses Netzwerk kann eine Spannung transportieren, aber in dem Maße, in dem die Diffusion die Verschlaufungen löst, relaxiert auch die Spannung. Die Federkonstante ist in diesem Fall gegeben durch die Entropie-Elastizität der Ketten zwischen den Verschlaufungen.⁹⁷ Für die Zeitkonstante der Entschlaufung (englisch: „disentanglement time“) folgt aus der sogenannten Reptationstheorie die Relation $t_{dis} \propto N^3 \xi / (k_B T)$ mit N der Kettenlänge und ξ dem Monomer-Reibungskoeffizienten (ungefähr $6\pi\eta r$ mit r der Größe des Segments.) Aus dem Faktor N^3 folgt, dass die Viskosität von Polymerschmelzen mit der 3. Potenz der Kettenlänge steigt.¹⁰¹ Folgend Glg. 4.1.35 ist die Niederfrequenz-Viskosität gegeben als τG_∞ mit G_∞ dem Modul im Hochfrequenz-Grenzfall,¹⁰² letzterer proportional zu κ . Die Viskosität skaliert also wie τ .

Die Segment-Relaxation (Abb. 3.10 unten) ist völlig unabhängig von der Kettentopologie. Sie tritt auch in einfachen Flüssigkeiten auf. Damit eine Scherspannung relaxieren kann, müssen die einzelnen Moleküle (im Falle der Polymere: die einzelnen Segmente) aneinander vorbeigleiten. Dieses Vorbeigleiten ist thermisch aktiviert. Die Rate folgt der Arrhenius-Gleichung, will sagen, sie ist proportional zu $\exp(-E_a/(k_B T))$. Deshalb ist auch die Viskosität von einfachen Flüssigkeiten in etwa proportional zu $\exp(E_a/(k_B T))$.

Wir haben in Abschnitt 2.8 Objekte besprochen, die – in einem bestimmten Größenbereich – keinerlei charakteristische Skala aufweisen. Der Struktur-Faktor dieser Objekte $S(q)$ ist über einen gewissen Bereich von Streuvektoren $|q|$ ein Potenzgesetz. Es gibt auch Objekte, deren Dynamik keinerlei charakteristische Zeitskala aufweist. Das bekannteste Beispiele sind Polymerketten, die in der Weise schwach vernetzt sind, dass sie sich gerade eben an der Grenze zwischen Sol und Gel befinden. Man spricht von der Perkolationschwelle. Für solche Systeme sind $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ einem bestimmten ω -Bereich Potenzgesetze (mit demselben Exponenten). Es gilt dann $G'(\omega) \propto \omega^\alpha$ und $G''(\omega) \propto \omega^\alpha$.

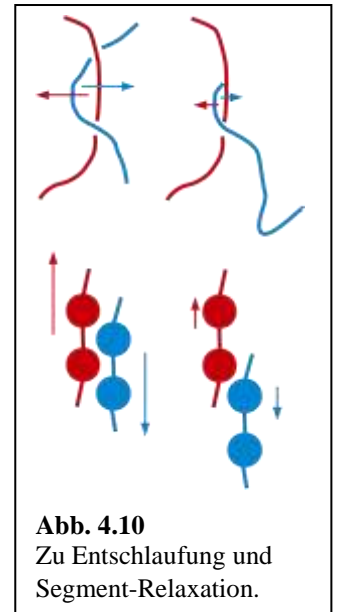


Abb. 4.10
Zu Entschlaufung und Segment-Relaxation.

⁹⁹ Beachten Sie die logarithmische x-Achse. Man spricht von „breiten Maxima“, nicht etwa von „Absorptionslinien“. Weit- aus schmalere „Absorptionslinien“ ergeben sich für Resonanzen, nicht für Relaxationen.

¹⁰⁰ Es mag grundsätzlich durchaus noch weitere Relaxationsmechanismen geben. Typisch sind transiente Netzwerke (gebildet z.B. durch H-Brücken oder ionische Bindungen). „Silly putty“ ist ein Material, welches auf der Zeitskala von vielen Sekunden relaxiert. Wenn man eine Kugel aus silly putty auf einen Tisch auftreffen lässt, springt sie zurück wie ein Gummiball (elastisches Verhalten). Wenn man sie hinlegt, bildet sie im Laufe von einigen Minuten einen Pfannkuchen (viskoses Verhalten). Bei silly putty wird die langsame Relaxation durch ein transientes Netzwerk aus H-Brücken erzeugt, nicht durch Verschlaufungen. Solche „anderen“ Relaxationen führen ebenfalls zu einem Maximum in G'' .

Langsame Relaxationen sind für selbstheilende Lacke interessant. Ein Kratzer kann sich – getrieben von der Oberflächenenergie – über lange Zeiträume hinweg schließen, wenn das Material entsprechende Relaxationen zulässt. Auf kurzen Zeitskalen ist der betreffende Lack fest.

¹⁰¹ Eine genauere Betrachtung führt – in Übereinstimmung mit dem Experiment – zu einem Exponenten von 3.4 statt von 3.

¹⁰² Wir haben im Zusammenhang der Gläser (Abschnitt 2.5) die Relaxationszeit abgeschätzt als den Quotienten von Viskosität und Hochfrequenz-Schermodul. Dieses Argument wird hier begründet.

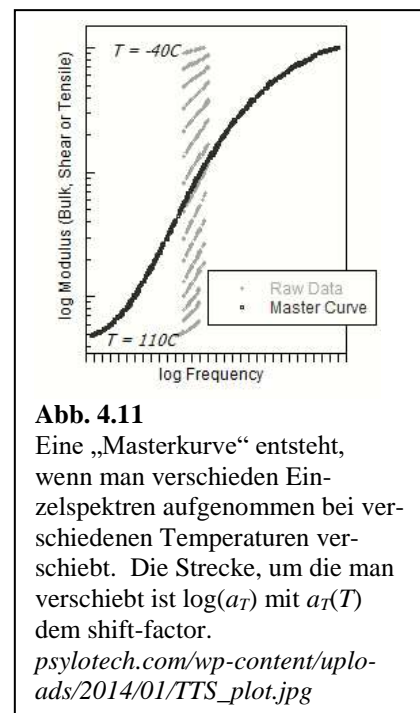
Merke

- Die zentralen elementaren Elemente der rheologischen Äquivalentschaltkreise sind die Feder ($F = \kappa x$) und der Stoßdämpfer ($F = \xi v$). Punktmassen spielen wegen der kleinen Inertialkräfte keine Rolle.
- Die Elemente werden verknüpft, wie in der Elektrizitätslehre auch. Allerdings vertauschen bei der Anwendung der Kirchhoff'schen Regeln parallele und serielle Anordnung die Rollen.
- Der Stoßdämpfer verletzt die Zeitumkehr-Invarianz. Dissipation ist Ausdruck der Ankoppelung an ein Wärmebad.
- Die viskoelastische Flüssigkeit wird durch das *Maxwell-Modell* beschrieben. Das Maxwell-Modell führt zu einem breiten Maximum in $G''(\omega)$ bei der inversen Relaxationszeit. Bei kleinen Frequenzen ist das Medium weitgehend viskos, bei großen ist es weitgehend elastisch.
- Schmelzen aus langkettigen linearen Polymerketten weisen zwei solcher Relaxationen auf. Es handelt sich um die Entschlafung und die Segment-Relaxation. Die Segment-Relaxation tritt bei allen Flüssigkeiten auf. Die Entschlafung ist ein Charakteristikum der Polymere.

4.1.5 Zeit-Temperatur-Superposition

Wir kommen nun zu dem Umstand, dass die x-Achse in Abb. 3.3 einen Faktor a_T enthält, den sogenannten „shift-factor“. Abb. 3.3 zeigt eine sogenannte „Masterkurve“. Die x-Achse überstreicht viele Dekaden. Rheometer sind in der einen oder anderen Weise makroskopische Testgeräte, deren Maximal-Frequenzen durch die akustischen Resonanzen des betreffenden Aufbaus begrenzt werden. Typische Maximal-Frequenzen liegen bei etwa 50 Hz. Die Minimal-Frequenz hängt erstens von der Geduld des Experimentators ab. Zweitens gibt es immer langsame Drifts in den Aktuatoren und Kraft-Aufnehmern, die bei langsamen Messungen stören. Man misst selten bei Frequenzen unterhalb von 0.1 Hz. Deshalb kann man experimentell nur einen Frequenz-Bereich von etwa 2 bis 3 Dekaden überstreichen. Die rheologischen Spektren erstrecken sich aber über 10 und mehr Dekaden. Offensichtlich sind die Spektren nicht in genau dieser Form mit einem einzigen Instrument aufgenommen worden.

Für die „thermo-rheologisch einfachen“ Flüssigkeiten kann man sich an dieser Stelle mit einem Trick helfen. Wenn das Instrument nicht zur Probe kommen kann, dann muss eben die Probe zum Instrument kommen. Bei den thermo-rheologisch einfachen Flüssigkeiten verschiebt sich das rheologische Spektrum zu kleineren Frequenzen, wenn man sie abkühlt. Anstatt also schnell zu messen, misst man einer gekühlten Probe. Man führt wie in Abb. 3.10 eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch und verschiebt danach die Spektren entlang der $\log \omega$ -Achse solange, bis sie überlappen. Der Verschiebeweg ist $\log a_T$. Der shift-factor a_T ist Temperatur-abhängig. Für viele Polymere gilt die sogenannte WLF-Gleichung:



$$\log a_T \approx \frac{c_1 (T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}}$$

T_{ref} ist eine Referenz-Temperatur. c_1 und c_2 sind Konstanten. Es läuft also auf dasselbe heraus, ob man eine Messung schneller durchführt, oder ob man die Probe abkühlt. Dies ist der Inhalt des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips (englisch: time-temperature-superposition, TTS). Wenn man nicht viel Zeit hat, führt man rheologische Messungen bei einer einzigen Frequenz durch, variiert die Temperatur, und stellt G' und G'' als Funktion der Temperatur dar. Aufgrund der TTS sehen diese „Spektren“ der Abb. 3.3 ähnlich (wobei man die x-Achse spiegeln muss, weil die hohen Moduln bei tiefen Temperaturen auftreten).

TTS kann nicht immer anwendbar sein. TTS gilt nur für die „thermo-rheologisch einfachen“ Materialien. TTS gilt, wenn alle Relaxationszeiten einen gemeinsamen Vorfaktor haben, in dem die Temperatur-Abhängigkeit enthalten ist. Falls das gilt, verschiebt eine Temperatur-Änderung das Spektrum auf der $\log-\omega$ -Achse, ohne dass sich die Gestalt der Kurve ändern würde. Polymere Glasbildner sind in der Regel thermo-rheologisch einfach. TTS bricht unter anderem dann zusammen, wenn eine Abkühlung die Struktur der Probe verändert. Das ist bei der Kristallisation der Fall. Bei semikristallinen Polymeren gilt TTS nur oberhalb des Schmelzpunkts. TTS ist auch bei heterogenen Materialien (Polymer Blends, kolloidale Dispersionen) fraglich.

Auch wenn man die Physik der polymeren Glasbildner genauer betrachtet, findet man, dass Abweichungen von der TTS zu erwarten sind. Dem wird manchmal durch eine Verfeinerung des Master-Prozesses Rechnung getragen. Manchmal teilt man z.B. die Funktionen $\tilde{G}(T)$ durch T , bevor man sie verschiebt. Einzelheiten finden sich in der Referenz aus Fußnote 103.

Rheologische Spektren ohne einen Master-Prozess aufzunehmen, ist ein alter, übergreifender Wunsch der Polymerphysiker. Dazu müsste man Messungen bei hohen Frequenzen einfacher und genauer durchführen können, als das derzeit möglich ist.¹⁰⁴ Dies würde akustische Techniken involvieren. Grundsätzlich ist das denkbar, aber man kämpft mit instrumentellen Komplikationen.

Merke

- Für thermo-rheologisch einfache Flüssigkeiten kann man die Probe kühlen, anstatt die Frequenz zu erhöhen.
- Wenn TTS greift, kann man aus vielen Spektren in einem schmalen Frequenzbereich eine Masterkurve auf einem großen Frequenzbereich konstruieren. Der shift-factor a_T hängt von der Temperatur ab.
- Bisweilen misst man auch bei einer festen Frequenz, variiert die Temperatur, und bezeichnet das Ergebnis als ein rheologisches Spektrum.
- Thermo-rheologische Einfachheit liegt nicht vor, wenn es Temperatur-induzierte strukturelle Umwandlungen (z.B. Schmelzen oder Kristallisation) gibt. Sie liegt auch bei heterogenen Medien (Polymer Blends, kolloidale Dispersionen) oft nicht vor.

¹⁰³ Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley: 1980.

¹⁰⁴ Die dielektrische Spektroskopie (Abschnitt 4.2) kommt ohne einen solchen Master-Prozess aus, weil elektrische Messungen über einen größeren Frequenzbereich möglich sind.

4.1.6 Nichtlineare Rheologie

Wir hatten uns oben auf die lineare Rheologie, also Rheologie bei hinreichend kleinen Scherspannungen beschränkt. Natürlich kann man die Spannungen soweit erhöhen, dass die Scherspannung nicht mehr proportional zur Scherrate ist.

Es gibt auch eine „nichtlineare dielektrische Spektroskopie“ und es gibt die „nichtlineare Optik“. In der nichtlinearen dielektrische Spektroskopie wählt man die elektrischen Felder so hoch, dass die Polarisation in die Sättigung geht. (Dies kennt man auch gut vom Magnetismus.)

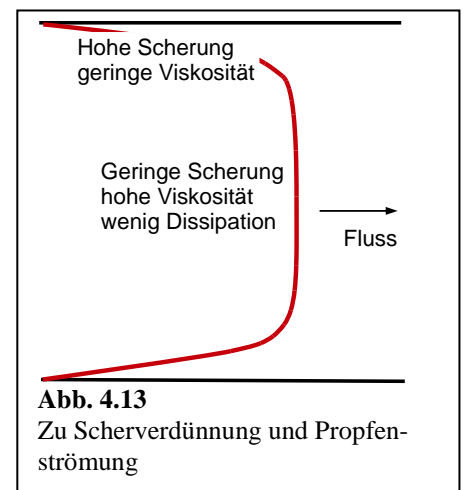
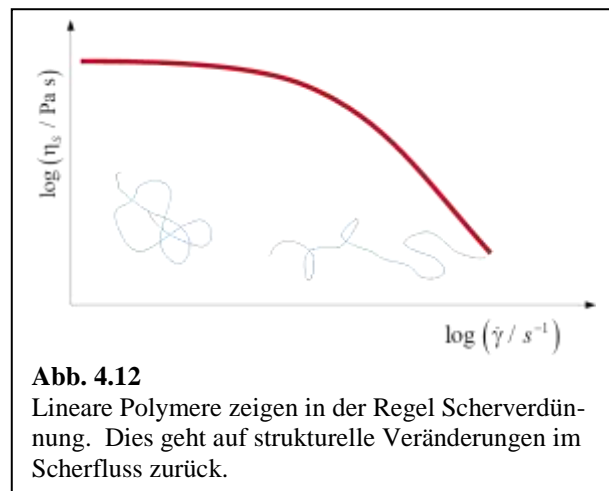
In der nichtlinearen Optik sind die nichtlinearen

Effekte eher klein und man kann Taylor-entwickeln. Dann hat man kleine Anteile der Polarisation die quadratisch oder kubisch im Feld sind. Dazu braucht man hochfokussierte (oft gepulste) Laserstrahlen. Optische Nichtlinearitäten führen zu einer Reihe von interessanten Effekten, unter ihnen die Frequenzverdoppelung (Erzeugung von blauem Licht aus rotem Licht) und eine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Intensität des Lichts (der optische Kerr-Effekt). Leider sind diese Laser-Intensitäten so hoch, dass man immer nahe an der Schädigungs-Schwelle ist. Dies steht der kommerziellen Nutzung im Wege (die es aber in Nischenmärkten gibt).

Nichtlineare Effekte sind in der Rheologie von Polymeren erstens weitverbreitet und zweitens von enormer praktischer Bedeutung. Ein wichtiges Beispiel ist die Scherverdünnung (Abb. 3.12). Im Scherfeld entschlaufen die Ketten und elongieren sich. Dabei sinkt die Viskosität. Der Effekt kann die apparente Viskosität um viele Dekaden senken. Diese Scherverdünnung ist günstig für die Extrusion (Abb. 3.13). Nahe der Wand des Rohr ist die Scherraten hoch. Die Viskosität sinkt lokal, was die Scherrate weitererhöht. Diese positive Rückkoppelung führt ultimativ zur Propfenströmung, die man auch von Zahnpasta kennt.

Auch einfache Flüssigkeiten zeigen Scherverdünnung. Das ist der Hintergrund der Schmierung des Öls. Bei hohen Scherraten (z.B. im Kugellager) ist der Scherstress konstant und unabhängig von der Geschwindigkeit. (Die „Viskosität“ ist dann invers proportional zur Scher-Rate, aber man sollte den Begriff Viskosität an dieser Stelle besser nicht verwenden.) Deshalb ergibt sich für Kugellager ein „Reibungsbeiwert“, der unabhängig von der Geschwindigkeit ist.

Manche Materialien zeigen auch Scherverdickung. Dies sind meist Pasten, die nicht-kugelförmige Partikel enthalten. Nahe dem Ruhezustand orientieren die Partikel so, dass ein Fließen möglich wird. Bei starker Scherung verkannten die Partikel und der Scherwiderstand steigt stark an.

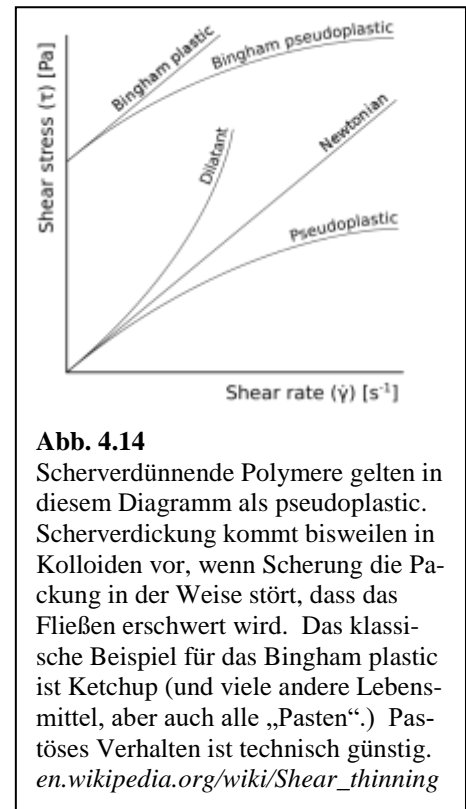


Zur Nichtlinearität im weiteren Sinne gehört auch der Umstand, dass sich weiche Materie oft bei kleinen Spannungen elastisch verhält, um dann jenseits einer kritischen Spannung zu fließen (Abb. 3.14). Diese Materialien werden „Bingham Flüssigkeiten“ genannt. Ein solches Verhalten ist technisch günstig und deshalb weit verbreitet. Es handelt sich oft um kolloidale Dispersionen, die aufgrund einer „Flokkulation“ ein schwaches Netzwerk ausbilden. Flokkulation meint eine reversible Assoziation (zu unterscheiden von irreversibler Aggregation). Flokkulation kann man z.B. mit schwach adsorbierenden Polymerketten erreichen („bridging flocculation“).

Eine weiteres wichtiges Beispiel ist die Fibrillierung von Polymeren. Bei hohen Deformationsraten ist die Dehnviskosität von Polymeren um ein vielfaches höher als die Scherviskosität. Bei kleinen Raten ist das nicht der Fall. Dort unterscheiden sich die beiden Größen um einen Faktor $2(1 + \nu)$, siehe Glg. 4.1.4. Eine hohe Dehnviskosität begünstigt die Ausbildung von Fäden unter Zug. Fibrillierung ist wichtig beim Faserziehen aber auch bei der Klebrigkeit. Klebrige Stoffe müssen weich sein, aber längst nicht alle weichen Polymere sind klebrig. Klebrigkeit kann man nur anhand der nichtlinear-rheologischen Eigenschaften verstehen.

Merke

- Nichtlineare Rheologie ist von großer praktischer Bedeutung.
- Ein zentraler Effekt ist der Scherverdünnung, hervorgerufen durch scherinduzierte Kettenstreckung. Scherverdünnung erzeugt im Extruder eine Propfenströmung.
- Für irreguläre Partikel-Dispersionen kann es auch zur Scherverdickung kommen.
- Viele Materialien im Kühlschrank sind Bingham Flüssigkeiten. Sie fließen erst jenseits einer bestimmten kritischen Spannung (dem „yield stress“).



4.2 Dielektrische Spektroskopie

Die allermeisten Materialien antworten auf das Anlegen eines elektrischen Felds E mit einer induzierten Polarisation P . Für nicht zu starke Felder ist die Polarisation proportional zum Feld. Der Quotient aus P und E ist die dielektrische Suszeptibilität χ . Auch hier greift die Theorie der linearen Antwort. Eine gründliche Behandlung der dielektrischen Spektroskopie findet sich in dem Skript zu dem Praktikumsversuch „Dipolmoment und Molrefraktion“.

Das zentrale Ergebnis dieser Besprechung ist die Abb. 3.15. Vergewissern Sie sich, dass Sie diese Abbildung in den Grundzügen verstanden haben. Im Folgenden noch einzelne Bemerkungen:

- Aufgrund der Effekte des lokalen Feldes (Stichwort: Clausius-Mosotti-Relation) ist $\epsilon - 1$ nicht strikt proportional zur Polarisierbarkeit. Dies ist aber keine Nichtlinearität im engeren

Sinne. Wenn man von $\epsilon - 1$ auf die Polarisation umrechnet (was zugegebenermaßen nicht immer trivial ist) ist für einen großen Bereich von elektrischen Feldern Linearität gegeben (Polarisation \propto Elektrisches Feld).

- Rechts in Abb. 3.15 sieht man *Resonanzen*, links *Relaxationen*. Die Frequenzen der Resonanzen sind Eigenschaften der Moleküle. Sie sind nicht Temperatur-abhängig. Die Relaxationsrate links ist Temperatur-abhängig. Mit „Dielektrischer Spektroskopie“ ist im Allgemeinen das Studium der Reorientierungs-Dynamik (links in Abb. 3.15) gemeint. Verschiebungspolarisation gilt als Teil der optischen Spektroskopie.
- Anders als die Rheologie, behandelt die dielektrische Spektroskopie Phänomene auf der *lokalen Skala*.
- Die time-temperature-superposition (TTS) braucht in der Dielektrischen Spektroskopie nicht zur Anwendung kommen, weil die elektrischen Messgeräte einen breiten Frequenz-Bereich ($10^{-1} - 10^{10}$ Hz) überstreichen können. Das TTS *kann* aber zur Anwendung kommen, man kann seine Gültigkeit prüfen. Insbesondere sollten die shift-Faktoren (a_T) in etwa dieselben sein, wie in der Rheologie.
- In kondensierter Materie sieht man oft mehrere Relaxationen (statt einer, wie in Abb. 3.15). Abb. 3.15 und Abb. 3.17 zeigen ein Beispiel. Siehe die Bild-Unterschriften zur Erläuterung.

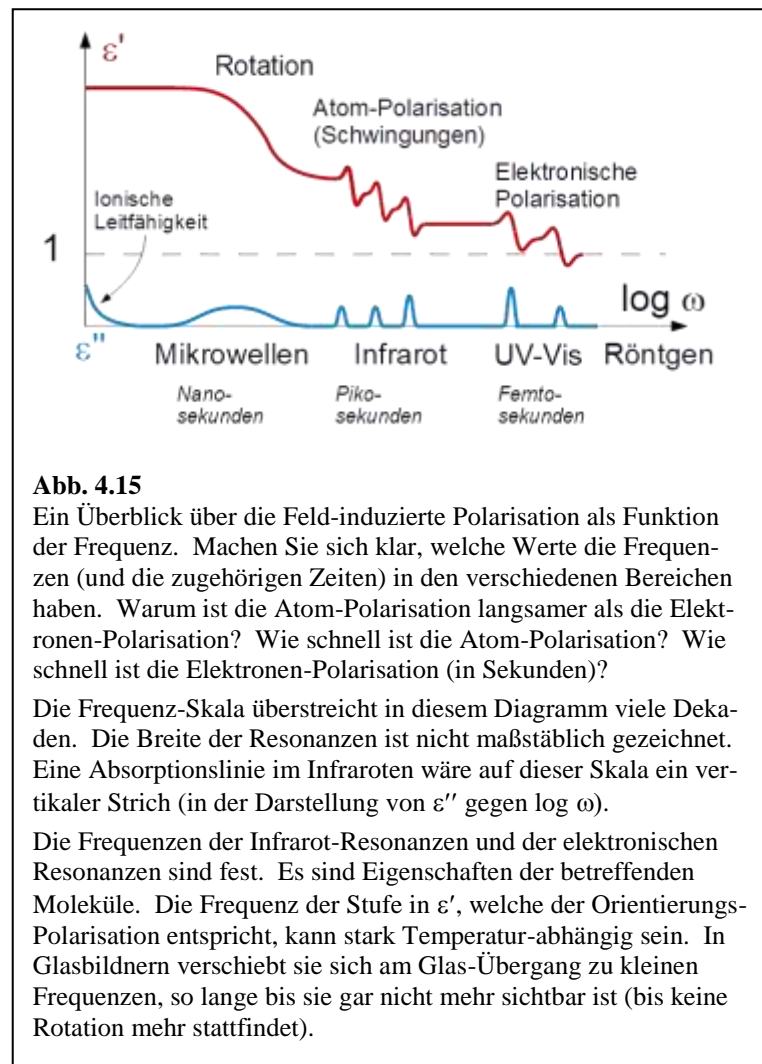


Abb. 4.15

Ein Überblick über die Feld-induzierte Polarisation als Funktion der Frequenz. Machen Sie sich klar, welche Werte die Frequenzen (und die zugehörigen Zeiten) in den verschiedenen Bereichen haben. 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).

- Die Dielektrische Spektroskopie ist blind für Reorientierung von Gruppen ohne statisches Dipolmoment. Das ist ein Nachteil. Die Dielektrische Spektroskopie macht weiterhin keine Aussage darüber, welche Gruppen genau reorientieren. Das ist für komplexe Materialien ein Nachteil. Hier ist die 2D Festkörper-NMR (bei wesentlich höherem instrumentellen Aufwand) der Dielektrischen Spektroskopie überlegen.

Merke

- Die Dielektrische Spektroskopie untersucht die lokale Reorientierungs-Dynamik. Es handelt sich um Relaxationen.
- Zeit-Temperatur-Superposition muss nicht angewandt werden, führt aber – wenn angewandt – zu ähnlichen Ergebnissen wie in der Rheologie. Ihre Gültigkeit kann *überprüft* werden.
- Die Dielektrische Spektroskopie ist blind für unpolare Gruppen. Sie macht keine Aussage darüber, welche Gruppen reorientieren.

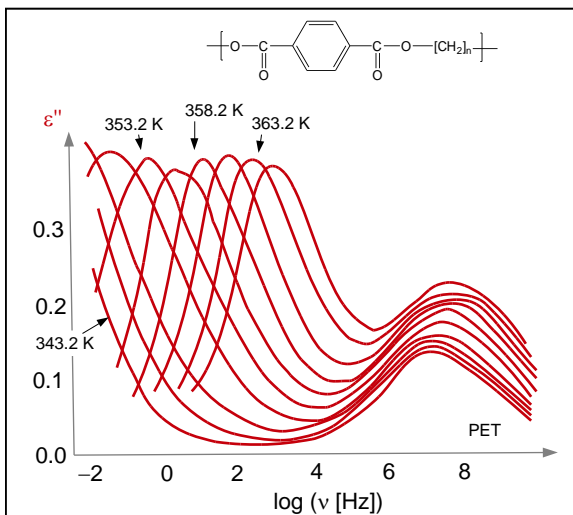


Abb. 4.16

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.

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

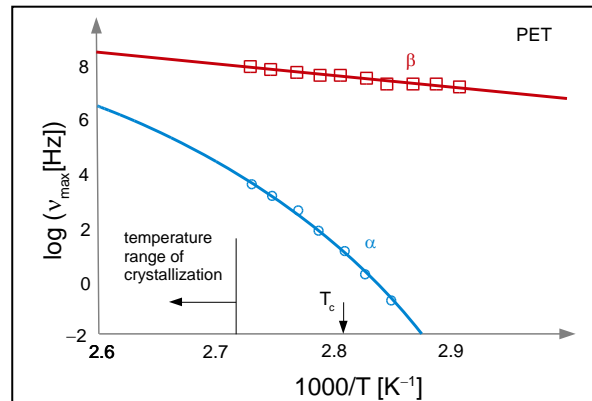


Abb. 4.17

Die Raten zu den Relaxationen aus Abb. 4.15 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.

Adaptiert aus

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

5 Anhang: Zur Kurzreichweitigkeit von Wechselwirkungen

5.1 Das $1/D$ -Gesetz

Die Frage der Reichweite einer Wechselwirkung kann man etwas schärfen, wenn man fragt, ob eine Wechselwirkung im Wesentlichen nur zwischen Nachbar-Molekülen (auf mikroskopischer Ebene) bedeutsam ist (oder nicht), bzw. ob sie nur bei Kontakt zwischen zwei Köpern (auf makroskopischer Ebene) bedeutsam ist (oder nicht). Insbesondere in Bezug auf die letzte Frage gibt es eine klare Antwort. Kurzreichweitig in diesem Sinn sind zunächst die Wechselwirkungen, die exponentiell vom Abstand abhängen und weiterhin die Wechselwirkungen, die wie $1/r^n$ vom Abstand abhängen, solange gilt $n \geq 6$. Die vdW-Wechselwirkung ist also – gerade eben – kurzreichweitig in diesem Sinn. Bedingung $n \geq 6$ wird im Folgenden begründet.

Wir wählen eine spezielle Definition der Kurzreichweitigkeit, indem wir zwei Kugeln mit Radius R betrachten, welche sich in einem Abstand D voneinander befinden. Es sei $D \ll R$. Als kurzreichweitig gelte eine Wechselwirkung, welche im Grenzfall von $D \rightarrow \infty$ auf null abfällt.¹⁰⁵

Für die vdW-Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln dieser Art gilt das Abstandsgesetz

$$V \approx -\frac{AR}{12D}$$

Glg. 5.1.1

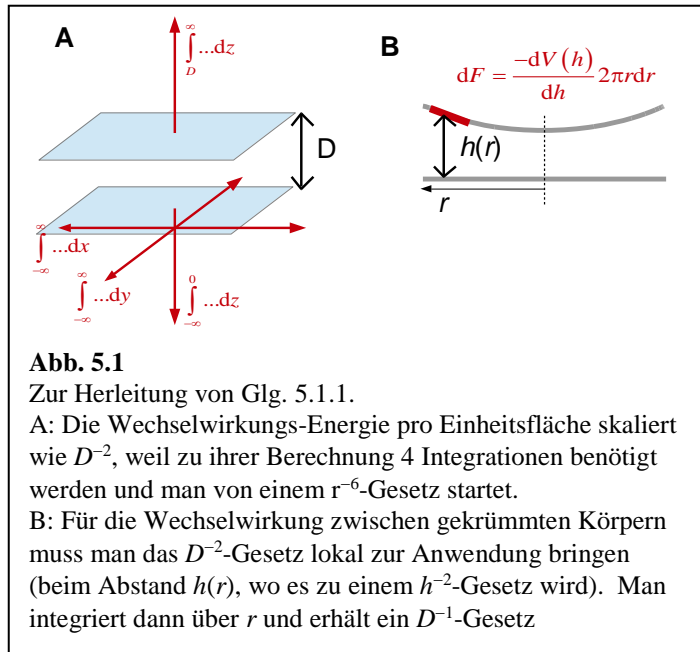
Zentral ist der Umstand, dass das Potential im Grenzfall von $D \rightarrow \infty$ nach null abfällt. Wenn die vdW-Wechselwirkung proportional zu $1/r^5$ (statt $1/r^6$) wäre, würde die $1/D$ -Abhängigkeit in eine $\ln D$ -Abhängigkeit übergehen. Der natürliche Logarithmus von D geht für große Abstände D *nicht* gegen null.

Bevor wir die $1/D$ Abhängigkeit in Glg. 5.1.1 begründen, machen wir noch einige Vorbemerkungen:

- Exponentiell abfallende Wechselwirkungen (wie sie im Morse-Potential oder in der Austausch-Wechselwirkung auftreten) sind immer kurzreichweitig, weil die Exponentialfunktion im Grenzfall von großem Abstand schneller zu Null strebt als alle Potenzgesetze nach ∞ streben. Die Orbitale fallen nach außen hin oft exponentiell ab. *Chemische Bindungen sind kurzreichweitig. Die Abstößung zwischen Molekülen, die sich aus der Austausch-Wechselwirkung ergibt, ist kurzreichweitig.*
- Die Wechselwirkungen zwischen elektrischen Multipolen (einschließlich der Monopole, die letztere die Coulomb-Wechselwirkung) sind zwar langreichweitig in dem obigen Sinn, aber sie sind in der Regel durch Gegenladungen (durch andere Dipole, durch andere Quadrupole, etc.) *abgeschirmt*.
- Die Gravitation *ist* langreichweitig und *nicht* abgeschirmt. Die Konsequenzen sind erheblich, bleiben aber hier außen vor, weil die Gravitation als Wechselwirkung zwischen Molekülen und Kolloiden von der Größe her unbedeutend ist.
- Glg. 5.1.1 gilt nicht nur für Paare von Kugeln, sondern ganz allgemein für die Wechselwirkungen zwischen Körpern mit lokal glatter (aber gekrümmter) Oberfläche, bei denen die Spaltbreite klein ist gegen den effektiven Krümmungsradius. Die Definition des effektiven Radius erfolgt in drei Schritten. Zunächst muss es sich nicht um ganze Kugeln handeln. Der Radius R ist in ein lokaler

¹⁰⁵ Wir lassen in dieser Definition auch R gegen ∞ gehen, während D gegen unendlich geht. Wenn R konstant wäre, wäre bei hinreichend großem D die Bedingung $D \ll R$ nicht mehr erfüllt.

Krümmungsradius. Zweitens können die Krümmungsradien auf beiden Seiten des Spalts verschieden sein. Falls das der Fall ist, definiert man den effektiven Radius als $1/R_{eff} = 1/R_A + 1/R_B$. Es kann also auch einer der Körper eine Platte sein. Dann ist $R_B = \infty$ und $1/R = 1/R_A$. Glg. 5.1.1 gilt also auch für den Kugel-Platte-Kontakt. (Wenn R dann der Kugelradius ist, wird aus dem Faktor 12 in Glg. 5.1.1 ein Faktor 6, weil die effektive Krümmung nur halb so groß ist wie die Krümmung der Kugeloberfläche.) Experimente zu Kraft-Abstands-Gesetzen werden oft mit Kugel-Platte-Kontakten durchgeführt. In einem dritten Schritt lässt man als Oberflächen nicht Ausschnitte von Kugeln zu, sondern auch Ausschnitte von Ellipsoiden. Dann ersetzt man den inversen Krümmungsradius $1/R_A$ durch die mittlere Krümmung $(1/R_{1,A} + 1/R_{2,A})/2$. $1/R_1$ und $1/R_2$ sind dabei die Hauptkrümmungen der betreffenden Oberfläche. Zur Definition der Hauptkrümmung verweisen wir auf Wikipedia. Achtung: Diese Betrachtungen verlangen alle, dass die Oberflächen lokal glatt sind. Bei Vorliegen von Rauheit wird alles komplizierter.



Der Beweis von Glg. 5.1.1 erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt berechnet man die Wechselwirkungsenergie pro Einheitsfläche zwischen zwei hypothetischen planaren Körpern, die über einen Spalt der Dicke D voneinander separiert sind. Diese Situation ist experimentell undankbar, weil man diese Platten perfekt parallel anordnen müsste, und weil der Spalt völlig staubfrei sein müsste. Die Kugel-Platte-Geometrie ist hier wesentlich praktikabler. Aber das senkt nicht den Nutzen dieser Geometrie für die Rechnung. Es wird sich zeigen, dass diese Energie pro Fläche proportional zu D^{-2} ist. In einem zweiten Schritt, stellt man eine Beziehung zwischen dieser Energie pro Einheitsfläche für Wechselwirkung zwischen planaren Körpern und der Energie für Wechselwirkung zwischen gekrümmten Körpern her.

Zu Schritt 1: Um von dem Wechselwirkungs-Potential zwischen zwei Molekülen zu dem Wechselwirkungs-Potential zwischen zwei Oberflächen zu gelangen, müssen wir die Wechselwirkung zwischen allen involvierten Molekülen aufsummieren. Dies läuft, wie in Abb. 4.1 gezeigt, auf insgesamt vier Integrationen hinaus. Wir müssen nur vier Mal integrieren (statt sechs Mal) weil es sich um eine Energie / Einheitsfläche handelt. In einem der beiden Körper wird nur entlang der Normalen integriert. Wenn man ein $1/r^6$ -Gesetz vier Mal integriert und die einzige charakteristische Länge in dem System D ist, dann muss das Ergebnis ein $1/D^2$ -Gesetz sein. Das sagt uns die Dimensionsbetrachtung. Die genau Rechnung führt zu einem Zahlenfaktor von $1/(12\pi)$. Wir erhalten

$$W(D) = -\frac{A}{12\pi D^2}$$

Glg. 5.1.2

Zu Schritt 2: Um zu der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Kugeln zu gelangen, müssen wir von der *Derjaguin-Approximation* Gebrauch machen. Diese gilt, falls D sehr viel kleiner als R ist und stellt eine Relation her zwischen der Kraft zwischen den Körpern (F) als Funktion von Abstand D und effektivem Radius R einerseits, und dem Wechselwirkungs-Potential zwischen zwei hypothetischen planaren Platten aus denselben Materialien (W), andererseits. Es gilt

$$W(D) = \frac{F(D)}{2\pi R} \quad \text{Glg. 5.1.3}$$

Beachten Sie: W ist eine Energie *pro Einheitsfläche* mit der Dimension J/m^2 . Wir beweisen Glg. 5.1.3 weiter unten und wenden sie hier zunächst an. Gemäß Glg. 5.1.3 ist die *Kraft* zwischen einer Kugel und einer Platte gegeben als

$$F(D) = 2\pi R_{\text{eff}} W(D) = \frac{2\pi R_{\text{eff}} A}{12\pi D^2} \quad \text{Glg. 5.1.4}$$

Wir integrieren über D , um von der Kraft zum Potential zu gelangen:

$$V(D) = -\int_0^D F(D') dD' = -\int_0^D -\frac{2\pi R_{\text{eff}} A}{12\pi D'^2} dD' = -\frac{R_{\text{eff}} A}{6D} \quad \text{Glg. 5.1.5}$$

Das D' wurde eingeführt, um zwischen der Integrationsvariablen und der Integrationsgrenze zu unterscheiden. Unter dem zweiten Integral steht ein Minus-Zeichen, weil die Kraft in Richtung von $-D$ wirkt. Wenn man bedenkt, dass für den Kugel-Platte Kontakt R_{eff} der doppelte Kugelradius ist, ist damit Glg. 5.1.1 bewiesen (siehe auch Abb. 2.6).

5.2 Die Derjaguin-Approximation

Es bleibt die Derjaguin-Näherung zu zeigen. Zu diesem Zweck zerlegen wir die Oberfläche in konzentrische Ringe zu konstantem Abstand $h(r)$ (Abb. 4.2) und berechnen die Gesamtkraft als das Integral der infinitesimalen Kräfte auf diese Ringe:

$$F_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} 2\pi r F(r) dr \quad \text{Glg. 5.2.1}$$

Für die Integration machen wir von einer Variablentransformation Gebrauch. Es gibt eine monotone Beziehung zwischen r und h

$$h(r) \approx D + \frac{1}{2} \frac{r^2}{R} \quad \text{Glg. 5.2.2}$$

Aus Glg. 5.2.2 folgt

$$d(r^2) = 2r dr = 2R dh \quad \text{Glg. 5.2.3}$$

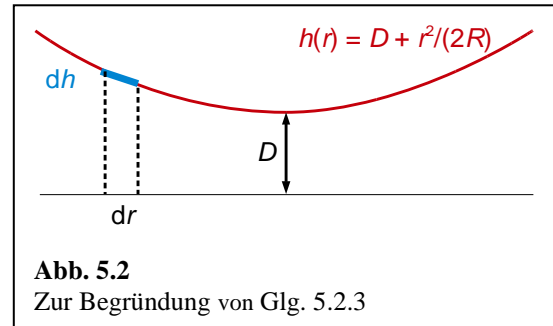
Wir setzen ein in Glg. 5.2.1:

Glg. 5.2.4

$$F_{tot} = \int_0^{\infty} 2\pi r F(r) dr = \int_D^{\infty} 2\pi R F(h) dh = -2\pi R \int_D^{\infty} \frac{dV}{dh} dh$$

$$= -2\pi R (V(\infty) - V(D)) = 2\pi R V(D)$$

Dies ist der Inhalt der Derjaguin-Approximation. Die Derjaguin-Approximation ist von praktischer Bedeutung für Kraft-Messungen aller Art. Man führt diese Kraftmessungen in der Geometrie eigener Wahl durch und teilt nach der Messungen die gemessene Kraft $F(D)$ durch $2\pi R_{eff}$, um Vergleichbarkeit mit anderen Messungen herzustellen.



6 Anhang: Zur Begründung der $1/r^6$ -Abhängigkeit der Keesom-Wechselwirkung

6.1 Die Rolle der Wahrscheinlichkeit der günstigen und ungünstigen Orientierungen

Die statische Dipol-Dipol-Wechselwirkung skaliert wie $1/r^3$ (Abschnitt 3.4), die Keesom-Wechselwirkung jedoch wie $1/r^6$. Die Keesom-Wechselwirkung entsteht, weil die energetisch günstige relative Orientierung bevorzugt eingenommen wird. Das $1/r^6$ -Gesetz kann man auch algebraisch mit moderatem Aufwand begründen, wenn man annimmt, die beiden Dipole hätten nur zwei Möglichkeiten, der relativen Orientierung (genannt „1“ und „2“). Sei die Energie-Differenz zwischen beiden Orientierungen $2\Delta\varepsilon$. Die relative Wahrscheinlichkeit ist gemäß Boltzmann gegeben als

Glg. 6.1.1

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{2\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Die absoluten Wahrscheinlichkeiten sind

Glg. 6.1.2

$$p_1 = \frac{\exp\left(-\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{+\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)}, \quad p_2 = \frac{\exp\left(-\frac{+\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{+\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

Wir machen die Annahme $\Delta\varepsilon \ll k_B T$ und führen eine Taylor-Entwicklung in $\Delta\varepsilon / (k_B T)$ durch. Dazu benutzen wir die Relation $\exp(\varepsilon) \approx 1 + \varepsilon$ für $\varepsilon \ll 1$. Wir finden

Glg. 6.1.3

$$p_1 \approx \frac{1 - \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}}{\left(1 - \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) + \left(1 - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)} = \frac{1 + \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}}{2},$$
$$p_2 = \frac{1 - \frac{+\Delta\varepsilon}{k_B T}}{\left(1 - \frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) + \left(1 - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)} = \frac{1 - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}}{2}$$

Die zeitlich gemittelte Energie ist

Glg. 6.1.4

$$\langle E \rangle \approx \Delta\varepsilon(p_2 - p_1) = \Delta\varepsilon \left(\frac{1 - \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}}{2} - \frac{1 + \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}}{2} \right) = -\frac{(\Delta\varepsilon)^2}{k_B T}$$

Die Größe $\Delta\varepsilon$ tritt also quadratisch auf. Bis auf den Zahlenfaktor ist damit Glg. 3.5.4 reproduziert. Um den Zahlenfaktor korrekt zu erhalten, müsste man alle möglichen Orientierungen berücksichtigen.

Weil $\Delta\varepsilon$ wie $1/r^3$ skaliert, skaliert die Keesom-Wechselwirkung wie $1/r^6$.