

Skript zur Vorlesung Kondensierte Materie
Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC
Stand 01.07.2025

Vorbemerkung: 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	Die Zustandsformen der Materie	2
1.1	Gase	2
1.2	Kristalle	4
1.3	Flüssigkeiten	5
1.4	Gläser	13
1.5	Komplexe Fluide	19
1.5.1	Flüssigkristalle	19
1.5.2	Kolloide	24
1.5.3	Polymere	25
1.6	Zur Quantifizierung von Positions-Ordnung anhand von Beugungs-Experimenten	26
1.7	Zur Klassifikation von Phasenübergängen anhand von Ordnungsparametern	34
1.8	Exkurs: Potenzgesetze und Skalen-Invarianz	42
2	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	45
2.1	Allgemeines	45
2.2	Die chemischen Bindungen und die Austausch-Wechselwirkung	46
2.3	Die Coulomb-Wechselwirkung	46
2.4	Wechselwirkung zwischen elektrischen Multipolen	49
2.5	Anziehende Kräfte, welche von korrelierten Fluktuationen hervorgerufen werden	50
2.6	Die van-der-Waals-Anziehung als kurzreichweitige Wechselwirkung	53
2.7	Die Gravitation auf molekularer Skala	54
2.8	Repulsion zwischen Orbitalen als Folge der Austausch-Wechselwirkung	54
2.9	Die Komplexbindung	55
2.10	Wasserstoff-Brücken	56
2.11	Die hydrophobe Wechselwirkung	57
2.12	Gleiches löst Gleiches	58
2.13	Molekulare Erkennung	60
3	Dynamik in weicher kondensierter Materie	63
3.1	Lineare Rheologie von langkettigen linearen Polymeren	64
3.1.1	Allgemeines	64
3.1.2	Lineare Rheologie in der Zeit-Domäne	67
3.1.3	Lineare Rheologie in der Frequenz-Domäne	68
3.1.4	Das Maxwell-Modell	71
3.1.5	Mechanische Äquivalent-Schaltkreise	73
3.1.6	Zeit-Temperatur-Superposition	73
3.1.7	Nichtlineare Rheologie	75
3.2	Exkurs: Fluktuations-Dissipations-Theorem	77
3.3	Dielektrische Spektroskopie	80

1 Die Zustandsformen der Materie

Von dem Begriff der Phase wird bisweilen der Begriff des *Aggregat-Zustands* unterschieden. Verschiedene Phasen eines Stoffs können einander durchaus ähnlich sein, obwohl es eine Übergangsenthalpie und – bei Koexistenz – eine Grenzflächenenergie gibt. Bei polymorphen Kristallen gibt es zwischen den verschiedenen Kristallmodifikationen durchaus Gemeinsamkeiten. In Unterschied zu verschiedenen Kristallphasen sind die verschiedenen Aggregat-Zustände – in einem nicht scharf definierten Sinn – grundverschieden. Die klassischen drei Aggregatzustände der Chemie sind fest, flüssig und gasförmig. Ein oft so benannter „vierter Aggregatzustand“ ist das Plasma. Man könnte das Plasma als ein Gas aus geladenen Ionen auffassen. Die Ladung führt aber – im Unterschied zu gewöhnlichen Gasen – zu starken Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Plasma-Physik und Plasma-Chemie sind bleiben hier außen vor.¹

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. 1.1) 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“ („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.

1.1 Gase

Wir bleiben bei der kanonischen Schrittfolge der Physikalischen Chemie und behandeln zunächst 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 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

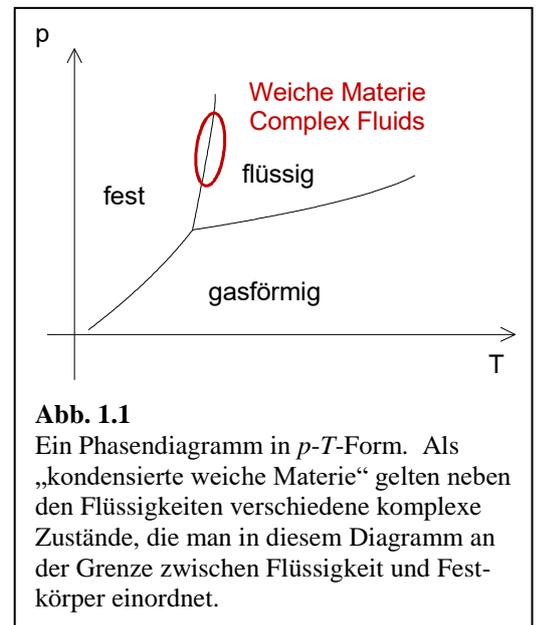


Abb. 1.1

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

¹ Es gibt weitere exotische Aggregatzustände (Neutronensterne, Bose-Einstein-Kondensate bei tiefen Temperaturen,...), über die wir hinweggehen. Es gibt keine allgemein akzeptierte Liste der Aggregatzustände.

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

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

ein Charakteristikum der *weicher kondensierten Materie*. Etwas technischer drückt man diesen Sachverhalt aus als $K \gg G$ mit K dem Kompressionsmodul und G dem Schermodul (Abschnitt 3.1). Manchmal sagt man auch $K = \infty$ (und meint damit, dass G viel kleiner ist als K). Gut komprimierbare Werkstücke sind oft Schäume.

Weil Gase hoch-beweglich sind, erreichen sie das thermodynamische Gleichgewicht relativ schnell. Mit dem thermodynamischen Gleichgewicht ist meistens ein Gleichgewicht bei konstanter 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 extrem wird, hängt von den Randbedingungen ab. Testfrage: Unter welchen Bedingungen wird statt der Gibbs'schen Freien Enthalpie G die Helmholtzsche Freie Energie A im Gleichgewicht minimal?

	Kompressionsmodul	Schermodul, Scherviskosität
	$K = V \left(\frac{dp}{dV} \right)_T$	$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad \eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \sigma: \text{Scherspannung},$ $\gamma: \text{Schерwinkel}, \dot{\gamma}: \text{Schер-Rate}$
Gas (Ar)	$K \approx p \approx 10^5 \text{ Pa (1 bar)}$	$\eta = 21 \text{ } \mu\text{Pa s}$
Einf. 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 1.1: Zu Kompressionsmodul und Schermodul von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern

Sobald das Gleichgewicht erreicht ist, greift die Gleichgewichtsthermodynamik. Obwohl unser Unwissen über den mikroskopischen Zustand maximal ist, können wir aus eben diesem Sachverhalt (maximales Unwissen) eine ganze Reihe von makroskopischen Eigenschaften der betreffende 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. Die 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 ist universell.

1.2 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 das System jedem dieser Mikrozustände beliebig nahe kommt, dass das System also „ergodisch“ ist). 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 Entropie ist zwar formal maximal, aber ist gleichwohl null. Der Kristall mag – zumindest in Prinzip – in diesem Zustand minimaler Energie sein, aber die Bezeichnung „thermodynamisches Gleichgewicht“ führt trotzdem 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 Endeneigenschaften des betreffenden Materials 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 die 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

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 1.5.1) 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 „selbstorganisierten Strukturen“ (z.B. die Mizellen oder die Biomembran) sind zwar geordnet, aber trotzdem im thermodynamischen Gleichgewicht (weil hoch-dynamisch).

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

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 gehört zu diesem Freiheitsgraden die Position der Elektronen des 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 die 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.

1.3 Flüssigkeiten

Flüssigkeiten liegen zunächst 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.⁶

Der flüssige Zustand ist *teilgeordnet* im Sinne einer *Nahordnung*. Der Begriff Nahordnung kann verschiedene Dinge meinen. 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. Es kann weiterhin eine bevorzugte *relative Orientierungen* geben. 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: Lokal besteht zwar eine 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.⁷

⁶ Das ganze Feld der weichen Materie befasst sich mit eigentümlichen Formen der Materie zwischen flüssig und kristallin. Zu der Nahordnung treten langreichweitige Teilordnung (Flüssigkristalle), langsame Dynamik (Gläser) und komplexe räumliche Organisation hinzu (Polymere, Kolloide, ...).

⁷ In anorganischen Gläsern ist die Koordinationszahl viel kleiner als 12. In Quarzglas (amorphem SiO_2) ist sie etwa 4. Jedes Silizium-Atom ist von 4 Sauerstoff-Atomen umgeben. Diese Tetraeder sind meist über die Ecken verknüpft. Die Silikat-Tetraeder bilden ein (nahezu) irreguläres Netzwerk. Eine kleine Koordinations-

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

Wasser spielt unter den Flüssigkeiten eine besondere Rolle. 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-Brücken,⁸ 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 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 Mischbarkeit
- 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 1.4 berichtet).

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

Glg. 1.3.1

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{H} \sim 80 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} T_B$$

zahl ist für diesen Typ von Gläsern die Voraussetzung für das Eintreten des Glaszustandes. Es gibt viele energetisch nahezu äquivalente Möglichkeiten, die Tetraeder zu verknüpfen. Deshalb stellt sich kein regelmäßiges Gitter ein, die Struktur ist amorph (Abschnitt 1.4).

⁸ Man hat für eine dem Wasser verwandte Flüssigkeit (Hydrazinium-Trifluoroacetat) kürzlich einen flüssig-flüssig Phasenübergang gefunden. Es gibt *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 in Wasser beide amorphen Phasen metastabil und konkret so instabil, dass man sie bisher nicht im Experiment beobachtet hat.

$\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ ist die molare Verdampfungs-Enthalpie, T_B ist der Siedepunkt („B“ für „boiling“). 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:⁹

Glg. 1.3.2

$$0 = \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

G ist die Gibbs'sche Freie Enthalpie. Einsetzen von Glg. 1.3.1 in Glg. 1.3.2 führt zu einer Aussage über $\Delta_{\text{vap}} \bar{S}$ in der Form

Glg. 1.3.3

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{S}(T = T_B) \sim 10 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Nachdem die Entropie von idealen Gasen universell ist,¹⁰ macht die Trouton-Regel eine Aussage über die Entropie der Flüssigkeiten. Abb. 1.2 zeigt, in welchem Ausmaß verschiedene Flüssigkeiten der Trouton-Regel folgen. Wasser hat eine relativ geringe Entropie. Dies hat seinen Grund in dem Netzwerk der H-Brücken. Flüssiges Helium hat eine besonders hohe Entropie. Dies liegt an den Quantenfluktuationen der Positionen der sehr leichten Helium-Atome. Die Einzelheiten sind aber kompliziert. Quanten-Fluktuationen produzieren ein *nicht behebbares* Unwissen und tragen deshalb per se nicht zur Entropie bei.

Flüssigkeiten sind in weit größerem Ausmaß miteinander *mischbar* als Festkörper. Es gibt aber – im Unterschied zu den Gasen – Mischungslücken. Mischbar sind meist Flüssigkeiten, die einander ähnlich sind. Diese Regel „Gleiches löst Gleiches“ wird im Rahmen der „Hansen Solubility Parameter“ (HSPs) quantitativ gefasst. Wir behandeln zunächst eine vereinfachte Form, die auf dem Hildebrand-Parameter aufbaut.

Um die Regel „Gleiches löst Gleiches“ einzusehen, betrachte man den in Abb. 1.3 skizzierten idealisierten Mischprozess. Sei $\Delta \epsilon$ die mit der Mischung verbundene Energie.¹¹ Es gilt

Glg. 1.3.4

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}$$

Faktorisierere nun die Wechselwirkungs-Energie in dem folgenden Sinn:¹²

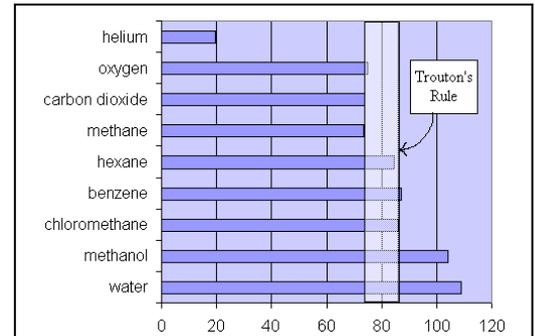


Abb. 1.2

Die Größe $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / T_B$ für eine Reihe von Flüssigkeiten. Dieser Quotient prüft auf die Trouton-Regel. Abweichungen beruhen auf anomal hoher oder anomal niedriger Entropie der flüssigen Phase.

www.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/FirstYrChem/slg/Troutons_rule.htm

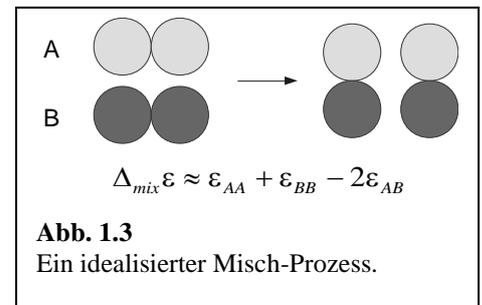


Abb. 1.3

Ein idealisierter Misch-Prozess.

⁹ Dies gilt bei für alle Fälle von Phasen-Koexistenz, nicht nur bei Flüssig/Dampf-Koexistenz.

¹⁰ Gemäß der Sackur-Tetrode-Gleichung ist die Entropie von Gasen gegeben als $S/(k_B N) = \ln(V/(N\Lambda^3)) + 5/2$ mit $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ der thermischen Wellenlänge und N der Teilchenzahl.

¹¹ So wie hier geschrieben, bezieht sich $\Delta \epsilon$ auf insgesamt vier Moleküle.

¹² Glg. 1.3.5 ist eine der 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

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

Die Parameter γ_i und γ_j sind Eigenschaften der betreffenden Materialien *allein*. Deshalb vereinfacht die Faktorisierung die Beschreibung enorm. Wenn diese Faktorisierung greift, schreibt sich die Mischungsenergie als:

$$\Delta\varepsilon = \gamma_A^2 + \gamma_B^2 - 2\gamma_{AB} = (\gamma_A - \gamma_B)^2$$

Im zweiten Schritt wurde die 2. Binomische Formel angewandt. Für diese Situation ist also die Mischungsenergie stets positiv. Einer Mischung von ungleichen Partnern steht diese positive Mischungsenergie stets *entgegen*. (Der Term $-T\Delta_{mix}S$ kann die Mischungsenergie kompensieren.) Nur bei gleichen oder ähnlichen Partnern ist die Mischungsenergie klein und die Entropie kann für alle Mengenverhältnisse die Mischung herbei führen.¹³

Um dieses 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

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}\bar{U}}{\bar{V}}} = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}\bar{H} - RT}{\bar{V}}}$$

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“) gemäß¹⁴

Wechselwirkungs-Energien angewandt, sondern auch auf das Potential. Betrachte das 6-12-Potential, $w = 4\varepsilon((\sigma/r)^{12}) - (\sigma/r)^6$. 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.

¹³ 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 oft bei H-Brücken ein. Deshalb findet man negative Mischungs-Enthalpien vor allem in wässrigen Systemen.
- Im Grenzfall kleiner Konzentration einer Spezies überwiegt stets die Mischungsentropie in dem Sinne, dass es strikt immer eine gewisse – möglicherweise sehr kleine – Randlöslichkeit gibt.

¹⁴ en.wikipedia.org/wiki/Flory-Huggins_solution_theory

$$\chi_{AB} = \frac{z\Delta\varepsilon}{k_B T} = \frac{\bar{V}}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

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

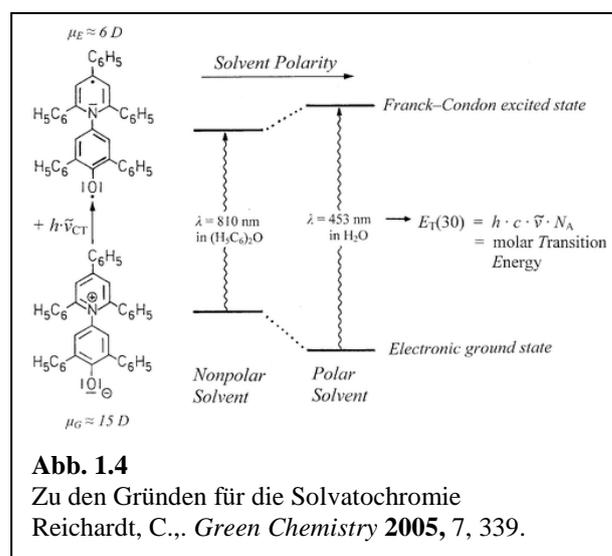
$$\Delta_{mix} H = RT n_A \phi_B \chi_{AB}$$

n_A ist die Stoffmenge der Substanz A, ϕ_B ist der Volumenanteil der Substanz B.

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 Parameter quantifiziert. Dieses Konzept wird im Rahmen der „Hansen-Solubility-Parameter“ (HSBs) umgesetzt. Es werden drei Parameter verwendet. Man ersetzt Glg. 1.3.8 durch

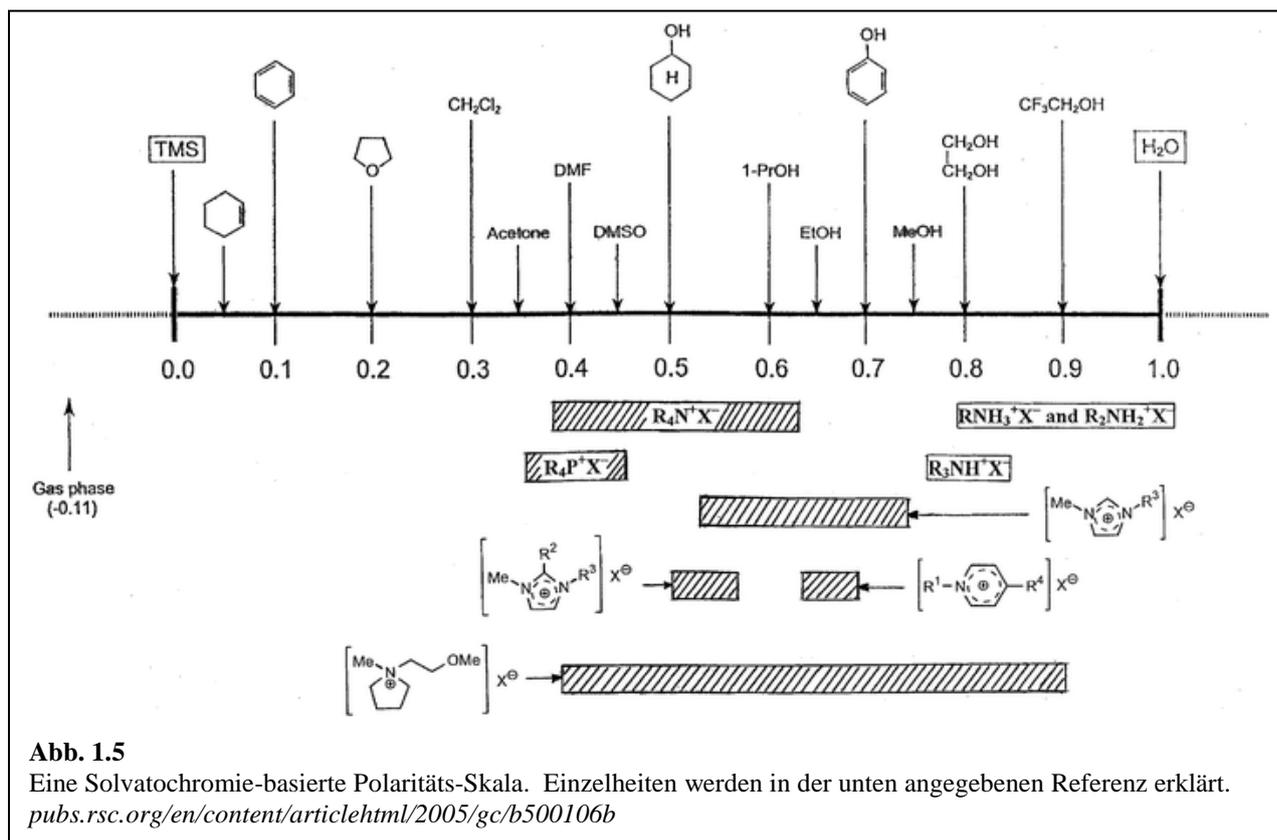
$$\chi_{AB} = \frac{\bar{V}}{RT} \left((\delta_{vdW,A} - \delta_{vdW,B})^2 + (\delta_{pol,A} - \delta_{pol,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2 \right)$$

Die drei Parameter δ_{vdW} , δ_{pol} und δ_H quantifizieren unpolare Wechselwirkungen, polare Wechselwirkungen, und Wechselwirkungen über H-Brücken.¹⁵ Über die Messung und Bestimmung der HSPs (oder auch nur ihre präzise Definition) kann man diskutieren. Es gibt verschiedene Vorgehensweisen. 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. Bei dem Eintrag von Werten in die betreffenden Tabellen lässt man sich von diesem Ziel leiten und stellt Fragen zu den physikalisch-chemischen Grundlagen hintan. Mit den Hansen-Solubility-Parameters lässt sich die Mischbarkeit eines Paares von Stoffen relativ gut anhand von lediglich sechs Parametern (drei Stoffeigenschaften einer jeden Substanz) vorhersagen.¹⁶



¹⁵ Hier liegt genau genommen eine Inkonsistenz vor, denn Wechselwirkungen über H-Brücken enthalten eine Komplementarität in dem Sinne, dass Donoren von Akzeptoren angezogen werden und umgekehrt. Es wird also nicht Gleiches von Gleichem angezogen.

¹⁶ Im Bereich der Chromatographie gibt es mit den Linear Solvation Energy Relations (LSERs) ein noch weiter verfeinertes Schema entlang derselben Linien, die auch bei HSPs zur Anwendung kommen.



Die *Polarität* einer Flüssigkeit wird im Rahmen der HSPs über den Parameter δ_P erfasst. Die Polarität geht aber in ihrer Bedeutung über die Mischbarkeit hinaus und es gibt deshalb noch andere Polaritäts-Skalen. Die Polarität spielt z.B. eine große Rolle 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) kein guter Polaritätsparameter ist. Als günstig haben sich Parameter herausgestellt, welche auf dem *solvatochromen Effekt* beruhen. Die Polarität eines Lösungsmittels nimmt Einfluss auf die energetische Lage von Grundzustand und angeregtem Zustand von bestimmten Farbstoffen (Abb. 1.5). 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-Indikator. Besonders häufig tabelliert wird der sogenannte ET₃₀-Wert.¹⁷ Abb. 1.5 zeigt eine auf Solvatochromie-basierende Polaritäts-Skala.

Auch die *Viskositäten* der einfachen organischen Flüssigkeiten liegen alle in einem gewissen Bereich (etwa eine Dekade breit). Gemäß Doolittle schreibt man

Glg. 1.3.11

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$$

¹⁷ Reichardt, C., *Green Chemistry* **2005**, 7, 339.

η_0 ist der präexponentielle Faktor. η_0 hängt vor allem von der Rate ab, mit der die Moleküle sich 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 inneren 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

Glg. 1.3.12

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

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. Im Englischen kann man zwischen ξ und μ unterscheiden, indem man ξ „drag coefficient“ und μ „friction coefficient“ nennt. Aber auch im Englischen heißt ξ oft friction coefficient. Stokes hat den Reibungskoeffizienten für Kugeln errechnet als

Glg. 1.3.13

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

Dies ist das „Stokes Gesetz“. Einstein leitete die folgende Relation her¹⁸

Glg. 1.3.14

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

Kombination von Glg. 1.3.12 und Glg. 1.3.13 führt zum Stokes-Einstein-Gesetz (Glg. 1.3.11).

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. 1.3.15

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

¹⁸ Diese Relation geht in ihrer Bedeutung über die Diffusion hinaus, denn sie das bekannteste und wichtigste Beispiel für das *Fluktuation-Dissipation-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 Größe entgegen setzt (hier: der Reibungskraft). 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 das Integral über die Geschwindigkeits-Autokorrelations-Funktion.

und fasst diese Relation aber als eine *Definition* des hydrodynamischen Radius, r_h auf. 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.¹⁹ Je größer ein Molekül oder ein Körper, desto langsamer dessen Diffusion. Deshalb sind die Botenstoffe in der Biologie (Hormone, Neurotransmitter, second messengers) kleine Moleküle, nicht Proteine. (Dafür gibt es noch weitere Gründe.)

Weil die meisten kleinen Moleküle ungefähr ein Nanometer 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.²⁰

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 Fluss und c der Konzentration. Der Parameter D_{self} beschreibt die Brownsche Bewegung gemäß $\langle (r - r_0)^2 \rangle = 6 D_{self} t$ mit $\langle (r - r_0)^2 \rangle$ dem mittleren Verschiebungsquadrat. 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.

Wir schließen mit einigen Bemerkungen 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 zweitens 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 für die Katalyse.
- Obwohl das Material flüssig ist, sind die lokalen Wechselwirkungen außerordentlich stark und kompliziert. Was oben über die „Universalität“ der Eigenschaften von Flüssigkeiten gesagt wurde, gilt alles für die ionic liquids eher nicht.

Merke

- Flüssigkeiten kombinieren vielfache Wechselwirkungen mit schneller Dynamik. Deshalb sind sie als Lösungsmittel von großer Bedeutung.
- Flüssigkeiten erreichen das thermodynamische Gleichgewicht.
- In Flüssigkeiten besteht eine Nahordnung.

¹⁹ Deshalb benötigt man für Batterien Elektrolyten mit geringer Viskosität.

²⁰ An dieser Stelle mag man sich merken, dass

- 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 – um etwa einen Faktor 1000 größer ist 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 – um etwa einen Faktor 1000 größer ist als die Diffusivität von Molekülen.

- 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.
- In Bezug auf die Mischbarkeit gilt oft (aber nicht immer) die Regel „Gleiches löst Gleiches“. Dies Konzept wird im Rahmen der Hansen Solubility Parameter systematisiert. Die Regel „Gleiches löst Gleiches“ beschreibt unspezifische Wechselwirkungen. Das Schlüssel-Schloss-Prinzip wird von dieser Regel *nicht* erfasst.
- Polarität hat viele Konsequenzen. Polarität wird gerne über die Farbe von Indikator-Farbstoffen quantifiziert. Der Effekt beruht auf der Solvatochromie.

1.4 Gläser

Das Fließen eines Mediums wird durch thermisch aktivierte Platzwechselforgänge hervorgerufen. Die Viskosität steigt deshalb mit sinkender Temperatur.^{21,22} 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.²³ Auch mit Stoffgemischen kann man eine Kristallisation unterbinden, sogar für Metalle.²⁴ 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 hoch 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.²⁵ Dieser elastische Schermodul²⁶ 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 ($\epsilon \sim 3 \text{ eV} = 3 \times 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) 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

²¹ 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.

²² 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.

²³ Siehe Fußnote 7 für die Bedingungen dafür, dass anorganische Oxide beim Abkühlen den amorphen Zustand einnehmen.

²⁴ Metalle kristallisieren aufgrund der ungerichteten metallischen Bindung normalerweise gut.

²⁵ 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. Sonst ist das sehr wohl der Fall, siehe Abschnitt 3.1.3.

²⁶ Es ist *der* Modul, nicht das Modul (maskulin).

das Volumen der Feder a^3 ist, ergibt sich $G \sim \varepsilon/a^3$. Mit den Zahlenwerten von oben ergibt sich $G \sim 60$ 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. Für $\eta = 10^{12}$ Pa s und $G = 10^9$ Pa ergibt sich τ zu 1000 s. Man hat 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 die Doolittle-Gleichung durch die sogenannte Vogel-Fulcher-Gleichung ersetzt:

Glg. 1.4.1

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

T_{VF} ist die Vogel-Fulcher-Temperatur. (Für viele Polymere liegt T_{VF} etwa 50 K unter T_G). Die Vogel-Fulcher-Gleichung wird gewöhnlich mit der *Kooperativität* der Bewegungen im Glasbereich begründet. Nach dieser Vorstellung gleiten in Gläsern nicht einzelne Moleküle aneinander vorbei. Es re-arrangieren sich stets größere Bereiche gemeinsam. Man braucht sich über die unendliche Viskosität bei $T = T_{VF}$ nicht unnötig Gedanken machen. T_{VF} ist das Ergebnis einer Extrapolation. Mit naiven Interpretationen von Extrapolationen kann man immer kuriose Szenarien entwerfen.²⁷

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

²⁷ Wenn Sie 10 € auf die Bank tragen und die Bank 1% Zinsen zahlt, werden Ihre Nachfahren im Grenzfall unendlicher Ansparszeit unendlich reich.

eingbracht werden, resultiert ein Material mit verschwindendem Wärmeausdehnungs-Koeffizienten. Man kennt dies Material von den Herdplatten.

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 Doolittle-Gesetz für ein Silikat-Glas bis zu Raumtemperatur. (Es muss das Doolittle-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 die die Konsequenz der Erosion (ein Abtrag 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. 1.6). 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.²⁸ 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.²⁹ 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,

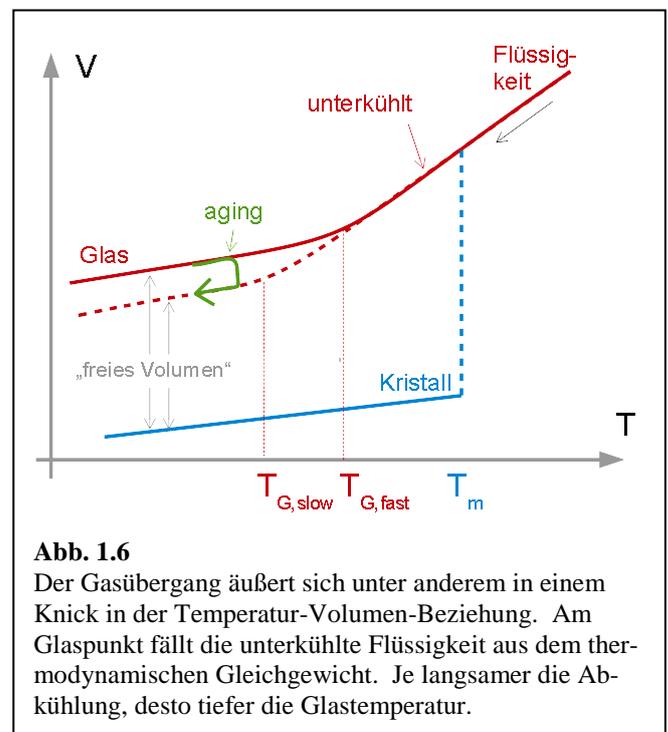


Abb. 1.6
Der Glasübergang äußert sich unter anderem in einem Knick in der Temperatur-Volumen-Beziehung. Am Glaspunkt fällt die unterkühlte Flüssigkeit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Je langsamer die Abkühlung, desto tiefer die Glastemperatur.

²⁸ Ausnahme: Wasser dehnt sich am Gefrierpunkt aus.

²⁹ Puristen vermeiden deshalb das Wort „Glasübergang“ und sprechen stattdessen vom „Glaspunkt“.

dass Röntgenbeugung nur die *Paarkorrelationsfunktion* sichtbar macht. Höhere Korrelationen bleiben verborgen.³⁰ Es ist intensiv (auch mit Computersimulationen) nach einem Ordnungsparameter gesucht worden, der bei T_G seinen Wert ändern würde. Die Frage wird kontrovers diskutiert.³¹

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.

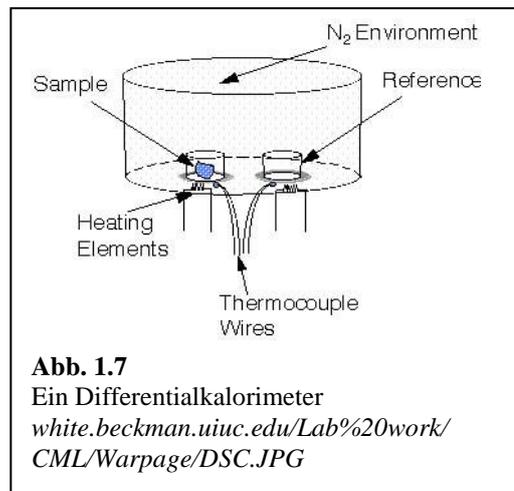


Abb. 1.7 suggeriert, dass der Glasübergang eintritt, wenn ein bestimmtes Volumen pro Mol unterschritten wird. Man bezeichnet die Differenz zwischen dem molaren Volumen des Glases und dem molaren Volumen des Kristalls gelegentlich als „freies Volumen“. Die „free-volume-theory“ postuliert, dass der Glasübergang 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. 1.6 gezeigt, bei konstantem Druck durch, sondern bei konstantem Volumen. (Dazu muss man den Druck geeignet nachregeln.) Für solche isochor durchgeführten Experimente findet man ebenfalls 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

³⁰ Eine höhere Korrelation 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 rearrangieren, 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.

³¹ Eine wichtige konkurrierende Theorie (die auch experimentelle Unterstützung hat) postuliert eine „random first order transition (RFOT)“. Der postulierte Ordnungsparameter wird in Beugungsexperimenten nicht sichtbar.

„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. 1.7 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. 1.7). Weiterhin werden für Phasenübergänge erster Ordnung die Übergangs-Enthalpien bestimmt. Abb. 1.8 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 ist messtechnisch einfach mit großer Genauigkeit zu prüfen. Die präzise Messung von Temperaturdifferenzen ist nicht ganz so einfach. 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.³² Das Integral unter dem Peak ist die Übergangs-Enthalpie des betreffenden Übergangs. (Wenn man diese kennt, kann man aus dem Integral den Kristallinitätsgrad der betreffenden Probe erschließen.)

Achtung: Die gängigen Kalorimeter bestimmen sowohl die Wärmekapazitäten, als auch die Übergangs-Enthalpien mit eher moderater 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 für bestimmte Phasenumwandlungen voraussagen. Kalorimeter, die solche absoluten Werte erzeugen, sind wesentlich teurer und komplexer als die einfachen, weit verbreiteten DSC Geräte. Die einfachen 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 als $1/T_G = \phi_1/T_{G1} + \phi_2/T_{G2}$ mit ϕ den Volumenanteilen vorhergesagt.) Heterogene Mischungen („Gemenge“, englisch: „blends“) zeigen stattdessen zwei separate Glasübergänge. Die Breite eines Glasübergangs wird bisweilen als ein Indikator für strukturelle Homogenität gesehen. Bei diesen Messungen interessiert man sich vor allem für das Phasenverhalten, weniger für die absolute Werten der betreffenden Enthalpien.

Im Gegensatz zu den Phasenübergängen erster Ordnung zeigen die Gläser an der Glasstemperatur nur eine Stufe, keinen Peak. Man spricht von der „Glas-Stufe“. Nicht nur Gläser zeigen eine Stufe;

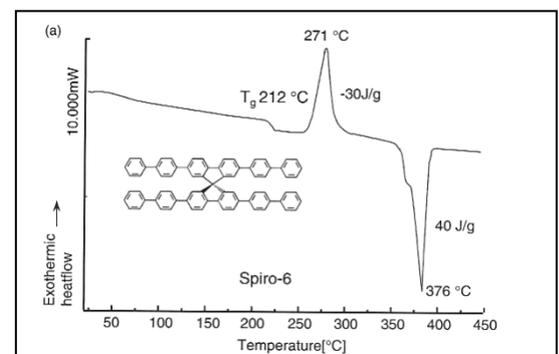


Abb. 1.8

Typisches Ergebnis einer differential-kalorimetrischen Messung. Es handelt sich um eine Aufheizkurve. Aufgetragen ist der exotherme Wärmefluss. (Wenn der endotherme Wärmefluss aufgetragen wird, ändert sich das Vorzeichen.) Man sieht bei tiefen Temperaturen zunächst eine Glasstufe. Etwas höher rekristallisiert die Substanz, um dann bei noch höheren Temperaturen wieder aufzuschmelzen.

Fuhrmann, Salbeck, *Adv. Photochem.* 27, 83

³² 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.

eine solche Stufe tritt auch bei den Phasenübergängen zweiter Ordnung auf (Abschnitt 1.7). 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 Vorsilbe „Pseudo“ zeigt an, dass der Glasübergang ein kinetisches Phänomen ist (ohne eine Änderung eines Ordnungsparameters, siehe auch Fußnote 31).

Merke

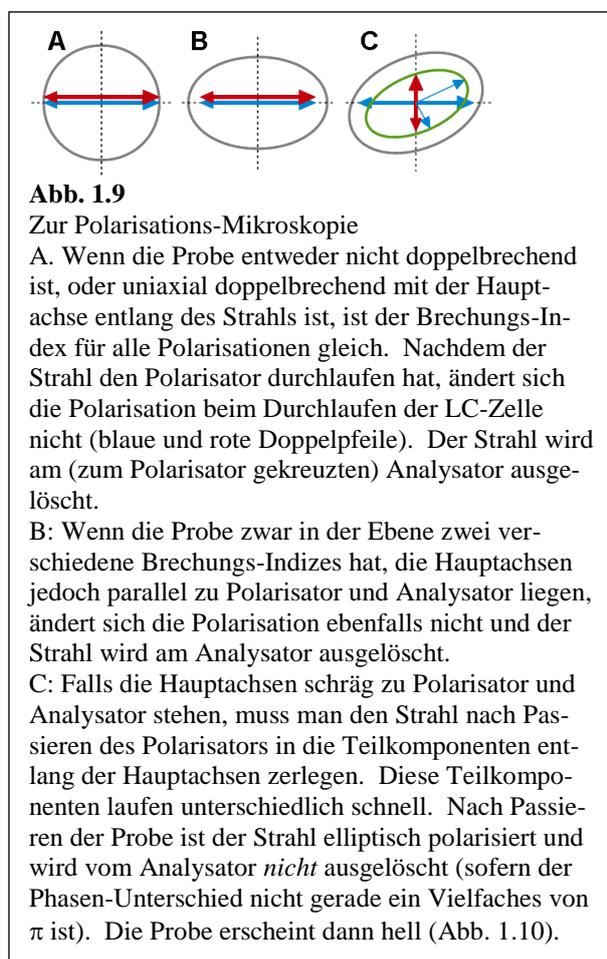
- Aus struktureller Sicht sind Gläser unterkühlte Flüssigkeiten.
- Der Glasübergang ist ein kinetischer Übergang. Die unterkühlte Flüssigkeit fällt bei $T = T_G$ aus dem thermodynamischen Gleichgewicht.
- Gläser sind homogen und isotrop. Sie sind nicht duktil und neigen zum Sprödbruch.
- Gläser werden in der Praxis oft getempert.
- Gläser zeigen in der DSC eine Glasstufe.

1.5 Komplexe Fluide

1.5.1 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. 1.9 erklärt. Im Polarisations-Mikroskop sind Nematen (wenn sie als dünne Filme zwischen zwei Glasplatten vorliegen) leicht an der sogenannten „Schlierentextur“ (Abb. 1.10) 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.³³ LCs sind *teilgeordnet*.³⁴ Sie liegen im Phasendiagramm zwischen dem

³³ 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.

³⁴ Verwechseln Sie nicht Teil-Ordnung 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. 1.11). Teil-Ordnung kann z.B. eine Orientierungs-Ordnung bei fehlenden Positions-Ordnung sein (Nematen) oder auch Orientierungs-Ordnung kombiniert mit Positions-Ordnung entlang lediglich einer Dimension sein (Smekten). Es gibt weitere Formen der Teil-Ordnung. 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 Orientierungsentropie. 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.

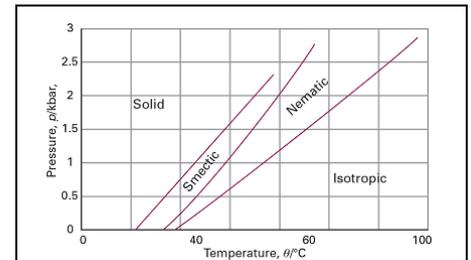


Abb. 1.11

Das Phasendiagramm des Flüssigkristalls Octylcyanobiphenyl (8CB, Abb. 1.12). Zwischen dem Kristall und der isotropen Flüssigkeit befinden sich zwei weitere, teilgeordnete Phasen digitalfirst.bfwpub.com/qchem2e_impact_sections/impact_14_2.html Basierend auf: R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. de Physique Colloque*, **40**, C3 (1979).

Wir betrachten im Folgenden die (thermotropen) Nematen. *Diese bestehen aus Stäbchen-förmigen Molekülen mit flexiblen Seitenketten* (Abb. 1.12). Die flexiblen Seitenketten verhindern in einem bestimmten Temperatur-Bereich die Kristallisation.³⁵ Bei fast allen Nematen handelt es sich um eine quadrupolare (statt einer dipolaren) Anisotropie (Abb. 1.13). Die Punktgruppe ist $C_{\infty v}$, nicht C_{∞} . Die Orientierungsverteilungsfunktion (englisch: orientation distribution function, ODF) hat Zylinder-Symmetrie um die Hauptachse *und* Spiegelsymmetrie an der Mitten-Ebene. Die Gründe sind in Abb. 1.14 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

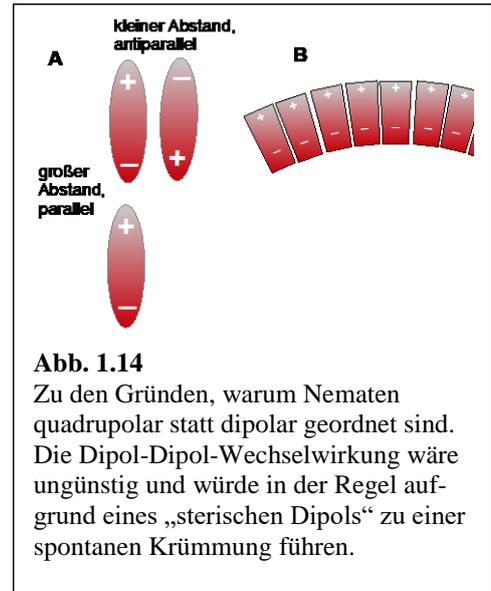
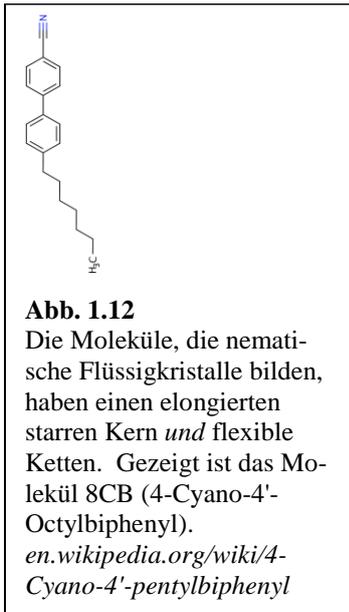
- Das vielfach beschriebene „TN-Display“ (TN für „twisted nematic“) wird in den Fernsehern in Mobil-Telefonen *nicht* eingesetzt. Diese verwenden „in-plane-switching“.
- Alle LC-Displays sind „Lichtventile“. Das ist für den Energie-Verbrauch ein Nachteil. OLEDs³⁶ sind in dieser Hinsicht günstiger, weil ein dunkles Display die Batterie nicht belastet. (Deshalb kommt bei vielen Apps für Handys ein schwarzer Hintergrund zum Einsatz.)

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

³⁵ 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.

³⁶ OLED steht für „organic light emitting diode“.

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.³⁷ 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 Polarisations 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.³⁸ Diese Situation ist in Abb. 1.9 illustriert.

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

³⁷ 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.

³⁸ 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-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.

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.³⁹ Man könnte also durch Anlegen verschiedener Felder die Orientierung hin und her schalten. Man geht aber einen anderen Weg, 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 bestimmt die *Wand* die Orientierung. 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. 1.5.1 sich ändern würde.⁴⁰ 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 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 sehr interessanten Molekülen mit exotischem – und auch praktisch interessanten – Phasenverhalten uninteressant für Display-Anwendungen. 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.⁴¹ (Die Vorteile einer geringen van-der-Waals Wechselwirkung von fluorinierten Molekülen kennt man von der Teflon-Pfanne.)

Für Kristalle wird in Abschnitt 1.6 dargelegt, dass man das Ausmaß der Ordnung über die Integrale unter den Beugungspeaks in der Röntgen-Diffraktometrie quantifizieren kann. Für eine Orientierungs-Ordnung wird man keine solchen Beugungs-Peaks finden. Man findet lediglich den amorphen Halo, so wie bei anderen Flüssigkeiten auch.⁴² Ein Versuch, die Anisotropie zu quantifizieren, könnte

³⁹ 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 – nicht vorliegt.

⁴⁰ Will sagen: Der Ordnungsparameter aus Glg. 1.5.1 bleibt unverändert.

⁴¹ Es senkt auch die Oberflächenspannung, die Verdampfungsenthalpie und den Brechungsindex.

⁴² Der amorphe Halo ist wegen der Orientierungs-Ordnung nicht kreisförmig. Genau genommen könnte man aus der Abweichung von der Kreisform des amorphen Halo auch das Ausmaß der Orientierungs-Ordnung erschließen. Dieses Verfahren ist aber nicht üblich.

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. Für ein isotropes Medium gilt $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$.⁴³ 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. 1.5.1

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

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. 1.5.1 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 Aufspaltung vom gemittelten Winkel zwischen der Verbindungachse beider Spins und dem Magnetfeld ab.⁴⁴ 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. 1.15 skizziert. Weil der Ordnungsparameter bei T_{NI} (der Übergangstemperatur zwischen nematisch und isotrop) einen kleinen Sprung macht, heißt der Übergang „von schwach-erster-Ordnung“. (Phasenübergänge zweiter Ordnung haben einen solchen Sprung nicht, Abschnitt 1.7.)

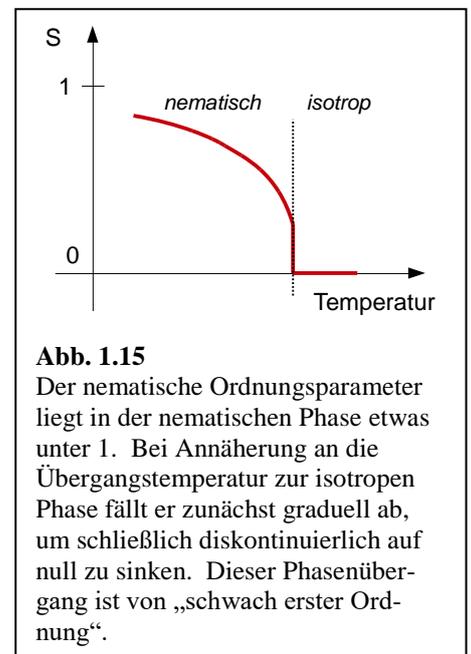


Abb. 1.15

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“.

⁴³ Der Mittelwert errechnet sich als $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} = \frac{-\int_1^{-1} \cos^2 \theta d(\cos \theta)}{-\int_1^{-1} d(\cos \theta)} = \frac{2/3}{2} = \frac{1}{3}$

⁴⁴ Genauer: Von der Größe $\langle \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \rangle$, das 2. Legendre Polynom in $\cos \theta$ tritt auch in dieser Rechnung auf.

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.⁴⁵ 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 Orientierungs-Ordnung aber keine Positions-Ordnung.
- 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 $S = 1/2 (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)$.

1.5.2 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 Brownsche Bewegung ein 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-Konstanten, a dem Partikel-Radius und D dem Abstand zwischen den Oberflächen. Für festes D (z.B. 5 nm, entsprechend etwa 2 Debye-Längen) steigt das vdW-Potential mit steigendem a an, bis man es schließlich nicht mehr durch eine andere abstoßende Wechselwirkung kompensieren kann und Aggregation unvermeidlich wird.

⁴⁵ Lipide in Wasser bilden in einem bestimmten Konzentrationsbereich einen smektischen Flüssigkristall, will sagen, eine lamellare Struktur mit Orientierungs-Ordnung und 1D-Positions-Ordnung. 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.

Wesentlich größere Partikel und Aggregate von Partikeln führen den Namen „granulare Materie“. Bei granularer Materie spielt erstens die Brownsche 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 gern 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.

Merke

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

1.5.3 Polymere

In der Frühphase der Polymerforschung war durchaus unklar, ob Polymere Kolloide seien oder nicht. Es gibt Gemeinsamkeiten (und es gibt natürlich kolloidale Partikel, die aus Polymeren bestehen). Das Merkmal, welches Polymer besonders macht, sind die langen, linearen flexiblen Ketten. Von den vielen Konsequenzen seien die Folgenden erwähnt:

- Falls eine gewisse chemische Unordnung entlang der Ketten besteht, sind die Polymere amorph oder teil-amorph. Es gibt einen Glasübergang mit gradueller Erstarrung bzw. graduelltem Erweichen. Dies ist günstig für die Verarbeitung.
- 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. 1.16). Bei der Streckung einer Kette sinkt die Anzahl der zugänglichen Mikrokonformation der Kette. Im Grenzfall der völlig gestreckten 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 Polymere auch bei tiefen Temperaturen mindestens teil-amorph sind. Weitere Konsequenzen sind das transiente Verhakungs-Netzwerk und die Gummi-Elastizität.

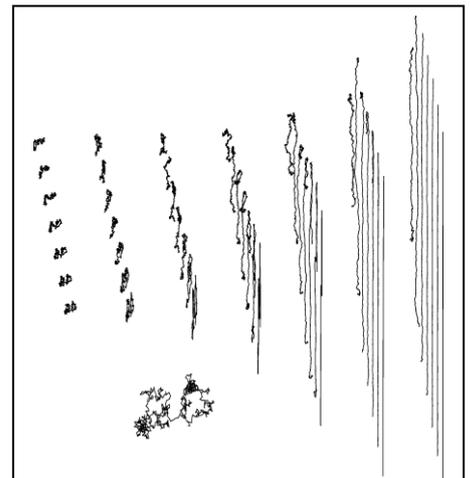


Abb. 1.16

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

1.6 Zur Quantifizierung von Positions-Ordnung anhand von Beugungs-Experimenten

Wie in Abschnitt 1.7 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.⁴⁶ Am Schmelzpunkt verschwinden die Beugungspeaks abrupt. Darauf kommen wir in Abschnitt 1.7 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 Röntgenphotonen, 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 schlicht alle Partikel⁴⁷ als Streusonden verwenden könne. Als Streusonden sind aber nur solche Wellen verwendbar, deren Kohärenzlänge größer ist als die interatomaren Abstände. Außerdem ist es günstig, wenn die Wellenlänge vergleichbar ist mit den Abmessungen der Strukturen, die durch die Beugung vermessen werden sollen. Wenn das Partikel ein Wellenpaket⁴⁸ darstellt, dessen Ausdehnung kleiner ist als der interatomare Abstand, kommt es eben *nicht* zur Beugung an dem betreffenden Kristallgitter.

Nun wird aber die Ausdehnung eines Wellenpaketes nicht kleiner sein können als eine Wellenlänge. Sie kann deutlich größer sein, aber eine wirklich *viel* größere Kohärenzlänge verlangt spezielle Strahlungsquellen wie den Laser. Deshalb ist eine gute Streusonde immer eine Streusonde, deren Wellenlänge im Bereich der interatomaren Abstände liegt. Eine solche Wellenlänge ist auch deshalb günstig, weil dann die Streuwinkel in dem bequemen Bereich liegen (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 möglich⁴⁹). Man muss sie sehr sorgfältig auf eine definierte, kleine Geschwindigkeit bringen. Die üblichen Streusonden 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

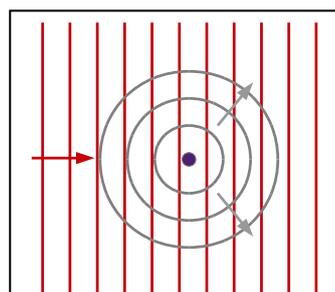


Abb. 1.17
Zur Behandlung der stationären Streuung. Eine ebene Welle regt das Zentral-Partikel an. Dieses sendet eine Sekundärwelle aus. Primärwelle und Sekundärwelle lösen gemeinsam die Schrödinger-Gleichung mit dem Potential des streuenden Partikels.

⁴⁶ Eine Randbemerkung zur Terminologie: Diffraktogramme wie in Abb. 1.23 unten werden manchmal als „Spektren“ bezeichnet. „Spektren“ enthalten aber genau genommen auf der x-Achse eine Frequenz, eine Wellenzahl oder eine Energie. Spektren beschreiben die Verteilung von Frequenzen oder Energien und damit indirekt Vorgänge als Funktion 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*.

⁴⁷ Der Begriff „Welle“ ist aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus weitgehend synonym mit „Partikel“.

⁴⁸ Leicht verkürzt, darf man sich die Kohärenzlänge aus die Ausdehnung des Wellenpaketes denken.

⁴⁹ Es werden auch Beugungsexperiments mit Helium-Atomen durchgeführt. Weil Helium-Atome nicht in Materie eindringen, sieht man nur die Oberfläche der betreffenden Probe.

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.) Die Verwendung von Elektronen ist angezeigt, wenn man sich nur für die Oberfläche von Körpern interessiert. Weil Elektronen geladen sind, dringen sie nur wenige Nanometer weit in Materie ein.

Sei also eine Streusonde gegeben und sei weiterhin eine Probe mit einer nicht-trivialen Verteilung der *Streulängendichte* gegeben. Zum Verständnis der Streulänge betrachte die Abb. 1.17. 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 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 „Streumplitude“ ist der Quotient aus dem Vorfaktor zu diesem $1/R$ -Gesetz und der Amplitude der einfallenden Welle. Da beide Amplituden aber dieselbe Dimension haben, muss dieser Vorfaktor die Dimension einer Länge haben. Man spricht deshalb von der (komplexen) *Streulänge*.

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 „Bornschen 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 Streuereignisse an Punktzentren statt. Dann besagt die Bornsche 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 Durchdringungsvermögen. Licht hat längst nicht immer ein gutes Durchdringungsvermögen. Die Auswertung von Lichtstreu-Experiment an milchigen Proben ist ganz außerordentlich schwierig.

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

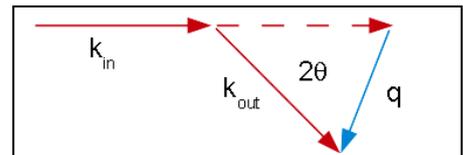


Abb. 1.18

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 $q = |\mathbf{q}| = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$.

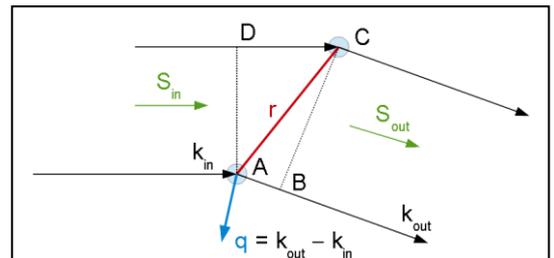


Abb. 1.19

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

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

$\Delta\phi$ ist die Phasendifferenz und δ ist der Gangunterschied. Die anderen Parameter kann man der Abb. 1.19 entnehmen. Vektorielle Größen sind in fett gedruckt. Abb. 1.19 begründet gleichzeitig die Glg. 1.6.1. Von aller überragender Bedeutung ist die Größe \mathbf{q} , der sogenannte Streuvektor. \mathbf{q} ist die Differenz der Streuvektoren von ausgehender und einfallender Welle (Abb. 1.18).

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

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

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.⁵⁰ Eine solche Rücktransformation wird in der Optik durch eine abbildende Linse durchgeführt (Abb. 1.20). Eine Linse führt – falls korrekt positioniert – eine Rücktransformation der Wellen vom k -Raum in den Orts-Raum durch. 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 elektrischen 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 kann bei der „very long baseline interferometry (VLBI)“ durchaus vergleichbar mit dem Durchmesser

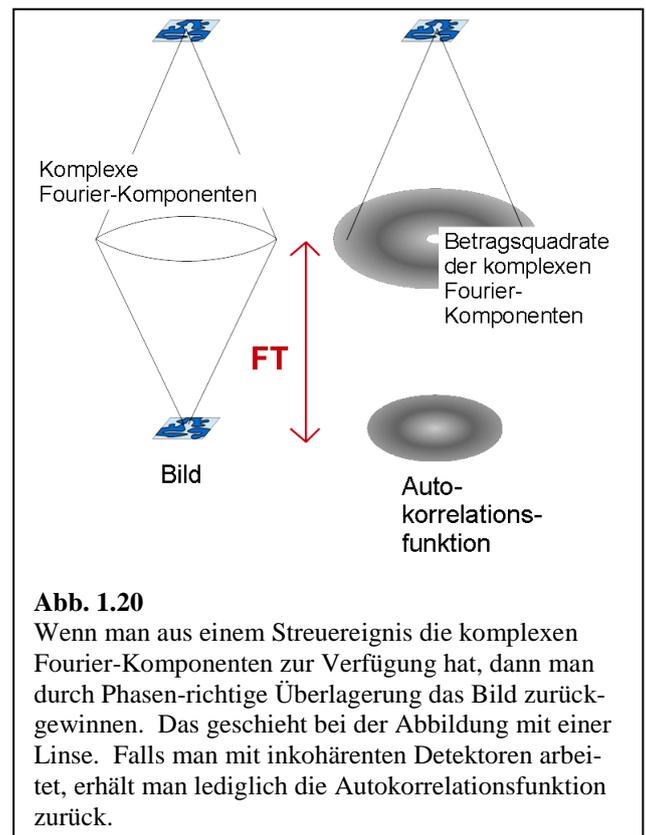


Abb. 1.20

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

⁵⁰ Dabei ist man allerdings „beugungsbegrenzt“, weil es einen bestimmten maximalen \mathbf{q} -Vektor gibt, zu dem die Streu-Amplitude bekannt ist. Nach Rücktransformation von $A(\mathbf{q})$ zu $\rho(\mathbf{r})$ sind Information 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 $d_{\text{min}} \approx 0.61 \lambda / A_N$. d_{min} ist hier der minimale Abstand zweier Punkte, welche noch als getrennt erkannt werden. A_N ist die numerische Apertur, geben als $A_N = n \sin(R/D)$ mit n dem Brechungsindex, R dem Radius der Linse und D deren Abstand vom Gegenstand.

der Erde sein. Man hat dann für die Abbildung eine „Pupille“ mit dem Durchmesser der Erde zur Verfügung. Die 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*.

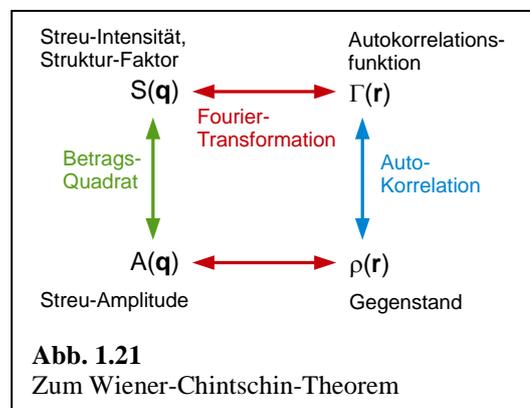
Ein inkohärenten Detektor misst nicht die Amplitude der gestreuten Welle, sondern die Intensität $I(\mathbf{q})$. Es gilt

Glg. 1.6.3

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

Wenn man nur das Betragsquadrat der Streu-Amplituden zur Verfügung hat, kann man nicht ein Bild des Gegenstands, sondern lediglich die *Korrelationsfunktion* des Gegenstands zurückgewinnen. Um

Konsistenz mit der Literatur zu erreichen, wechseln wir nun im Folgenden die Terminologie und sprechen vom Struktur-Faktor $S(\mathbf{q})$ statt von der Streu-Intensität $I(\mathbf{q})$. Struktur-Faktor $S(\mathbf{q})$ und Streu-Intensität $I(\mathbf{q})$ sind dann synonym, wenn das einzelne Streu-Zentrum so viel kleiner ist als die Wellenlänge, dass es isotrop streut.⁵¹ Andernfalls definiert man einen „Form-Faktor“ $F(\mathbf{q})$, welcher das Betragsquadrat der Streu-Amplitude des einzelnen Streuzentrums ist. Für die Streu-Intensität $I(\mathbf{q})$ gilt dann $I(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q})F(\mathbf{q})$ und $S(\mathbf{q})$ beschreibt die Interferenz *zwischen* den Streuzentren. Sei Im Folgenden $F(\mathbf{q}) \approx 1$.



Wir benutzen die Definition der Streu-Amplitude und wenden das Betrags-Quadrat an:

Glg. 1.6.4

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

\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 $\mathbf{u} + \mathbf{r}$:

Glg. 1.6.5

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

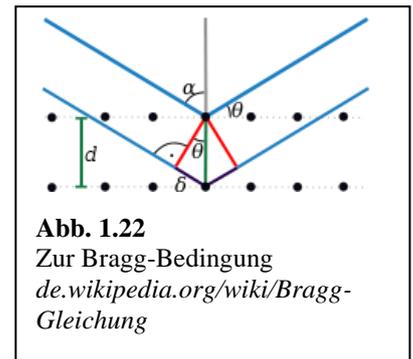
Im zweiten Schritt haben wir die innere Integration über $d^3\mathbf{u}$ ausgeführt und die *Korrelations-Funktion* $\Gamma_\rho(\mathbf{r})$ eingeführt:

⁵¹ Manchmal wird aus dem Struktur-Faktor die Streulänge der streuenden Partikel herausgerechnet. Dann haben $I(\mathbf{q})$ und $S(\mathbf{q})$ unterschiedliche Dimension.

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

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, 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. 1.21).

Wer sich in der Vergangenheit mit Röntgenbeugung 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 nur, 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).⁵² 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:



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

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 Beugungsbedingung ist die zentrale Gleichung, wenn – erstens – ein Kristall vorliegt und wenn – zweitens – das Interesse bei der Gestalt der Einheitszelle liegt. Das ist in der klassischen Strukturbestimmung oft der Fall. Hier geht es *auch* um die konkrete Struktur (welches Gitter? welche Abstände?), aber eine zweite Frage ist, wie gut diese Ordnung erreicht ist.

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“, weil Detektor *und* Probe bewegt werden müssen.⁵³ Die Drehung der Probe entfällt bei den sogenannten Pulver-Proben. Hier handelt es sich um entweder um ein Pulver oder ein polykristallines Material. Wenn die Orientierung der einzelnen Kristallite zufallsgesteuert ist, findet man Beugungsringe (Abb. 1.23). Das Verfahren heißt auch „Debye-Scherrer-Verfahren“. Dieses Vorgehen ist einfacher als die Messung ein Einkristallen. Andererseits kann man natürlich auch nur relativ einfache Kristall-Strukturen anhand lediglich der Beugungsringe bestimmen.

⁵² 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.

⁵³ Heute ist der Detektor oft durch ein zwei-dimensionales Array von Detektoren ersetzt, so dass die Bewegung des Detektors entfällt.

Die Peaks in Abb. 1.23 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 die „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. 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.

Wenn man den Ordnungsparameter als ein Integral über einen Beugungspeak definiert, tragen die Gitterdefekte zweiter Art nicht zur Unordnung bei, denn eine Peak-Verbreiterung lässt das Integral unverändert. Um Defekte zweiter Art als Unordnung quantitativ zu fassen, müsste man die Peak-Breite in irgendeiner Weise in die Definition des Ordnungsparameters mit einbeziehen (was man tun kann).

Bisweilen sind schwache Peaks und ein hoher Untergrund Konsequenz des Umstands, dass die Probe teil-amorph ist. Diese Situation ist von den Defekten erster Art zu unterscheiden. Die Probe ist dann heterogen; sie enthält viele Phasen. Das Peak-Integral ist dann ein über diese Probe gemittelter Ordnungsparameter.⁵⁴

In den Flüssigkeiten gibt es keine strikt periodische Ordnung. Gleichwohl ist das Diffraktogramm nicht trivial. Man sieht einen „amorphen Halo“ (Abb. 1.24a). Diesen wertet man am besten aus, in dem man auf die sogenannte „Paarkorrelationsfunktion“ umrechnet. Achtung: Bei der Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion aus Pulver-Diffraktogrammen gibt es einige mathematische Zwischenschritte, die hier nicht zu interessieren brauchen. Um von Abb. 1.25 oben zu Abb. 1.25 unten zu gelangen, muss man außer der Fourier-Transformation noch einige andere Umformungen anwenden.

Man könnte einen direkten Zusammenhang zwischen der Paarkorrelationsfunktion einerseits

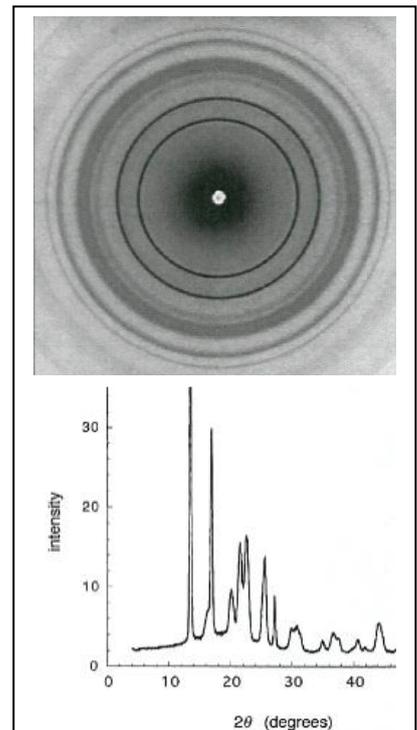


Abb. 1.23

Links: Debye-Scherrer-Aufnahme an einem semikristallinen Polymer (an Poly(3-hydroxybutyrat)).

Rechts: Azimutale Mittelwerte aus dem Bild links.

M. Satkowsky, nach: Roe, R. J., *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press: 2000.

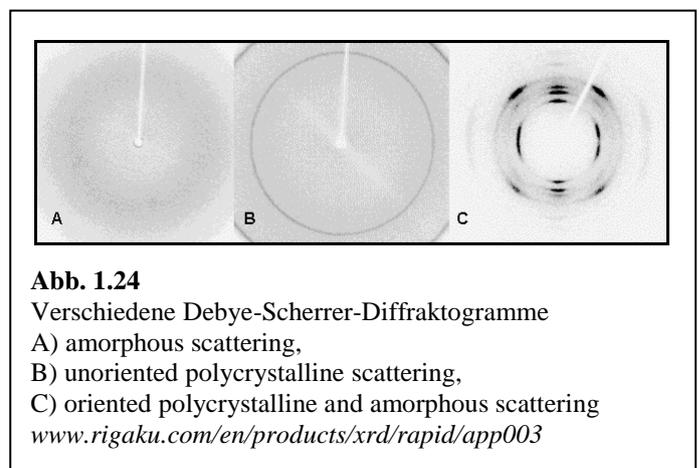


Abb. 1.24

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

⁵⁴ Leider ist die quantitativ exakte Herleitung des Kristallinitätsgrads aus dem Peak-Integral und dem Untergrund mühsam. Eine Dichtemessung führt unter Umständen schneller zum Ziel.

und den Paar-Wechselwirkungen andererseits vermuten.⁵⁵ Eine 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 auch noch höhere Korrelationen) zu betrachten. Leider gibt die Streuung keinen direkten Zugang zu diesen höheren Korrelationen.

Die Paarverteilungsfunktion ist wesentlich einfacher physikalisch zu interpretieren als der amorphe Halo. Insbesondere sieht man sehr deutlich, wie weit die „Nah“-Ordnung reicht. Achtung: „Nahordnung“ ist durch die Paarverteilungsfunktion nicht umfassend beschrieben. Die Winkel und die höheren Korrelationen sind ebenfalls von Bedeutung. Weiterhin: Es besteht in der Regel kein einfacher Zusammenhang zwischen der Paarkorrelationsfunktion und den Paar-Wechselwirkungen.

Merke

- Positions-Ordnung untersucht man mit Streu-Experimenten (auch „Beugungs-Experimenten“ oder „Diffraction“).
- Wichtige Streusonden sind die Röntgen-Photonen, Neutronen und 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, Bornsche Näherung) ist die Streuamplitude 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-Korrelationsfunktion der Streuzentren errechnen. Höhere Korrelationsfunktionen sind nicht zugänglich.
- Aus Pulver-Diffraktogrammen erhält man die Paarkorrelationsfunktion als Funktion des *Betrags* des Abstands.
- Die Paarkorrelationsfunktion zerfällt für langreichweitige Ordnung auch über lange Distanzen nicht. Für Nahordnung strebt sie nach wenigen Molekülabständen zu einem konstanten Wert, letzterer gegeben durch die mittlere Dichte.

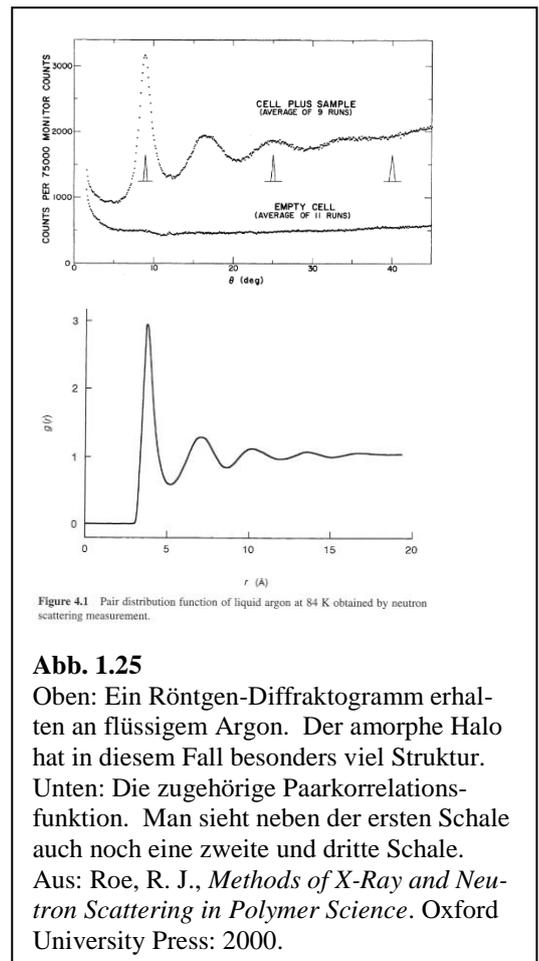


Figure 4.1 Pair distribution function of liquid argon at 84 K obtained by neutron scattering measurement.

Abb. 1.25

Oben: Ein Röntgen-Diffraktogramm erhalten an flüssigem Argon. Der amorphe Halo hat in diesem Fall besonders viel Struktur. Unten: Die zugehörige Paarkorrelationsfunktion. Man sieht neben der ersten Schale auch noch eine zweite und dritte Schale. Aus: Roe, R. J., *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press: 2000.

⁵⁵ Man zieht sich bei der Diskussion der Wechselwirkungen zwischen Molekülen und kolloidalen Partikeln gerne auf die Paar-Wechselwirkungen zurück.

- 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 Polarwinkel auf. Kristalle zeigen dann Peaks, Flüssigkeiten zeigen einen amorphen Halo.
- Die Peak-Intensität kann als Ordnungsparameter gelten. Der Ordnungsparameter fällt am Schmelzpunkt abrupt und diskontinuierlich auf null ab.
- Die endliche Peak-Breite und der Untergrund gehen auf „Defekte zweiter Art“ und „Defekte erster Art“ zurück.

1.7 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 Zustand zugeschnitten ist. Diese Ordnungsparameter werden für die verschiedenen Formen der Ordnung (Entmischung, Magnetismus, nematische Orientierung oder Kristallisation) verschieden sein. Es wird stets eine Korrelation zwischen den Werten dieser Ordnungsparameter und der Negentropie geben, aber man kann nicht erwarten, dass dieser Zusammenhang einfach ist. Das liegt daran, dass die Ordnungsparameter stets Teilaspekte der Ordnung (Orientierung, Position, Konzentration) beschreiben, 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. Für makroskopische Systeme gibt es keine graduellen Phasenübergänge.⁵⁶ Für Systeme mit endlicher Partikel-Anzahl *gibt* es diese graduellen Übergänge. Die Avogadro-Zahl ist so hoch, dass diese – im Prinzip endliche – Breite der Übergänge unmessbar klein ist. Man spricht auch vom „thermodynamischen Limes“.

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

⁵⁶ Wir gehen über eher exotische Ausnahmen und Sonderfälle hinweg. Ein Beispiel: Das Schmelzen eines Kristalls könnte man sich grundsätzlich als eine dramatische Zunahme der Anzahl der Defekte vorstellen, die solange fortschreitet, bis das Gitter nicht mehr erkennbar ist. Die Anzahl der Defekte könnte grundsätzlich auch kontinuierlich von der Temperatur abhängen. Kontinuierliche „defect unbinding transitions“ gibt es, aber sie dürfen als die Ausnahme gelten.

Entlang derselben Linie: Die hier behandelte Klassifikation von Phasenübergängen kann – auch ohne molekulare Details zu betrachten – verfeinert werden. Näheres wird zum Beispiel im Wikipedia-Artikel zu Phasenübergängen beschrieben.

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

Es kann auch sein, dass nur die erste Ableitung des Ordnungsparameters nach der treibenden Größe (letztere oft die Temperatur) unstetig ist. Der Ordnungsparameter als Funktion von (z.B.) der Temperatur ist dann stetig. Solche Phasenübergänge heißen *Übergänge zweiter Ordnung*.⁵⁷ Phasenübergänge zweiter Ordnung haben stets einen „kritischen Punkt“. Beispiele sind die Entmischung am kritischen Punkt, der Verdampfung am kritischen Punkt, der Ferromagnetismus und die Supraleitung. Der kritische Punkt ist durch große Fluktuationen charakterisiert. Für Phasenübergänge zweiter Ordnung spielt das Konzept des Ordnungsparameters seine volle Stärke aus. Diese Übergänge haben einige universelle Eigenschaften. Das liegt im Kern daran, dass am kritischen Punkt die Fluktuationen die molekularen Details überdecken. Die Fluktuationen haben keine charakteristische Längenskala. Es resultiert eine Reihe von Potenzgesetzen, deren Exponenten universell sind. Auf Potenz-Gesetze und Skalen-Invarianz wird in Abschnitt 1.8 eingegangen. Das solche Potenzgesetze mit bestimmten universellen Exponenten existieren, kann man sich relativ einfach anhand der Landau Theorie klarmachen. Wir führen die Landau-Theorie weiter unten kurz ein. Die Landau-Theorie hat den Schönheitsfehler, dass die Zahlenwerte der betreffenden Exponenten nicht mit dem Experiment übereinstimmen. Die Landau-Theorie ist der Rahmen und die Grundlage für eine verbesserte Theorie, die sogenannte Renormierungs-Gruppen-Theorie. Die letztere führt zu den korrekten Exponenten.

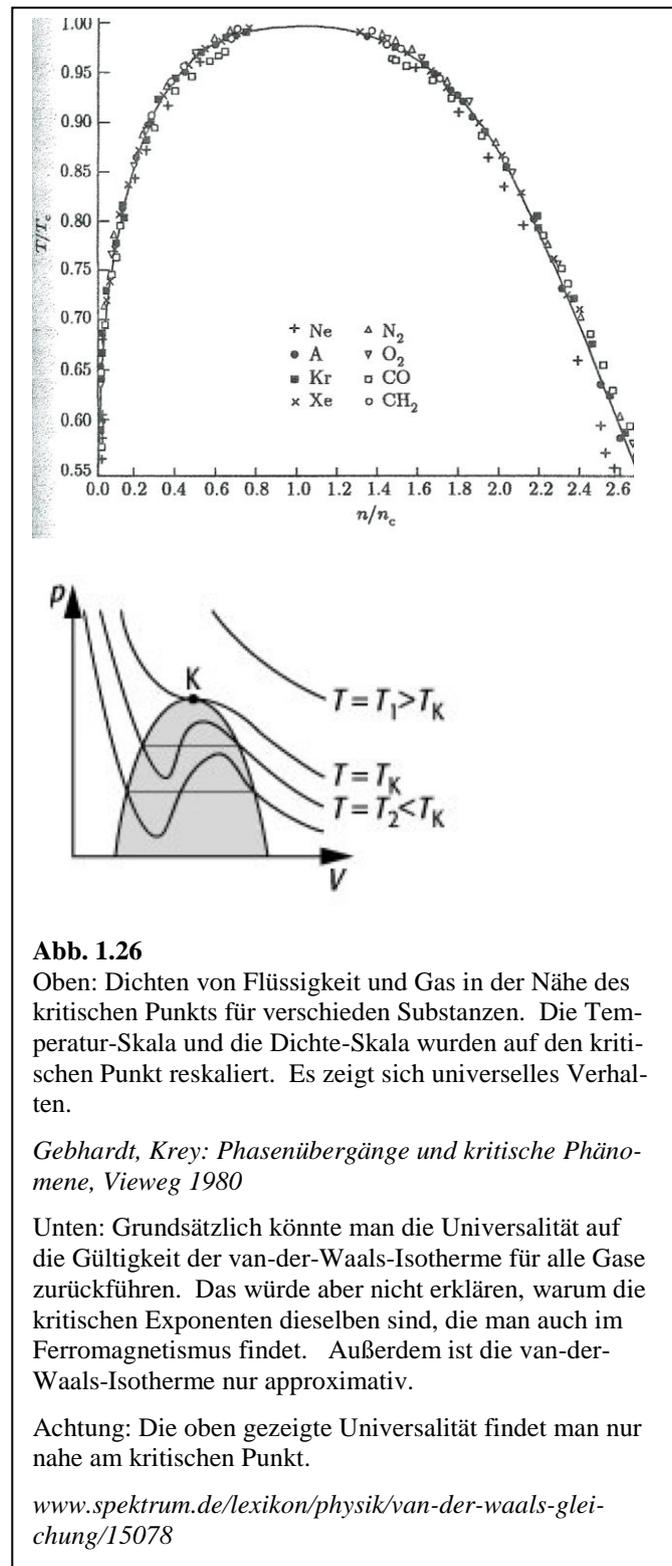


Abb. 1.26

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.

Gebhardt, Krey: Phasenübergänge und kritische Phänomene, Vieweg 1980

Unten: 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.

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

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

⁵⁷ Ein Phasenübergang dritter Ordnung hätte eine Unstetigkeit in der zweiten Ableitung des Ordnungsparameters. Solche Übergänge haben kaum praktische Bedeutung.

Wir gehen von drei Beispielen aus:

a) Flüssig/Gas-Koexistenz nahe dem kritischen Punkt

Der Ordnungsparameter ist der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf (Abb. 1.26). 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 $(T_c - T)^\beta$ mit β einem „kritischen Exponenten“. Der Vorfaktor ist nicht universell. Der Exponent ist aber für alle Flüssigkeiten gleich. Außerdem tritt derselbe Exponent bei der Entmischung und den Ferromagnetismus auf. Man könnte vermuten, die Universalität gehe auf die universelle Geltung der van-der-Waals-Isotherme⁵⁸ zurück. Die letztere ist aber nur approximativ. Außerdem kann sie nicht erklären, dass derselbe Exponent auch für andere Phasenübergänge zweiter Ordnung 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 b). Für diesen letzteren Fall zeigt Abb. 1.27 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 nicht erklären, warum der Exponent 0.35 ist, wie für die Flüssig-Dampf-Koexistenz und den Ferromagnetismus.

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 $(T_c - T)^\beta$ mit $\beta = 0.35$ einem universellen Exponenten.⁵⁹ Die Richtung der Magnetisierung ist zufallsbestimmt. Es findet ein „spontaner Symmetriebruch“ statt. Denselben Exponenten findet man

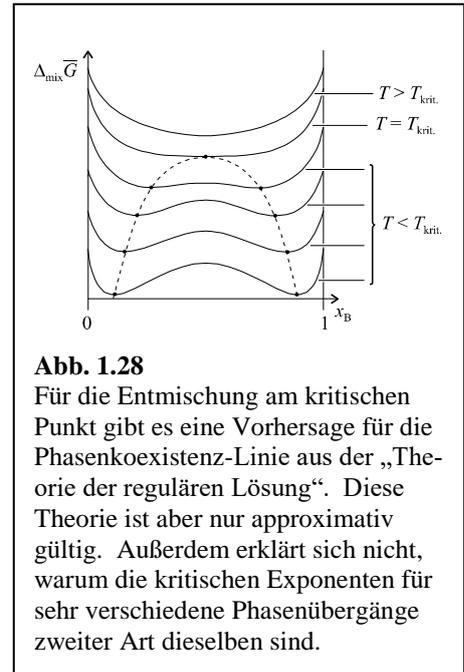


Abb. 1.28

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.

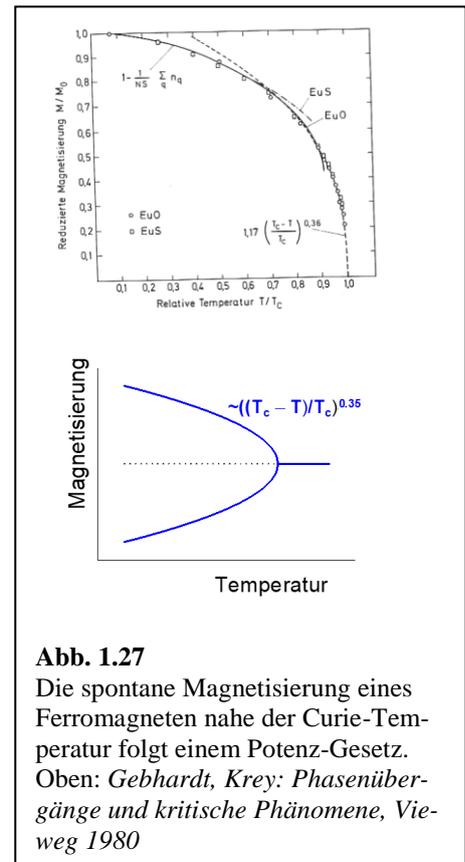


Abb. 1.27

Die spontane Magnetisierung eines Ferromagneten nahe der Curie-Temperatur folgt einem Potenz-Gesetz. Oben: Gebhardt, Krey: Phasenübergänge und kritische Phänomene, Vieweg 1980

⁵⁸ $(p - a/(nV)^2)(V - nb) = RT$

⁵⁹ 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“.

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.

Der Erklärung dieses universellen Verhaltens liegt die folgende Überlegung zugrunde. Von maßgeblicher Bedeutung bei Phasenübergängen ist die Änderung des Ordnungszustands. Es liegt deshalb nahe, die Freie Energie A als (indirekte) Funktion des Ordnungsparameters ϕ aufzufassen. 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.⁶⁰ Wir betrachten eine Situation, bei der $A(\phi)$ symmetrisch in ϕ ist. Dann sind nur gerade Potenzen erlaubt. Landau folgend schreibt man (Abb. 1.29):

$$A(\phi) = a(T - T_c)\phi^2 + b\phi^4 \quad \text{Glg. 1.7.1}$$

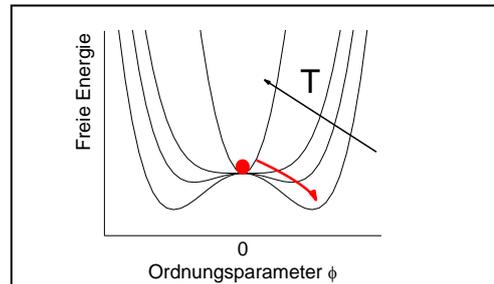


Abb. 1.29
Die Abhängigkeit der Freien Energie vom Ordnung-Parameter für Temperaturen größer und kleiner als T_c . Bei Abkühlen zu T_c wird aus dem Minimum bei $\phi = 0$ eine Maximum. Es kommt zu einem spontanen Symmetrie-Brech.

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 $\phi = 0$. Bei $T < T_c$ wird aus diesem Minimum eine Maximum. Wir setzen die erste Ableitung gleich null und finden

Glg. 1.7.2

$$2a(T_c - T)\phi + 4b\phi^3 = 0$$

Aufgelöst nach ϕ ergibt sich

Glg. 1.7.3

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

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. 1.7.2 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. 1.7.2, resultiert ein anderer Exponent. Terme von Form ϕ^2 und ϕ^4 sind die einfachste Wahl. Die Einfachheit ist ihre Rechtfertigung.

⁶⁰ 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.)

Beachten Sie das „±“ in Glg. 1.7.3. 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. 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.)

Neben dem Ordnungsparameter folgen auch die anderen thermodynamischen Parameter Potenzgesetzen, soweit sie sich aus der freien Energie ableiten. Betrachte als Beispiel die spezifische Wärmekapazität unterhalb von T_c . Wir rechnen rückwärts:

Glg. 1.7.4

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(A + TS)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(A + T \left(-\frac{dA}{dT} \right) \right)$$

Es wurde benutzt, dass die freie Energie A gegeben ist als $A = U - TS$ mit U der inneren Energie und S der Entropie. Um die spezifische Wärmekapazität zu errechnen, benötigen wir also den Kenntnis der Funktion $A(T)$. An dieser Stelle machen wir die zentrale (und unzutreffende) Annahme aller „Mean-Field-Theorien“. Wir benutzen für die Berechnung von $A(T)$ die Glg. 1.7.1 und ersetzen ϕ durch den Wert ϕ_{min} , will sagen: den Wert von ϕ , in dem die Funktion $A(\phi)$ ihr Minimum annimmt. Wir vernachlässigen also Fluktuationen um diesen Wert. Das ist oft zulässig, aber nahe bei T_c problematisch, weil bei dieser Temperatur die Funktion $A(\phi)$ ein ganz breites Minimum hat. Wie dem auch sei: Wir schreiten voran und ersetzen in Glg. 1.7.2 ϕ durch ϕ_{min} aus Glg. 1.7.3 und erhalten

Glg. 1.7.5

$$\begin{aligned} A(T) &= a(T - T_c) \phi_{min}^2(T) + b \phi_{min}^4(T) \\ &= a(T - T_c) \left(\frac{-a(T - T_c)}{2b} \right) + b \left(\frac{-a(T - T_c)}{2b} \right)^2 = -\frac{a^2}{2b} (T - T_c)^2 + \frac{a^2}{4b} (T - T_c)^2 \\ &= -\frac{a^2}{4b} (T - T_c)^2 \end{aligned}$$

Mit dieser Relation erhalten wir die Innere Energie U als

Glg. 1.7.6

$$\begin{aligned} U &= A + TS = -\frac{a^2}{4b} (T - T_c)^2 + T \frac{a^2}{2b} (T - T_c) \\ &= \frac{a^2}{4b} \left(-(T - T_c)^2 + 2T(T - T_c) \right) = \frac{a^2}{4b} (T^2 - T_c^2) \end{aligned}$$

Ableiten nach T ergibt

Glg. 1.7.7

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{a^2}{2b} T$$

Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass oberhalb der kritischen Temperatur die spezifische Wärmekapazität verschwindet. ($C_V = 0$ für $T > T_c$). Die Vorhersage von Glg. 1.7.7 und ein experimentelles Beispiel sind in Abb. 1.31 gezeigt.⁶¹

Wir erweitern nun das Modell, um auch einer möglichen Suszeptibilität Rechnung zu tragen. Es könnte ein äußeres Feld geben, welches den Wert des Ordnungsparameters verschiebt. Zum Beispiel könnte ein Magnetfeld eine Magnetisierung erzeugen. Das äußere Magnetfeld heißt unten H , aber damit soll nicht gemeint sein, dass es sich zwingend um ein Magnetfeld handeln muss. In diesem erweiterten Modell ist die Freie Energie gegeben als

Glg. 1.7.8

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

Sie Suszeptibilität χ wird definiert als

Glg. 1.7.9

$$\chi = \left. \frac{d\phi}{dH} \right|_{\phi=\phi_{\min}}$$

Wir bestimmen zunächst erneut den Wert des Ordnungsparameters aus der Minimalbedingung:

Glg. 1.7.10

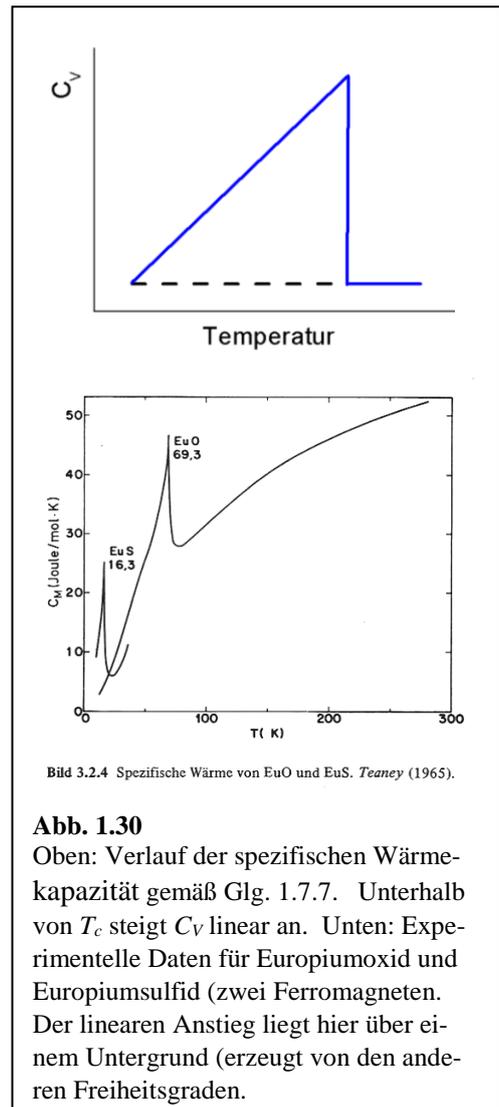
$$\begin{aligned} \left. \frac{dA}{d\phi} \right|_{\phi=\phi_{\min}} &= 0 \\ 2a(T - T_c)\phi_{\min} + 4b\phi_{\min}^3 - H &\equiv 0 \\ \phi_{\min} &\approx \frac{H}{2a(T - T_c)} \end{aligned}$$

Die Suszeptibilität ergibt sich als

Glg. 1.7.11

$$\chi \approx \frac{1}{2a(T - T_c)} \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{mit } \gamma = 1$$

Die Suszeptibilität divergiert also am kritischen Punkt. Für den Fall des Paramagnetismus führt dieser Sachverhalt den Namen Curie-Weiß-Gesetz. Der Exponent γ ist aber nicht 1, wie von der Landau-Theorie vorhergesagt, sondern 1.33.



⁶¹ An dieser Stelle wird manchmal zwischen den Phasenübergängen zweiter Ordnung im Ehrenfest'schen Sinn und den „ λ -Übergängen“ unterschieden. Für beide ist der Ordnungsparameter stetig. Bei den λ -Übergängen gibt es zwar keine latente Wärme, aber die Wärmekapazität divergiert gleichwohl bei T_c . Bei den Phasenübergängen zweiter Ordnung im Ehrenfest'schen Sinn macht die Wärmekapazität einen Sprung, ohne zu divergieren. Diese Übergänge sind selten. Ein Beispiel ist die Suprafluidität von Helium 3.

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. 1.7.12

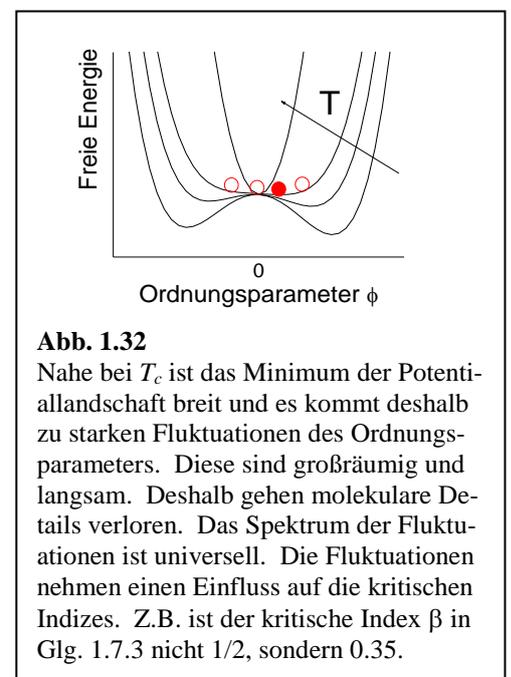
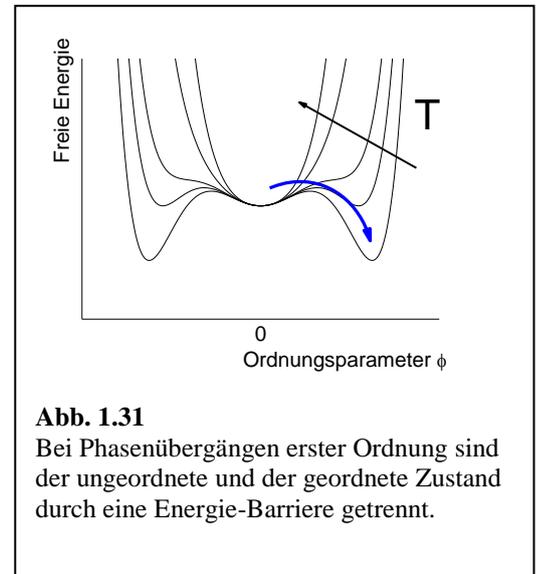
$$A(\phi) = c\phi^2 + a(T - T_c)\phi^4 + b\phi^6$$

Abb. 1.31 zeigt $A(\phi)$ gemäß Glg. 1.7.12 in der Nähe des Phasenübergangs. Es gibt eine Barriere und einen diskontinuierlichen Sprung des Ordnungsparameters. Für diesen Fall heißt T_o nicht „kritische Temperatur“, weil es kein kritisches Verhalten im Sinne von Fluktuationen und Skalenirrelevanz gibt. Glg. 1.7.12 sagt vorher, dass es zu einem Sprung in ϕ kommt.⁶² Darüber hinaus macht sie aber keine quantitativen Aussagen von Bedeutung. Deshalb ist die Landau-Theorie für Phasenübergänge erster Ordnung weitgehend irrelevant (abgesehen von der Klassifikation als solcher).

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 – so wie alle „Mean-Field-Theorien“ – die Fluktuationen vernachlässigt. Wegen der Fluktuationen darf der zeitgemittelte Ordnungsparameter nicht mit ϕ_{min} identifiziert werden. Ein Beispiel: Als in Glg. 1.7.5 $A(\phi)$ durch $A(\phi_{min})$ ersetzt wurde, wurde fälschlicherweise davon ausgegangen, dass der Ordnungsparameter immer nahe beim Minimum der Potential-Landschaft liegt. Das ist nahe am kritischen Punkt eine schlechte Approximation, weil die Potential-Landschaft flach ist und die thermische Energie den Parameter ϕ häufig Werte abseits von ϕ_{min} einnehmen lässt (Abb. 1.32).

An dieser Stelle können wir die Argumente nur skizzieren. Nahe am kritischen Punkt werden die Fluktuationen groß, sie werden großräumig, und sie werden langsam. Dabei gibt es aber weder eine charakteristische räumliche, noch eine charakteristische zeitliche Skala. Es herrscht „Skalen-Invarianz“. Wie im Abschnitt 1.8 diskutiert, folgen aus der Skalen-Invarianz stets Potenzgesetze. Die kritischen Exponenten werden in Rahmen der Renormierungs-Gruppen-Theorie (Wilson, Nobelpreis 1982) errechnet.

Skaleninvarianz und die Renormierungs-Gruppen-Theorie spielen in der Physik der Elementarteilchen eine große Rolle, weil sie auch auf die „Vakuumfluktuationen“ anwendbar sind. Das quantenmechanische Vakuum ist aufgrund der Unschärfe-Relation



⁶² Achtung: Der Phasenübergang erster Ordnung tritt bei einer Temperatur ein, die etwas tiefer liegt als T_c .

mitnichten „leer“. Es enthält fluktuierende Felder und Wellenfunktionen aller Art – alle ohne charakteristische Skala. Als man gelernt hatte, mit solchen Fluktuationen konsistent umzugehen, war der Schlussstein auf das „Standard-Modell der Physik“ gesetzt.

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. Diese Funktion wird nahe der Phasenübergangstemperatur als eine Potenzreihe in ϕ geschrieben, wobei die Koeffizienten temperaturabhängig sind.
- Die Landau-Theorie sagt für die Temperatur-Abhängigkeit von vielen physikalischen Parametern Potenz-Gesetze vorher. Die Exponenten sind universell.
- Die Landau-Theorie ist eine Mean-Field-Theorie. Sie vernachlässigt den Umstand, dass die Fluktuationen am kritischen Punkt groß sind.
- Die verbesserte Theorie führt den Namen Renormierungs-Gruppen-Theorie. Es bleibt bei der Universalität der Exponenten, aber die Werte der Exponenten ändern sich. Basis der Universalität ist, dass die langsamen und großräumigen Fluktuationen die molekularen Details überdecken. Die Fluktuationen haben keine charakteristische Skala.

1.8 Exkurs: Potenzgesetze und Skalen-Invarianz

Potenzgesetze spielen in der Physikalischen Chemie eine besondere Rolle, weil sie in einer „Skalen-Invarianz“ begründet sein können. Eine Skalen-Invarianz ist eine Symmetrie, so wie die Translationsinvarianz („Ein Experiment liefert an zwei Orten dasselbe Ergebnis“) oder die Zeitinvarianz. 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

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

Glg. 1.8.1

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 als⁶³

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

Glg. 1.8.2

Der Beweis dieses Sachverhalts kann nicht in einer Zeile geschehen. Ein Teilaspekt ist aber einfach zu verstehen. Alleine 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

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

Glg. 1.8.3

α ist der *Skalen-Exponent*. Auf der rechten Seite in Glg. 1.8.3 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

⁶³ In drei Dimensionen wird aus dem Term $2Dt$ in Glg. 1.8.2 der Term $6Dt$.

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. 1.8.3 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 Skaleninvarianz allgemein. Glg. 1.8.3 enthält zwei offene Parameter: den Skalensexponenten 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. 1.8.2) 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. 1.8.3 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 Skalensexponenten 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 Skalensexponenten 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

$$y = Ax^\beta \tag{Glg. 1.8.4}$$

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 Skalensexponent. Wenn wir auf beiden Seiten den Logarithmus bilden erhalten wir

$$\ln y = \ln A + \beta \ln x \tag{Glg. 1.8.5}$$

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 Daten über zwei Dekaden (besser: drei Dekaden) vorliegen.

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. 1.33 zeigt die experimentellen Daten. R_g kann hier als der Knäueldurchmesser gelten. (Es ist der „Gyrationsradius“, gegen als $\langle (r - r_{CM})^2 \rangle^{1/2}$ mit r_{CM} dem Massenschwerpunkt.) M_w ist Molekulargewicht (genauer: ein Mittelwert desselben), also in etwa die Anzahl der Segmente mal das Monomergewicht. 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 Daten schwarz gezeichneten Daten (Quadrate) aus Abb. 1.33 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) durch. Der betreffende Skalen-Exponent (der sogenannte Flory-Exponent) ist in drei Dimensionen etwa 0.59 . Das letztere ist ein Ergebnis von Computer-Simulationen, zu vergleichen mit dem experimentellen Wert von 0.615 aus Abb. 1.33, 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. 1.33.

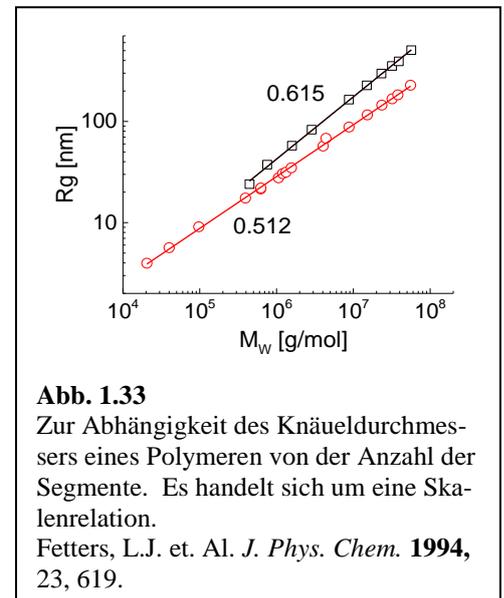


Abb. 1.33
Zur Abhängigkeit des Knäueldurchmessers eines Polymeren von der Anzahl der Segmente. Es handelt sich um eine Skalenrelation. Fetters, L.J. et. Al. *J. Phys. Chem.* **1994**, 23, 619.

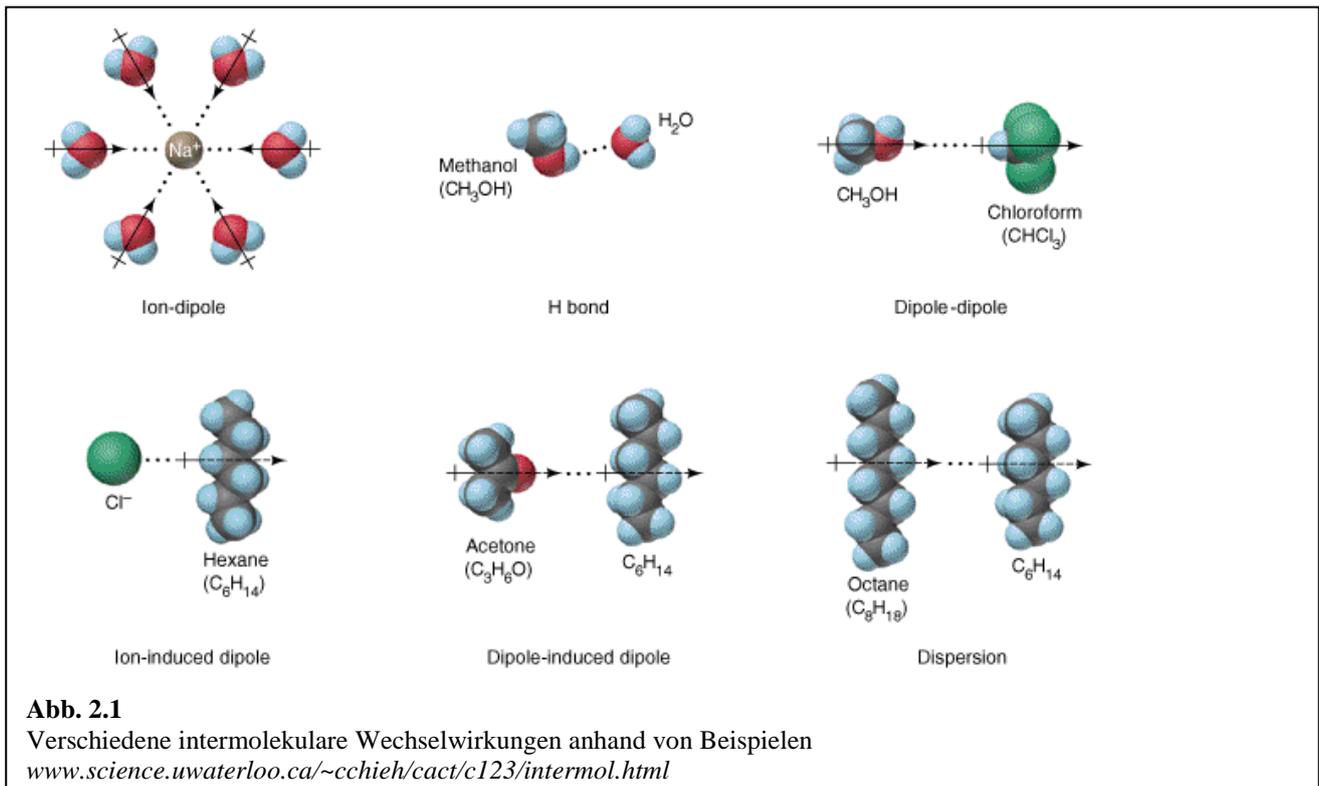
Merke

- Eine Skalen-Invarianz von statistischen Eigenschaften kann man als eine Symmetrie auffassen.
- Skalen-Invarianz zieht Potenz-Gesetze nach sich.

2 Wechselwirkungen zwischen Molekülen

2.1 Allgemeines

Die Art und Weise, wie Moleküle die Eigenschaften von Materialien bestimmen, ist eines der großen Themen der Physikalischen Chemie.⁶⁴ 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, dass die Mittelwertbildung unter Vernachlässigung der Fluktuationen (über Dichte, Polarisation, ...) oft nicht zielführend ist.

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 Wechselwirkung 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?

⁶⁴ Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces. Elsevier 2011.

- Wie spezifisch ist die Wechselwirkung? In wieweit werden bestimmt Moleküle und nur diese „erkannt“?

Im Folgenden besprechen wir vor allem *Paar-Wechselwirkungen*. 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 2.5). Drei-Körper-Wechselwirkungen gelten als kompliziert. Die hydrophobe Wechselwirkung (Abschnitt 2.11) ist ein Spezialfall einer Anziehung zwischen zwei Partnern, die durch dritte Moleküle *induziert* wird. Dieser spezielle Fall ist leidlich gut verstanden.

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 sind⁶⁵) und die hydrodynamischen Wechselwirkungen. Hydrodynamischen Wechselwirkungen sind 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.

2.2 Die chemischen Bindungen und die Austausch-Wechselwirkung

Die "starken" Wechselwirkungen in der Chemie sind die chemischen Bindungen und die Austausch-Wechselwirkung. Die chemischen Bindungen haben eine Energie von einigen 100 kJ/mol. (zu vergleichen mit RT bei 298 K: 2.48 kJ/mol). Die Austausch-Wechselwirkung verbietet den Orbital-Überlapp und ist damit die wichtigste abstoßende Wechselwirkung der Chemie. Sie bewirkt den starken Ausstieg bei kleinen Abständen in 6-12-Potential. Orbital-Überlapp ist zwar energetisch teuer, aber man kann diesen Preis nicht auf einfachem Weg mit einer Zahl qualifizieren.

Bei den chemischen Bindungen unterscheidet man:

- die ionische Bindung, hervorgerufen durch die Oktettregel und damit letztlich durch die Quantenmechanik (Schalenstruktur des Atoms, Elektronegativität).
- die metallische Bindung, hervorgerufen durch die Delokalisations-Energie.
- die kovalente Bindung, ebenfalls nur quantenmechanisch zu verstehen.

2.3 Die Coulomb-Wechselwirkung

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

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

Glg. 2.3.1

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

⁶⁵ 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.

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 ($4\pi r^2 1/r \sim r$). 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 die Elektroneutralität erzwingt. Elektrostatische Wechselwirkungen werden auf makroskopischer Skala meistens in der ein oder anderen Weise abgeschirmt. Es gibt Ausnahmen:

- Durch triboelektrische Vorgänge (auch „Reibungselektrizität“) kommt es zu Aufladungen 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 wie die Bindungsenergie von Metallen.⁶⁶ Im Gegensatz zu Diamant und Gold löst NaCl sich in Wasser auf (s.u.).
- In *Wasser* (genauer: in dielektrischen Medien) ist die Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen *dielektrisch* abgeschirmt. In Wasser ist diese Abschirmung besonders stark. Die Wassermoleküle orientieren sich im elektrischen Feld. Die so entstandene Polarisierung senkt das Feld. Das Wechselwirkungspotential ist dann

⁶⁶ 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 Übergangsbereich. Z.B. ist die „Lewis-Basizität“ (die Neigung, von einem Nachbarn eine Partial-Ladung aufzunehmen) einer der Parameter, mit denen die Affinität von Molekülen zu anderen Molekülen parametrisiert werden (Fußnote 16). 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.

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

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. 2.2).⁶⁷ 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“. Im zeitlichen Mittel ist natürlich in einer Gegenionen-Wolke nur etwa ein Gegenion enthalten. 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

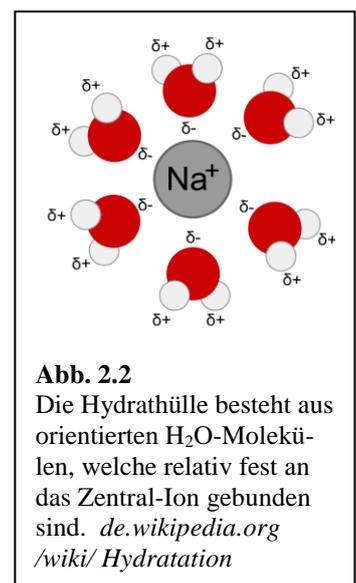
$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

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. Das ist ein Problem in der molekularen Biophysik.

- 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 $-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$.
- Die Coulomb-Wechselwirkung ist bei Abständen im sub-nm Bereich ähnlich stark wie die kovalente Bindung und die metallische Bindung.
- Weil die Coulomb-Wechselwirkung so stark ist, erzwingt sie auf makroskopischer Ebene Elektroneutralität.
- Die Coulomb-Wechselwirkung ist häufig durch Gegenladungen und/oder orientierte Gegenionen abgeschirmt. In Wasser unterscheidet man zwischen dielektrischer Abschirmung durch die Solvat-



⁶⁷ 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) bilden die „assoziierenden Lösungsmittel“.

Hülle (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.

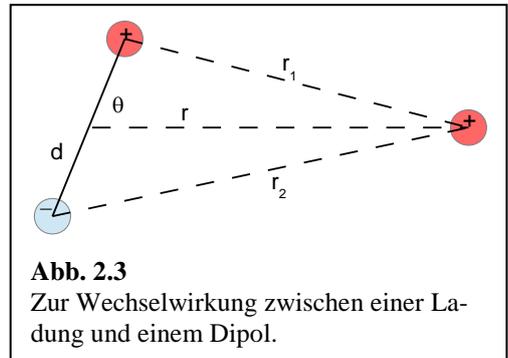
2.4 Wechselwirkung zwischen elektrischen Multipolen

Betrachte zunächst die Wechselwirkung zwischen einer Ladung (einem elektrischen Monopol) und einem Dipol (Abb. 2.3). Ein Dipol bestehe für den Moment aus zwei Punktladungen, welche einen Abstand d voneinander haben.⁶⁸ Aus dem Coulomb-Gesetz folgt, dass das Potential gegeben ist als

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

Glg. 2.4.1

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



$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r - \frac{d}{2} \cos\theta} - \frac{1}{r + \frac{d}{2} \cos\theta} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left(\frac{1}{1 - \frac{d}{2r} \cos\theta} - \frac{1}{1 + \frac{d}{2} \cos\theta} \right)$$

$$\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left(\left(1 + \frac{d}{2r} \cos\theta \right) - \left(1 - \frac{d}{2r} \cos\theta \right) \right) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} (ed) \cos\theta$$

Glg. 2.4.2

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 zwischen ihnen d nur als Produkt auf. Man nennt dieses Produkt das *Dipolmoment* μ :

$$\vec{\mu} \approx -e\vec{d}$$

Glg. 2.4.3

Das Dipolmoment zeigt per Definition zur positiven Ladung. Falls der Körper zur Linken in Abb. 2.2 nicht aus zwei Punktladungen besteht, sondern eine kontinuierliche Ladungsverteilung hat, erweitert man die Definition des Dipolmoments zu

$$\vec{\mu} \approx \int \rho(\vec{r}) \vec{r} d^3\vec{r}$$

Glg. 2.4.4

Ein „Dipol“ besteht also nicht zwingend aus zwei Monopolen. Für den Quadrupol Q (ein Tensor 2. Stufe) gibt es eine analoge Definition

⁶⁸ Quantenmechanisch errechnet sich der Erwartungswert des Dipolmoments als $\langle \vec{\mu} \rangle = -e \langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle = -e \int \psi^* \vec{r} \psi d^3r$

$$Q_{ij} \approx \int \rho(r) r_i r_j d^3\vec{r}$$

Um Multipole in voller Allgemeiner 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 hat, 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 Quadrupol und einen Monopol usw.

Wir beschränken uns im Folgenden auf Dipole. Die oben genannten Regeln gelten für statische Dipole (zu unterscheiden von bewegten Dipolen, s. Abschnitt 2.5) und sie gelten für permanente Dipole (zu unterscheiden von induzierten Dipolen, s. Abschnitt 2.6). Weiterhin sei nochmals daran erinnert, dass die Potenzgesetze nur im Fernfeld gelten. In kondensierter Materie befinden sich die Wechselwirkungspartner oft im Nahfeld 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 Wasserstoff-Brückenbindung (und allgemeiner Dipole, welche ein partiell positiv geladenes H-Atom enthalten) einen Sonderfall darstellen. Weil das Proton so klein ist, gilt die Fernfeld-Näherung nicht und die Wechselwirkung des partiell positiv geladenen H-Atoms mit anderen Ionen und Dipolen kann leicht ein Vielfaches von $k_B T$ ausmachen. Eine weitere Besonderheit der H-Brücken: Weil die Protonen tunneln können, muss man H-Brücke eigentlich quantenmechanisch behandeln. Das erschwert ihre quantitative Modellierung im Rahmen der Molekulardynamik enorm.

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).

2.5 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 schon einmal begegnet. Es handelt sich um einen Prozess mit Rückkoppelung. 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

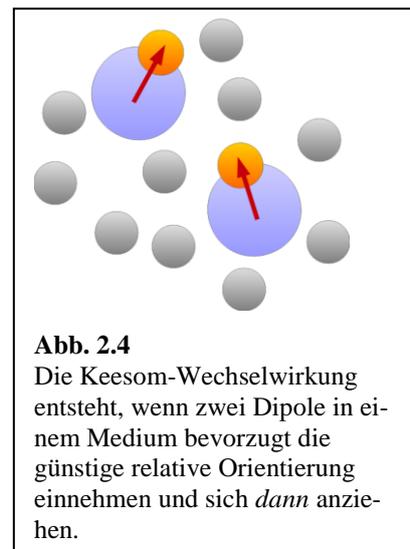


Abb. 2.4
Die Keesom-Wechselwirkung entsteht, wenn zwei Dipole in einem Medium bevorzugt die günstige relative Orientierung einnehmen und sich *dann* anziehen.

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 noch *fluktuierenden* Größen. Die wichtigen Beispiele sind die Keesom-Wechselwirkung zwischen rotierenden Dipolen und die Londonsche Dispersions-Wechselwirkung.

Die Keesom Wechselwirkung ist in Abb. 2.4 illustriert. Zwei Dipole in einer Flüssigkeit nehmen mitnichten immer die günstige Orientierung ein. Die günstige Orientierung ist lediglich statistische bevorzugt. Diese statistische Bevorzugung führt jedoch ebenfalls zu einer anziehenden Kraft. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Dipolen ist gegeben als

$$U(\theta_1, \theta_2, r) = -\mu_1 \mu_2 \frac{2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \cos \phi \sin \theta_1 \sin \theta_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \\ = U_0(r) f(\theta_1, \phi, \theta_2, \phi) \quad \text{Glg. 2.5.1}$$

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 Quelle in 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, so dass der zugehörige Winkelanteil der Energie $f(\theta_1, \theta_2, \phi)$ exponentiell verteilt ist:

$$p(\theta_1, \theta_2, \phi, r) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-U_0(r) f(\theta_1, \theta_2, \phi)}{k_B T}\right) \quad \text{Glg. 2.5.2}$$

p ist hier 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. 2.5.1 über alle Winkel mitteln, aber dabei berücksichtigen, dass gemäß Glg. 2.5.2 manche Winkel häufiger auftreten als andere. Diese Winkel haben ein höheres statistisches Gewicht. Die betreffende Mittelwert-Bildung schreibt sich als

$$U_{Keesom}(r) = U_0(r) \left\langle f(\theta_1, \theta_2, \phi) p(\theta_1, \theta_2, \phi) \right\rangle_{\theta_1, \theta_2, \phi} \\ = \frac{U_0(r)}{Z} \left\langle f(\theta_1, \theta_2, \phi) \exp\left(\frac{-U_0(r) f(\theta_1, \theta_2, \phi)}{k_B T}\right) \right\rangle \quad \text{Glg. 2.5.3}$$

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

Eckige Klammern bezeichnen einen Mittelwert. Die (relative langwierige) Berechnung des Mittelwerts ist in Quelle 64 vorgeführt. Das Ergebnis ist

Glg. 2.5.4

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

Die generelle Gestalt dieser Gleichung ist plausibel. Der Faktor $k_B T$ im Nenner 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 Londonschen 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 im zeitlichen Mittel ein nicht verschwindendes quadratisch gemitteltes (!) Dipolmoment. Zwei Argon-Atome in unmittelbarer Nachbarschaft senken ihre Energie, indem die Fluktuationen präferentiell die günstige relative Orientierung einnehmen. Die Wechselwirkungsenergie ist

Glg. 2.5.5

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

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 Fluktuationen⁷⁰) handelt. Der Erwartungswert der Dipolmomente der Einzel-Atome ist zu 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 71 durchgeführt. Es handelt sich um eine Störungsrechnung.

Merke

- Die Keesom-Wechselwirkung (zwischen rotierenden, häufig stoßenden Dipolen) und die Londonsche Dispersions-Wechselwirkung (zwischen polarisierbaren Molekülen), werden durch korrelierte Fluktuationen hervorgerufen. Im Falle der Londonsche Dispersions-Wechselwirkung sind es korrelierte Quantenfluktuationen des Dipolmoments.

⁷⁰ In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** befindet kein $k_B T$ im Nenner, so wie das in Glg. 2.5.4 der Fall ist.

⁷¹ Schwabl, F., Quantenmechanik (QM I). Springer: 2007, Kapitel 15.6

- Diese Wechselwirkungen sind immer anziehend.
- Die Keesom-Wechselwirkung und die Londonsche Dispersions-Wechselwirkung skalieren mit dem Abstand wie $1/r^6$.

2.6 Die van-der-Waals-Anziehung als kurzreichweitige Wechselwirkung

Der Begriff „van-der-Waals-Wechselwirkung“ (vdW-Wechselwirkung) bezeichnet weniger einen Mechanismus als ein Vorzeichen und eine Abstandsabhängigkeit. Das Potential ist

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

Glg. 2.6.1

Die vdW -Wechselwirkung ist also *stets anziehend* und *skaliert wie $1/r^6$* . Zu der vdW-Wechselwirkung tragen zunächst bei die Keesom-Wechselwirkung und Londonsche Dispersions-Wechselwirkung bei (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:

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

Glg. 2.6.2

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 vdW-Wechselwirkung in kondensierter Materie wird die Konstante C aus Glg. 2.6.1 üblicherweise umgerechnet in die Hamaker-Konstante A , gegeben als

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

Glg. 2.6.3

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^{-20} 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. 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

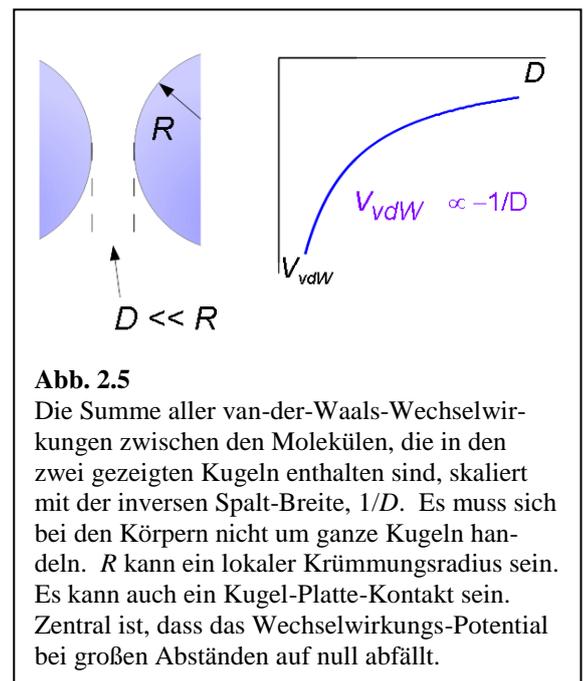


Abb. 2.5

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.

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.

Für die vdW-Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln gilt das Abstandsgesetz

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

Glg. 2.6.4

Merke

- Die van-der-Waals-Wechselwirkung ($\sim 1/r^6$) ist kurzreichweitig in dem Sinne, dass die Wechselwirkung vor allem mit den Nachbarn erfolgt.
- 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 van-der-Waals-Wechselwirkung wird auf der Skala der Materialien (nicht der einzelnen Moleküle) durch die Hamaker-Konstante quantifiziert. Typischer Werte sind $10^{-21} - 10^{-19}$ J.

2.7 Die Gravitation auf molekularer Skala

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

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

Glg. 2.7.1

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.

Die Gravitation ist auf großen Längenskalen bedeutend, weil sie langreichweitig ist ($\sim 1/r$) und weil sie stets attraktiv ist, also nicht durch irgendwelche „negativen Massen“ abgeschirmt werden kann. Beachten Sie: Auch auf der makroskopischen Skala ist es stets 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 messbar⁷²).

2.8 Repulsion zwischen Orbitalen als Folge der Austausch-Wechselwirkung

Für die *Abstoßung* zwischen Molekülen ist – neben der Coulomb-Abstoßung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen –

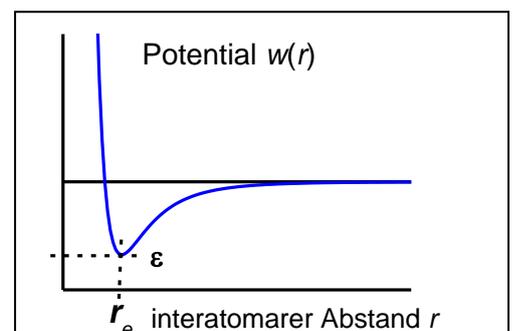


Abb. 2.6

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

⁷² Dies ist das Cavendish-Experiment. Weil das Cavendish-Experiment mit kleinen Kräften zu kämpfen hat, ist die experimentell erzielte Genauigkeit der Gravitations-Konstante vergleichsweise gering.

vor allem die *Austausch-Wechselwirkung* verantwortlich. 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:

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

Glg. 2.8.1



(Man verwechsle nicht den Parameter A mit der Hamaker-Konstante aus Glg. 2.6.3). Die zweite der beiden Formulierungen in Glg. 2.8.1 ist die für die Praxis günstigere. (Aufgabe: Leite 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. 2.6 skizziert. Es ist populär für die Didaktik und für einfache Abschätzungen. Für quantitative Rechnungen (z.B. im Kontext der Molekulardynamik) ist es nicht exakt genug. (Für solche Rechnungen werden auch 3-Körper-Kräfte und höhere Wechselwirkungen 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.

2.9 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. 2.7). 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 Komplex-Bindung 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 Übergangs-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“ eine gewisse Rolle. Man funktionalisiert Polymere mit Liganden. Wenn das Medium die betreffenden Ionen enthält, kommt es zu einer Vernetzung. Die von der Bindung induzierte Ordnung ist dann relativ hoch.

Merke

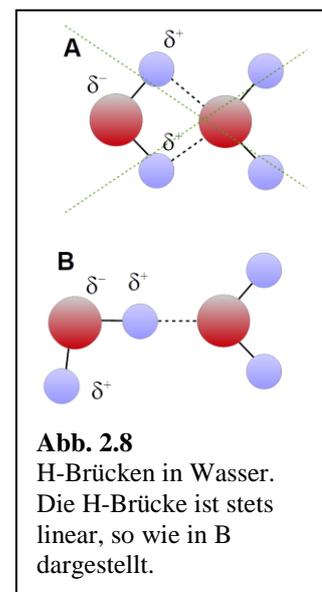
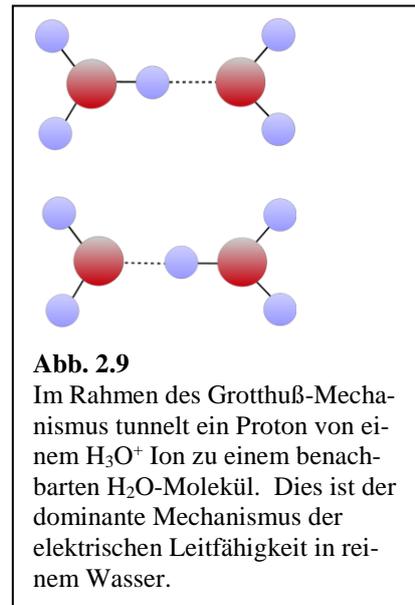
- Wenn Liganden (oder auch Nachbar-Atome) eines Übergangsmetalls die Entartung der d-Elektronen brechen, kann dies zu einem Energie-Gewinn führen, wenn die d-Orbitale nur teilweise besetzt sind und die tieferliegenden Orbitale zuerst besetzt werden. Die Entartung der d-Orbitale wird durch einen Bruch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

2.10 Wasserstoff-Brücken

Die Wasserstoffbrückenbindung 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 2.4).

Eine Wasserstoff-Brückenbindung 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 ist „gerichtet“. Das hat z.B. die Konsequenz, dass benachbarte Wassermoleküle zueinander stets so stehen wie in der Abb. 2.8B gezeigt. Die Anordnung in Abb. 2.8A 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. 2.9 gezeigten Situationen *nicht* mesomere Grenzstrukturen. Das Proton mag zwischen beiden Situationen hin- und her tunneln aber die Messprozesse sind so häufig, dass es sich nicht an beiden Stellen gleichzeitig aufhält.

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.

2.11 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. 2.10). 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 Wasser-Moleküle 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 Wechselwirkung ist entropisch getrieben.

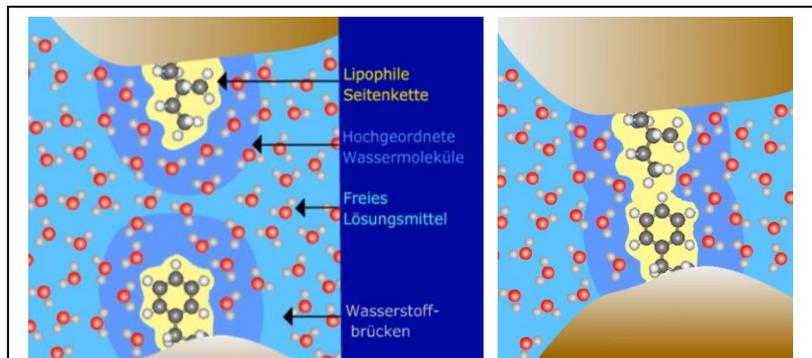


Abb. 2.10

Die hydrophobe Wechselwirkung wird durch geordnete Wasserschichten auf hydrophoben Oberflächen hervorgerufen. Bei Kontakt zwischen solchen 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

2.12 Gleiches löst Gleiches

Wenn man von der konkreten Gestalt einer attraktiven Wechselwirkung abstrahiert, lassen sich zwei verschiedene Grenzfälle konstruieren. Man kann sie in die Alltagsweisheiten „Gegensätze ziehen sich an“ und „Gleich zu Gleich gesellt sich gern“ fassen. Die letztere Situation wird in der Chemie auch mit den Worten „Gleiches löst Gleiches“ umschrieben.

Zunächst zu der Regel „Gleiches löst Gleiches“. Diese Situation tritt ein, wenn die Wechselwirkungsenergie ϵ_{AB} in zwei Beiträge faktorisiert, die jeweils einzeln nur von den Eigenschaften des betreffenden Moleküls abhängen, wenn man also schreiben kann $\epsilon_{AB} = \gamma_A \gamma_B$. Um das einzusehen, betrachte den in Abb. 1.3 skizzierten idealisierten Mischprozess. Sei $\Delta\epsilon$ die mit der Mischung verbundene Energie.⁷³ Es gilt

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB} \quad \text{Glg. 2.12.1}$$

Faktorisiere nun die Wechselwirkungsenergie in dem folgenden Sinn:⁷⁴

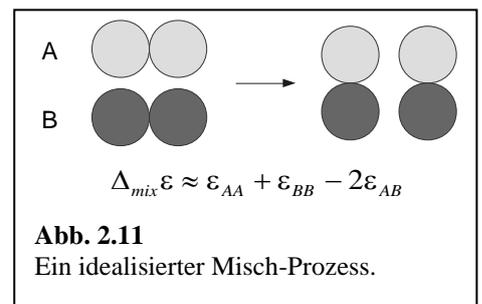
$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} = \gamma_i \gamma_j \quad \text{Glg. 2.12.2}$$

Wenn diese Faktorisierung greift, schreibt sich die Mischungsenergie als:

$$\Delta\epsilon = \gamma_A^2 + \gamma_B^2 - 2\gamma_A \gamma_B = (\gamma_A - \gamma_B)^2 \quad \text{Glg. 2.12.3}$$

Im zweiten Schritt wurde die 2. Binomische Formel angewandt. Für diese Situation ist also die Mischungsenergie stets positiv. Einer Mischung zwischen ungleichen Partnern steht diese Energie stets *entgegen*. (Die Mischungs-*Entropie* multipliziert mit der Temperatur kann die Mischungsenergie kompensieren.) Nur bei gleichen oder sehr ähnlichen Partnern ist die Mischungsenergie gleich null und die Entropie wird immer eine Mischung herbei führen.

Wir argumentieren im Folgenden anhand der Londonschen Dispersions-Wechselwirkung, warum eine Faktorisierung von ϵ_{AB} konkret auftreten kann. Seien die beiden Moleküle beide ungefähr gleich groß ($r_A \approx r_B$) und sei der Abstand ungefähr gleich $2r_A$ (also auch als ungefähr $2r_B$). Seien weiterhin die Ionisationsenergien ungefähr gleich groß ($I_A \approx I_B = I$). Dann kann man die Dispersions-Wechselwirkung (Glg. 2.5.4) umschreiben gemäß



⁷³ So wie hier geschrieben, bezieht sich $\Delta\epsilon$ auf insgesamt vier Moleküle.

⁷⁴ Glg. 1.3.5 ist eine der vielen „combining rules“ (en.wikipedia.org/wiki/Combining_rules). Diese spezielle Relation wird Berthelot zugeschrieben. Das Konzept wird nicht nur auf die Wechselwirkungs-Energien angewandt, sondern auch auf das Potential. Betrachte das 6-12-Potential, $w = 4\epsilon((\sigma/r)^{12}) - (\sigma/r)^6$. Hier gibt es zwei Parameter ϵ_{ij} und σ_{ij} für jedes Molekülpaar. Wenn man mit Berthelot schreibt $\epsilon_{ij} \approx (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$ und 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 anderen Mischungsregeln sind Versuche, bessere Approximationen zu formulieren.

Glg. 2.12.4

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

Unter diesen Näherungen ergibt sich also eine Produkt aus Parametern, welche nur den Index A oder den Index B tragen. Die Relation $\epsilon_{AB} \approx \gamma_A \gamma_B$ ist zwar selten exakt anwendbar, 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

Glg. 2.12.5

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_{vap} \bar{U}}{\bar{V}}} = \sqrt{\frac{\Delta_{vap} \bar{H} - RT}{\bar{V}}}$$

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

Glg. 2.12.6

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

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

Glg. 2.12.7

$$\Delta_{mix} H = RT n_A \phi_B \chi_{AB}$$

n_A ist die Stoffmenge von Substanz A, ϕ_B ist der Volumenbruch der Molekülsorte B. Mit diesen Annahmen ist der Weg bereitet, die Theorie der Entmischung zu formulieren.

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 von mehreren separaten Parametern quantifiziert. Dieses Konzept wird im Rahmen der „Hansen-Solubility-Parameter“ (HSBs) umgesetzt. Hier werden 3 Parameter verwendet. Man ersetzt Glg. 1.3.8 durch

Glg. 2.12.8

$$\chi_{AB} = \frac{\bar{V}}{RT} \left((\delta_{wdW,A} - \delta_{wdW,B})^2 + (\delta_{pol,A} - \delta_{pol,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2 \right)$$

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. Bei dem Eintrag von Werten in die betreffenden Tabellen lässt man sich von diesem Ziel leiten und stellt Fragen zu den physikalisch-chemischen Grundlagen hintan.

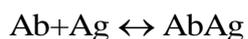
Merke

- 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.

2.13 Molekulare Erkennung

Die molekulare Erkennung ist das Gegenteil zu der unter „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, 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.

Molekulare Erkennung ist ein treibender Faktor für Struktur und Funktion in der Biologie, zum Beispiel bei der Basen-Paarung der DNA, der Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat, und 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 greifen etwas vor zu den chemischen Gleichgewichten. Wir nehmen an, der Bindung liege eine Gleichgewichts-Reaktion zugrunde gemäß



Glg. 2.13.1

Ag und Ab stehen hier für „Antigen“ und „Antibody“. (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

Glg. 2.13.2

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

a ist die Aktivität, definiert als

Glg. 2.13.3

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

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 [Ag] oder [Ab]. Wir benennen die Gleichgewichtskonstante um in eine Bindungskonstante und schreiben

Glg. 2.13.4

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

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).

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

Glg. 2.13.5

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

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 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 Lauf 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 vorher zu sagen, ist eine der großen Aufgaben in der pharmazeutischen Forschung. Einstweilen führt die Computer-gestützte Suche allein eher selten zum Erfolg. Es wird nach wie vor umfangreiches 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.

3 Dynamik in weicher kondensierter Materie

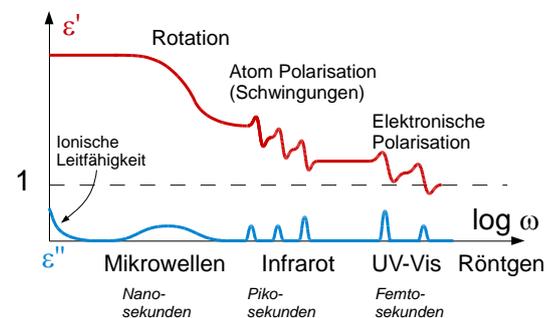
Die Dynamik in kondensierter Materie kann grundsätzlich sowohl aus spontanen Fluktuationen, als auch aus einer (zeitverzögerten) Antwort auf eine Störung bestehen. Ein Paar von Störung und Antwort ist in dem Versuch Dipolmoment und Molrefraktion behandelt worden (Abb. 3.1). Störung und Antwort waren hier ein elektrisches Feld und eine elektrische Polarisation.⁷⁵ Im Folgenden soll es stets um kleine Störungen gehen mit der Konsequenz, dass die Antwort proportional zur Störung ist. Diese Sachverhalte werden ganz allgemein im Rahmen der "linear response theory" behandelt. Aus Gründen, die in Abschnitt 3.1.3 ausgeführt werden, eignen sich oszillatorische Störungen mit variiertes Frequenz zum Studium der Störung-Antwort-Relation besonders gut. (Man spricht von Experimenten "in der Frequenzdomäne", zu unterscheiden von der "Zeitdomäne".) Der Quotient aus Antwort und Störung ist Suszeptibilität, $\tilde{\chi}(\omega)$. $\tilde{\chi}(\omega)$ ist eine komplexe Funktion von ω , weil es eine Phasenverschiebung zwischen Störung und Antwort geben kann. Man schreibt $\tilde{\chi} = |\tilde{\chi}| \exp(i\phi)$ mit ϕ der Phase.

Abb. 3.1

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

Die Frequenz-Skala überstreicht in diesem Diagramm viele Dekaden. Die Breite der Resonanzen ist nicht maßstäblich gezeichnet. Eine Absorptionslinie im Infraroten wäre auf dieser Skala ein vertikaler Strich (in einer 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 Orientierungs-Polarisation 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, Abschnitt 3.2).



Wir besprechen im Folgenden zunächst die lineare Rheologie (am Beispiel eines langkettigen linearen Polymers in der Schmelze). Störung und Antwort sind hier eine Scherspannung und eine Scherdeformation. In Abschnitt 3.3 kehren wir nochmals zur dielektrischen Spektroskopie zurück und behandeln die Spektren Orientierungspolarisation als Funktion der Temperatur.

Bei den Begriffen Stimulus und Antwort gibt es insofern eine Feinheit, als bisweilen im Experiment die Antwort vorgegeben wird und eine elektronische Regelschleife die Störung so nachführt, dass sich der Soll-Wert der Antwort einstellt. Dann wird nicht der Quotient aus Störung und Antwort betrachtet. (Diesen Quotienten könnte man auch ohne eine solche Regelschleife bilden.) Der Quotient aus Spannung und Deformation heißt dann „Modul“ (maskulin, der Modul, Einheit: Pascal, oft MPa oder GPa). Der Quotient aus Deformation und Spannung heißt Nachgiebigkeit (auch: „Komplianz“). Er könnte grundsätzlich auch Suszeptibilität heißen. Und jetzt die Komplikation: Bei allen Suszeptibilitäten ist der Imaginärteil negativ, solange die Entropie in dem betreffenden Prozess zunimmt. Man schreibt $\tilde{\chi} = \chi' - i\chi''$ mit positivem χ'' . Bei den Moduln ist es umgekehrt. Für den Schermodul, \tilde{G} ist es umgekehrt. Man schreibt $\tilde{G} = G' + iG''$. So ist es wenn die Zeitabhängigkeit als

⁷⁵ Das Paar Magnetfeld/ magnetische Polarisation wird hier nicht behandelt, ist aber wichtig und interessant.

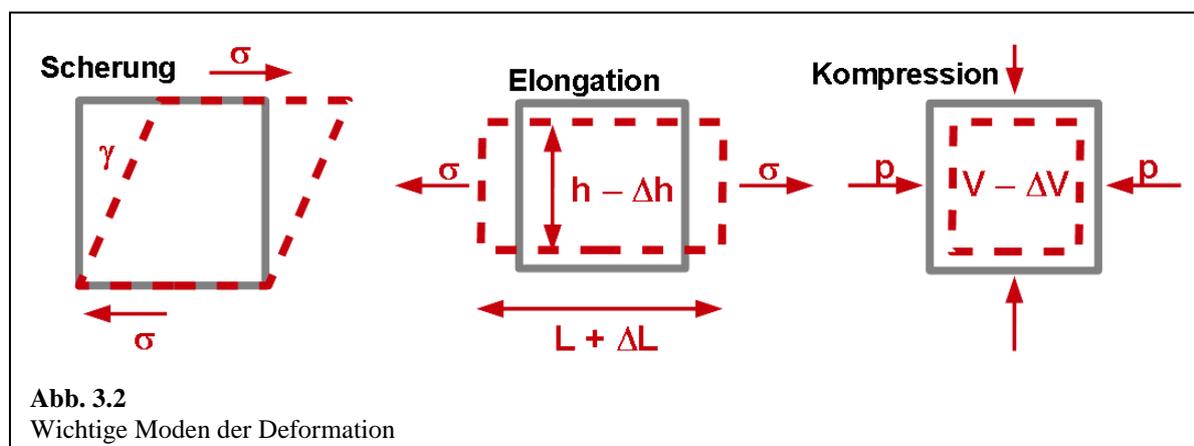
$\exp(+i\omega t)$ geschrieben wird. Dies ist eine Frage der Konvention. Wenn die Zeitabhängigkeit als $\exp(-i\omega t)$ geschrieben wird, drehen sich die Vorzeichen der Imaginärteile.

Es gibt einen weiteren Unterschied: Die Realteile Moduln steigen mit steigender Frequenz an, die der Suszeptibilitäten fallen ab (vergleiche Abb. 3.1 und Abb. 3.3).

3.1 Lineare Rheologie von langkettigen linearen Polymeren

3.1.1 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 Mikrorheologie einer-



seits und der Makrorheologie andererseits geben. 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) zu einander 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 genaugenommen nicht um ein Fließen handelt). Hier gibt es einen Überlapp zur Mechanik.

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 Parameter sind der Elongationsmodul E (auch: „Young-Modul“) und die Querkontraktionszahl ν (auch: Poisson-Zahl oder Poisson-Verhältnis). Abb. 3.2 illustriert die verschiedenen Geometrien.

Der Schermodul G ist definiert als („Scherung“ in Abb. 3.2):

Glg. 3.1.1

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

σ ist hier die Scherspannung.⁷⁶ 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, braucht man zwischen γ und $\tan \gamma$ nicht zu unterscheiden. Viele rheologische Experimente werden in Scher-Geometrie durchgeführt. Weil γ dimensionslos ist, hat der Schermodul ebenfalls die Einheit Pa. Typische Werte liegen im MPa oder GPa-Bereich.

Der Elongationsmodul E (auch: „Young-Modul“) ist definiert als („Elongation“ in Abb. 3.2):

Glg. 3.1.2

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

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 (auch: Poisson-Zahl) bestimmt man ebenfalls im Zug-Experiment. Sie ist definiert als

Glg. 3.1.3

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

Δh quantifiziert die Verjüngung der Probe quer zur Richtung der Dehnung. Für inkompressible Medien gilt $\nu = 1/2$.

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

Glg. 3.1.4

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

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

Der Kompressions-Modul K ist definiert als („Kompression“ in Abb. 3.2):

Glg. 3.1.5

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

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

⁷⁶ Manchmal heißen σ und G auch Schubspannung und Schubmodul. „Scher-“ ist die günstigere Vorsilbe, weil intuitiv klar ist, welche Deformationsmode gemeint ist.

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

Glg. 3.1.6

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

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

Oben war von elastischen Verhalten die Rede. Weiche Materie ist *viskoelastisch*. Viskoelastizität liegt immer dann vor, wenn es Prozesse der Stress-Relaxation mit Raten im Bereich der betrachteten Frequenzen gibt.⁷⁷ Bei Vorliegen von Viskoelastizität wird aus der Konstanten G eine komplexe Funktion $\tilde{G}(\omega)$. Man schreibt $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ mit G' dem *Speicher-Modul* und G'' dem *Verlust-Modul*. $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ sind die zentralen Messgrößen der linearen Rheologie. Zwei weitere Variablen seien kurz eingeführt: $\tilde{J} = 1/\tilde{G}$ ist die Schercompliance. Man schreibt $\tilde{J} = J' - iJ''$. Es gelten die Relationen

Glg. 3.1.7

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

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

Mit etwas Übung im Umgang mit komplexen Zahlen sieht man, dass Glg. 3.1.7 aus $\tilde{J} = 1/\tilde{G}$ folgt. (Für den Umgang mit der linearen Rheologie und der linearen dielektrischen Spektroskopie ist etwas Übung im Umgang mit komplexen Zahlen hilfreich.) Man schreibt $\tilde{G} = G' + iG''$ und $\tilde{J} = J' - iJ''$ (mit einem $-$ vor dem iJ''), weil dann G'' und J'' positiv sind, solange die Entropie zum Maximum strebt.

Der Verlustwinkel δ ist definiert über

Glg. 3.1.8

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

Anhand von Glg. 3.1.7 können sie sich überzeugen, dass ebenfalls gilt

Glg. 3.1.9

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

Weiterhin gilt

Glg. 3.1.10

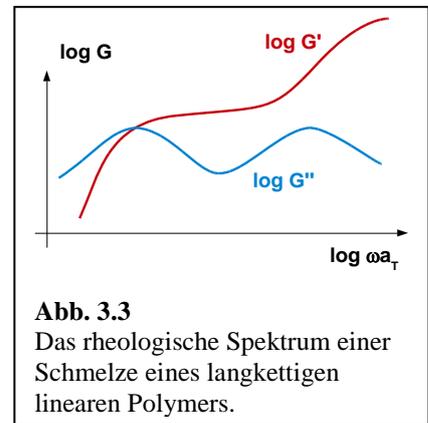
$$|J| = \frac{1}{|G|}$$

⁷⁷ Auch Wasser wird jenseits von 1 GHz viskoelastisch. So hohe Frequenzen werden selten betrachtet.

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 an einer Stelle natürlich experimentelle Evidenz ins Spiel kommt). Dieses Ergebnis ist in Abb. 3.2 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).
- Sowohl G' als auch G'' hängen von der Frequenz ab. Es liegt „viskoelastische Dispersion“ vor.⁷⁸
- Der Speichermodul steigt monoton an. Es gibt Bereiche, in denen er besonders stark ansteigt.
- Der Speichermodul $G''(\omega)$ hat zwei Maxima. Diese entsprechen zwei verschiedenen Mechanismen der Relaxation. Die betreffenden Frequenzen entsprechen Relaxationsraten. (Der Umstand, dass zwei separate Relaxationen vorliegen, ist eine spezielle Eigenschaft von langkettigen linearen Polymerschmelzen. Oft liegt nur eine Relaxation vor.)



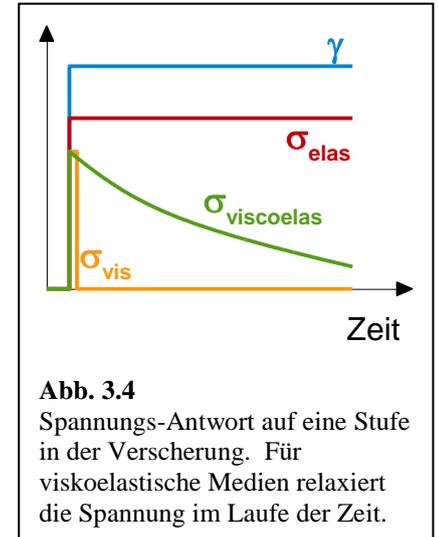
Nach diesem Ausblick tun wir einen Schritt zurück und besprechen zunächst den Unterschied zwischen Messungen in Frequenz- und Zeitdomäne und die Äquivalentschaltkreise.

Merke

- Die zentrale Messgröße in der linearen Rheologie ist der komplexe frequenzabhängige Schermodul $\tilde{G}(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega)$.
- 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.

3.1.2 Lineare Rheologie in der Zeit-Domäne

Wir betrachten im Folgenden ein Gerät, welches die Scherdeformation vorgibt und die Scherspannung nachregelt. Die Scherdeformation sei eine Stufe mit der Höhe γ_0 (Abb. 3.4). Für ein elastisches Medium ist dann Spannung ebenfalls eine Stufe. Für ein viskoses Medium ist die Spannung hoch während der Deformation (sie ist proportional zur Scherrate, $\dot{\gamma}^{79}$) und null sonst. Für ein viskoelastisches Medium ist relaxiert die Spannung im Laufe der Zeit. Man schreibt:



⁷⁸ Der Begriff „Dispersion“ entstammt der Optik. Wenn der Brechungsindex von der Frequenz abhängt, „dispert“ ein Prisma das Licht in die Regenbogenfarben.

⁷⁹ Die Scherrate hat die Dimension s^{-1} . Man sollte sie nicht in Hz angeben, denn es handelt sich nicht um einen oszillatorischen Vorgang.

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

Wegen der Linearität muss die Spannung proportional zu γ_0 sein. Die Proportionalitätskonstante ist der zeitabhängige Schermodul $G(t)$. (Verwechseln Sie nicht $G(t)$ 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.

Wenn der Stimulus nicht aus einer Stufe besteht, wird alles viel komplizierter. Die Spannung als Funktion der Zeit errechnet sich dann über ein Faltungsintegral:

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

Die Funktion $G(t-t')$ ist der sogenannte „Integral-Kern“ (manchmal: Gedächtniskern, englisch „memory kernel“, manchmal auch „Impuls-Antwort“⁸⁰). Die Experimente in der Zeitdomäne sind (aus Gründen die wir nicht besprechen) etwas diffiziler als die Experimente in der Frequenz-Domäne. Der letzteren wenden wir uns jetzt zu.

Merke

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

3.1.3 Lineare Rheologie in der Frequenz-Domäne

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

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

Es ist günstig zu einer komplexen Formulierung überzugehen. Man schreibt

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

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

⁸⁰ Für Vorgänge mit einer Abhängigkeit nicht nur von der Zeit, sondern auch vom Ort wird aus dem Gedächtniskern die sogenannte „Greens-Funktion“ $G(t-t', r-r')$.

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

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 betreffenden Größen. Warum das so ist, wäre einer vertieften Besprechung wert, die aber hier den Rahmen sprengt.
- 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. Zum Beispiel ist im Allgemeinen $\operatorname{Re}(\tilde{z})^2 \neq \operatorname{Re}(\tilde{z}^2)$.
- Man hätte in Glg. 3.1.14 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 bleiben bei $\exp(i\omega t)$.

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

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\gamma}(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

$\hat{\gamma}(\omega)$ ist die Fourier-Transformierte von $\gamma(t)$. Die Spannung Fourier-transformieren wir in der gleichen Weise als

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

Jetzt tritt eine zentrale Vereinfachung ein (deren Beweis in ein paar Zeilen erfolgen könnte, den wir aber weglassen). Aus dem Faltungsintegral von Glg. 3.1.12 wird ein ganz normales Produkt:

$$\hat{\sigma}(\omega) = G(\omega) \hat{\gamma}(\omega)$$

Für die viskoelastische Flüssigkeit gilt ⁸¹

$$\tilde{G}(\omega) = \int_{-0}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) i\omega dt$$

Der Faktor $i\omega$ tritt in die Gleichung ein, weil in Glg. 3.1.12 rechts die Funktion $\dot{\gamma}$ steht statt der Funktion γ . Es ist $\dot{\gamma}(\omega) = i\omega\gamma(\omega)$. $\tilde{G}(\omega)$ ist komplex und hängt weiterhin von der Frequenz ω ab. Real-

⁸¹ Für den viskoelastischen Festkörper lautet die Gleichung $\tilde{G}(\omega) = G_{\tau=\infty} + \int_{-0}^{\infty} (G(\tau) - G_{\tau=\infty}) \exp(-i\omega\tau) i\omega d\tau$

und Imaginärteil führen gemein ein ' und '' (sprich: „Strich“ und „Zwei-Strich“, englisch „prime“ und „double prime“). *Man verwechsle den Strich (') nicht mit einer Ableitung.*

In der Frequenzdomäne (nur dort) ist die viskoelastische Nachgiebigkeit (die shear compliance) einfach die Inverse des Moduls :

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

Glg. 3.1.20

Wie Glg. 3.1.19 zeigt, gibt es eine direkte Beziehung zwischen $G(\tau)$ 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 $G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ besteht. $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ sind schließlich zwei Funktionen. In der Tat gibt es eine Beziehung zwischen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$. Dies sind Kramers-Kronig-Relationen:

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

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

Glg. 3.1.21

Das \mathcal{P} steht für den „Hauptwert“ des Integrals im Cauchyschen Sinn.⁸² Eine Randbemerkung. In der Herleitung an Kramers-Kronig-Relationen wird die Kausalität benutzt. Die Kausalität bedingt, dass

$$G(t) = 0 \quad \text{für } t < 0$$

Glg. 3.1.22

Dieser Sachverhalt geht in die Algebra ein.

Die quantitative Anwendung der Kramers-Kronig-Relation 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 ein 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 (Abb. 3.3, für den analogen Sachverhalt in der Dielektrischen Spektroskopie siehe die Abb. 3.1). 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.
- Da $G''(\omega)$ stets positiv ist, muss $G'(\omega)$ eine in ω monoton ansteigende Funktion sein.⁸³

⁸² 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.

⁸³ 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 herstel-

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.
- Der Schermodul ist in der Frequenzdomäne eine komplexe Funktion der Frequenz.

3.1.4 Das Maxwell-Modell

Das einfachste Modell der viskoelastischen Flüssigkeit (das Maxwell-Modell) postuliert eine einzige Relaxationszeit τ . Die Funktion $G(t)$ ist von der Form $G_0 \exp(-t/\tau)$. Glg. 3.1.19 führt zu der folgenden Form von $\tilde{G}(\omega)$:

Glg. 3.1.23

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\omega) &= \int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) i\omega dt = i\omega G_0 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp(-i\omega t) dt \\ &= i\omega G_0 \int_0^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)t\right) dt = i\omega G_0 \left[\frac{1}{-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)} \exp\left(-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)t\right) \right]_0^{\infty} \\ &= i\omega G_0 \left(-\frac{1}{-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)} \right) = i\omega \tau G_0 \frac{1}{1 + i\omega\tau} = i\omega \tau G_0 \frac{(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} \\ &= G_0 \frac{\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + G_0 \frac{i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = G'(\omega) + iG''(\omega) \end{aligned}$$

Diese Funktion ist in Abb. 3.5 dargestellt. Zeigen Sie als Übungsaufgabe, dass

- $G' \propto \omega^2$ im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$
- $G' \propto \omega^0$ im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$ ($G' = \text{const}$ im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$)
- $G'' = \omega\eta \propto \omega$ im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$, weiterhin $G'' \propto \tau$
(Je langsamer die Relaxation, desto größer die Viskosität)
- $G'' \propto \omega^{-1}$ im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$
- G'' ist maximal bei $\omega = 1/\tau$.
- $G'' = G'$ bei $\omega = 1/\tau$.

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

Bei kleinen Frequenzen ist im Maxwell-Modell $G'' \gg G'$. Es handelt sich um eine Flüssigkeit. Bei großen Frequenzen ist im Maxwell-Modell $G' \gg G''$. Es handelt sich um einen elastischen Körper. Die

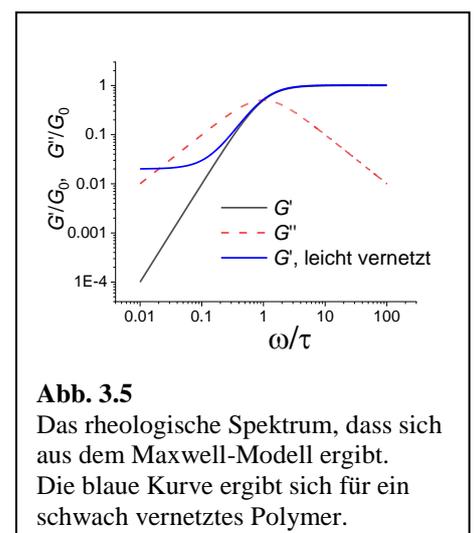


Abb. 3.5

Das rheologische Spektrum, das sich aus dem Maxwell-Modell ergibt. Die blaue Kurve ergibt sich für ein schwach vernetztes Polymer.

len, 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.)

blaue Kurve in Abb. 3.5 zeigt die Konsequenzen einer schwachen Vernetzung. Es entsteht ein Gummi. Dann ist im Niederfrequenz-Grenzfall $G' \gg G''$.

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 verschiedene Typen von Relaxationen. Dies sind die Entschlaufung und die Segment-Relaxation* (Abb. 3.6).⁸⁴ 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 auflöst, relaxiert auch die Spannung. Für die Zeitkonstante (englisch disentanglement time) folgt aus der sogenannten Reptationstheorie die Relation $t_{dis} \propto M^3 \xi / (k_B T)$ mit M der Kettenlänge und ξ dem Monomer-Reibungskoeffizienten (ungefähr $6\pi\eta r$ mit r der Größe des Segments.) Aus dem Faktor M^3 folgt, dass die Viskosität von Polymerschmelzen mit großer Kettenlänge mit der 3. Potenz der Kettenlänge steigt.⁸⁵ Die Niederfrequenz-Viskosität ist gegeben als τG_∞ mit G_∞ dem Modul im Hochfrequenz-Grenzfall, letzterer proportional zu G_0 . Die Viskosität skaliert also wie τ .

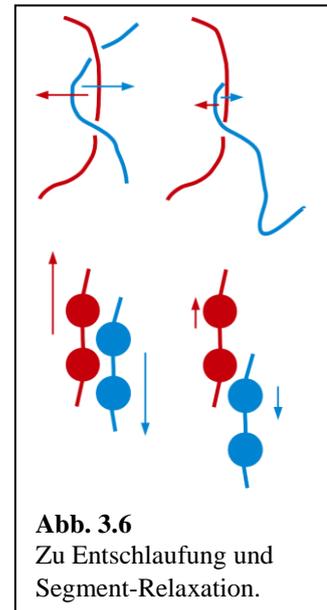


Abb. 3.6
Zu Entschlaufung und Segment-Relaxation.

Die Segment-Relaxation (Abb. 3.6 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 $\exp(E_a/(k_B T))$. Das letztere ist der Inhalt der Doolittle-Gleichung.

Merke

- 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 $\omega_c = 1/\tau$). 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 Entschlaufung und die Segment-Relaxation. Die Segment-Relaxation tritt bei allen Flüssigkeiten auf. Die Entschlaufung ist ein Charakteristikum der Polymere.

⁸⁴ Es mag grundsätzlich durchaus noch weitere Relaxationsmechanismen geben. Man spricht von „transiente Netzwerken“, die durch Verhakungen, aber auch durch H-Brücken oder ionische Bindungen erzeugt werden können. „Silly putty“ ist ein Material, welches auf der Zeitskala von Minuten 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 H-Brücken hervorgerufen. Auch dieses transiente Netzwerk erzeugt in einem Maximum in G'' bei der inversen Relaxationszeit.

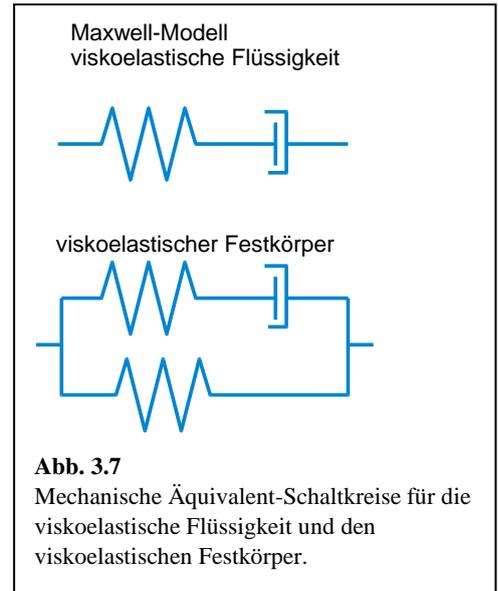
Solche langsamen Relaxationen sind für selbstheilende Lacke interessant. Ein Kratzer kann sich – getrieben von der Oberflächen-Energie – über lange Zeiträume hinweg schließen, wenn das Material entsprechende Relaxationen zulässt. Auf kurzen Zeitskalen ist der betreffende Lack fest.

Achtung: Es gibt auch andere „selbstheilende“ Materialien, bei denen ein Riss eine Kapsel mit einem Härter anschneidet. Der Härter härtet dann die geschädigte Stelle aus. Dies ist ein ganz anderer Mechanismus.

⁸⁵ Eine genauere Betrachtung führt – in Übereinstimmung mit dem Experiment – zu dem Exponenten von 3.4 statt 3.

3.1.5 Mechanische Äquivalent-Schaltkreise

Bisweilen werden rheologische Spektren von sogenannten Äquivalent-Schaltkreisen reproduziert. Diese bestehen aus diskreten Elementen. Man kennt solche Diagramme aus der Elektrotechnik. Dort enthalten sie z.B. Kondensatoren, Ohm'sche Widerstände und Spulen (Induktivitäten). Die mechanischen Schaltkreise enthalten Federn (das Analogon zum Kondensator) und Stoßdämpfer (englisch: dashpot, das Analogon zum Ohm'schen Widerstand). Das Analogon zur Spule wäre eine Masse. Massenelemente spielen in der Rheologie keine Rolle, weil die Trägheitskräfte unbedeutend sind (denn die Massen sind sehr klein und die Frequenzen sind nicht so hoch, dass die eine sehr große Beschleunigungen die kleine Masse ausgleichen würde, vgl. Abb. 3.1 rechts). Für eine Feder ist die Kraft F proportional zur Auslenkung Δx ($F = \kappa \Delta x$ mit κ der Federkonstante). Für den Stoßdämpfer ist die Kraft proportional zur Zeitableitung der Auslenkung ($F = \xi \Delta \dot{x}$ mit ξ dem Reibungskoeffizienten). Ein Beispiel für ein System, das von einem Stoßdämpfer gut beschrieben wird, ist die Kugel mit Radius R in einer viskosen Flüssigkeit mit Viskosität η . Für diese Kugel gilt nach Stokes $\xi = 6\pi\eta R$.



Dem Maxwell-Modell entspricht dem Schaltkreis aus Abb. 3.7 oben. Wenn der Abstand zwischen beiden Endpunkten sprunghaft um eine Strecke Δx ändert, entsteht eine Kraft, die aber relaxiert. Die Relaxationszeit ist $\tau = \xi/\kappa$. Abb. 3.7 unten zeigt einen Äquivalent-Schaltkreis für einen elastischen Festkörper. Dieser benötigt 3 Elemente, denn es gibt ja auch 3 Parameter (Fußnote 81).

Zum Verständnisgewinn, den solche Schaltkreise erzeugen, gibt es ein Meinungsspektrum. Der Schaltkreis in Abb. 3.7 oben hat zwei Parameter (κ und ξ). Diese kann man umrechnen in κ und τ . Was ist gewonnen? Man kann auch gleich von der Relation $G(t) = G_0 \exp(-t/\tau)$ starten. Außerdem haben natürlich κ und G verschiedene Einheiten (N/m bzw. N/m²). Die Federkonstante von einem Körper mit Fläche A und Länge L ist GA/L .

3.1.6 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.⁸⁶ 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

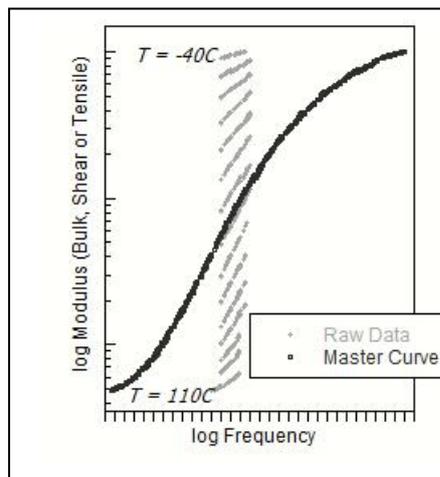


Abb. 3.8
Eine „Masterkurve“ entsteht, wenn man verschieden Einzelspektren (aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen) auf der x-Achse verschiebt, bis sich die Kurven zu benachbarten Temperaturen überlappen. Die Strecke, um die man verschiebt, ist $\log(a_T)$ mit $a_T(T)$ dem shift factor.
psylotech.com/wp-content/uploads/2014/01/TTS_plot.jpg

⁸⁶ Es heißt „shift factor“ wegen $\log(\omega a_T) = \log(\omega) + \log(a_T)$. Wenn die ω -Skala logarithmisch ist, verschiebt der Term $\log(a_T)$ alle Kurven.

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. Diese Spektren sind offensichtlich 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 an einer gekühlten Probe. Man führt wie in Abb. 3.6 eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch und verschiebt die Spektren entlang der $\log \omega$ -Achse solange, bis sie überlappen. Der Verschiebeweg ist der $\log a_T$. Der shift-factor a_T ist Temperatur-abhängig. Für viele Polymere gilt die sogenannte WLF-Gleichung:

Glg. 3.1.24

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

T_{ref} ist eine Referenz-Temperatur. c_1 und c_2 sind Konstanten. Wenn als Referenz-Temperatur die Glastemperatur gewählt wird, ist für viele Polymere die Konstante c_1 in der Nähe von 20 und die Konstante c_2 in Nähe von 50°C.

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, und 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 hohe Temperaturen kleinen Frequenzen entsprechen, die Gestalt der Kurven also horizontal gespiegelt ist).

TTS kann nicht immer anwendbar sein. 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 des Spektrums ändern würde. Polymere Glasbildner sind in der Regel thermo-rheologisch einfach. TTS bricht immer dann zusammen, wenn eine Abkühlung die Struktur der Probe verändert. Das ist z.B. bei der Kristallisation der Fall. Bei semikristallinen Polymeren gilt TTS nur oberhalb des Schmelzpunkts (oder in der unterkühlten Schmelze). 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 87.

⁸⁷ Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley: 1980.

Rheologische Spektren ohne einen Master-Prozess aufzunehmen, ist ein altes übergreifendes Ziel in der Polymerphysik. (Die dielektrische Spektroskopie kommt ohne so einen Master-Prozess aus, weil elektrische Messungen über einen größeren Frequenzbereich möglich sind.) Dazu müsste man Messungen bei hohen Frequenzen einfacher und genauer durchführen können, als das derzeit möglich ist. Dies würde akustische Techniken involvieren. Grundsätzlich ist dies sehr wohl denkbar. 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 aufgenommen in einem schmalen Temperaturbereich bei verschiedenen Temperaturen eine Masterkurve auf einem großen Frequenzbereich konstruieren. Der Shift-Faktor 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.

3.1.7 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 der lineare Bereich verlassen wird. Das gilt auch für alle anderen Bereiche, in denen man für die einfachen Fälle die Theorie der linearen Antwort anwendet. Es gibt eine „nichtlineare dielektrische Spektroskopie“ und es gibt die „nicht lineare Optik“. In der nichtlinearen dielektrischen 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 die Polarisation nach dem Feld 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 für Nischenmärkte gibt.)

Nichtlineare Effekte sind in der Rheologie von Polymeren erstens weitverbreitet und zweitens von enormer praktischer Bedeutung. Das wichtigste Beispiel ist die Scherverdünnung (Abb. 3.9). Im Scherfeld entschlaufen die Ketten und elongieren sich. Dabei sinkt die Viskosität. Der Effekt kann viele Dekaden ausmachen. Diese Scherverdünnung ist von praktischer Bedeutung für die Extrusion (Abb. 3.10). Nahe der Wand des Rohr ist die Scherrate hoch. Die Viskosität sinkt lokal, was die Scherrate weiter erhöht. Diese positive Rückkoppelung führt ultimativ zur Propfenströmung, die man auch von Zahnpasta kennt.

Auch einfache Flüssigkeiten zeigen Scherverdünnung. Das ist der Hintergrund der Schmierung mit Schmieröl. 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.

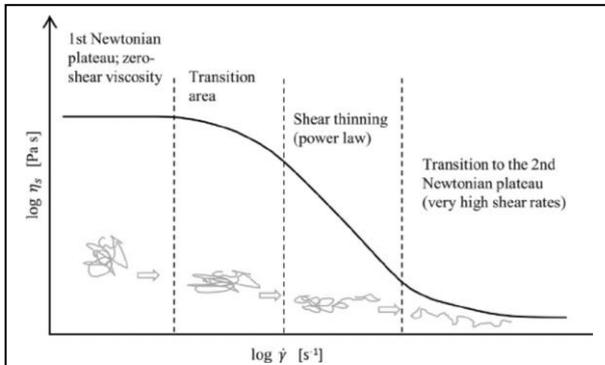


Abb. 3.9
Lineare Polymere zeigen in der Regel Scherverdünnung. Dies geht auf strukturelle Veränderungen im Scherfluss zurück.
J. Aho et al., Int. J Pharm. 2015 494(2):623

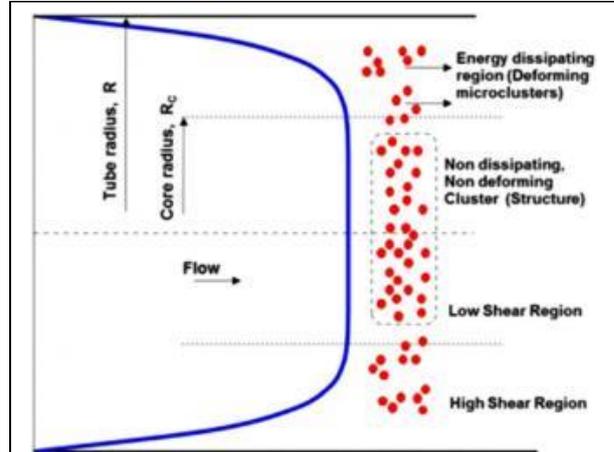


Abb. 3.10
Zu Scherverdünnung und Propfenströmung
www.4spepro.org/view.php?article=006560-2016-07-26

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. 3.11). Diese Materialien werden „Bingham-Flüssigkeiten“ genannt. Ein solches Verhalten ist technisch günstig und deshalb weit verbreitet. Es handelt sich oft um kolloidale Dispersionen, die durch einen sogenannte Flokkulation ein schwaches Netzwerk ausbilden. Flokkulation meint eine reversible Assoziation (zu unterscheiden von irreversibler Aggregation). Flokkulation kann z.B. mit schwach adsorbierenden Polymerketten erreichen („bridging flocculation“).

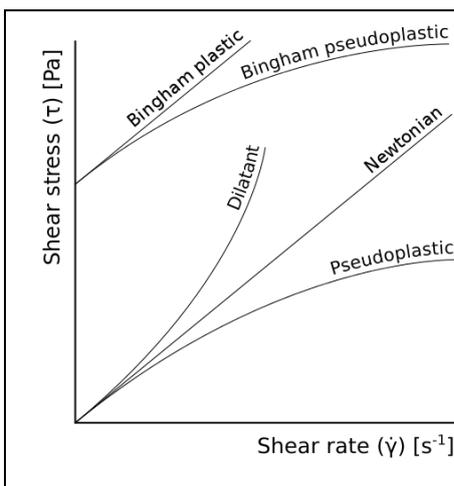


Abb. 3.11
Scherverdünnende Polymere gelten in diesem Diagramm als pseudoplastic. Scherverdickung kommt bisweilen in Kolloiden vor, wenn Scherung die Packung in der Weise stört, dass Fluss erschwert wird. Das klassische Beispiel für das Bingham plastic ist Ketchup (und viele andere Lebensmittel, aber auch alle „Pasten“.) Pastöses Verhalten ist technisch günstig.
en.wikipedia.org/wiki/Shear_thinning

Merke

– Nicht-lineare 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 praktisch relevante Materialien sind Bingham-Flüssigkeiten. Sie fließen erst jenseits einer bestimmten kritischen Spannung (dem „yield stress“).

3.2 Exkurs: Fluktuations-Dissipations-Theorem

Immer dann, wenn eine lineares Antwortverhalten aus einer schwachen Nicht-Gleichgewicht im thermodynamischen Sinn hervorgeht, greift das Fluktuations-Dissipations-Theorem. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem postuliert einen Zusammenhang zwischen dem Antwort-Verhalten in Gegenwart eines Stimulus und den spontanen Fluktuationen der betreffenden Größe in Abwesenheit des Stimulus.

Wir wechseln zunächst die Variablen und benennen Antwort und Stimulus nicht mehr σ und $\dot{\gamma}$ (so wie bei der linearen Rheologie) sondern f und x . f ist eine verallgemeinerte „Kraft“, x ist die korrespondierende Antwort. x antwortet auf die Kraft f gemäß

Glg. 3.2.1

$$\langle x(t) \rangle_t = \langle x \rangle_{t,0} + \int_{-\infty}^t \chi(t-t') f(t') dt'$$

$\chi(t-t')$ (auch: $\chi(\tau)$ mit $\tau = t-t'$) ist die „Suszeptibilität“. Gewinkelte Klammern bezeichnen Mittelwerte. Die Mittelwert-Bildung ist nötig, weil der System-Antwort die spontanen Fluktuation überlagert sind. Wie vormals gehen wir in zur Frequenz-Domäne über. Die Größe $\langle x^*(\omega)x(\omega) \rangle$ bezeichnet das *Rauschleistungs-Spektrum* (englisch: power spectral density, PSD) der Fluktuationen in der Größe x . Weil es sich um eine Betragsquadrat handelt, ist diese Größe im zeitlichen Mittel mitnichten null. Die Größe $\langle x(\omega) \rangle_t$ wäre null, wobei der Nullpunkt von x auf den Gleichgewichtswert gelegt wurde ($\langle x \rangle_{t,0} = 0$ in Glg. 3.2.1).

Für diese Situation gilt das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT).⁸⁸

Glg. 3.2.2

$$\langle x^*(\omega)x(\omega) \rangle = -\frac{2k_B T}{\omega} \text{Im } \tilde{\chi}(\omega)$$

$\tilde{\chi}(\omega)$ ist die Fourier-Transformierte von $\chi(\tau)$. Beachten Sie, dass der Imaginärteil von $\tilde{\chi}$ negativ ist. Das Minus-Zeichen bewirkt dann eine positive PSD.

Wir buchstabieren den Sachverhalt durch am Beispiel einer kleinen Kugel in einer Flüssigkeit. Dieses Beispiel liegt der „Stokes-Einstein-Relation“ aus Einsteins „Wunderjahr“ (1905) zugrunde. Die Stokes-Einstein-Formel ist gewissermaßen die Mutter des FDT. Das FDT in voller Allgemeinheit stammt aus den 1950-er Jahren. Dass die Bedeutung der Stokes-Einstein-Relation in ihrer Bedeutung über Diffusion und Viskosität hinausgeht, wurde früh erkannt. Kurz (verkürzt?) gesagt: das FDT gilt, wenn die Annäherung an das Gleichgewicht, die durch den Parameter $\tilde{\chi}(t)$ quantifiziert wird, über einen Irrflug realisiert wird.

⁸⁸ en.wikipedia.org/wiki/Fluctuation-dissipation_theorem

Sei die Flüssigkeit eine Newtonsche Flüssigkeit (lineare Rheologie, rein viskoses Verhalten). Wenn diese Kugel einer Kraft ausgesetzt wird, bewegt sie sich gemäß Stokes-Gesetz mit der Geschwindigkeit

$$v = \frac{F}{\xi}$$

Glg. 3.2.3

ξ (ein Quotient aus Kraft und Geschwindigkeit) ist der Reibungskoeffizient. Wir wählen als x den die Verschiebung des Ort, Δx (statt der Geschwindigkeit). Weiterhin gehen wir zur Frequenz-Domäne über. Die Suszeptibilität schreibt sich als:

$$\chi = \frac{\Delta \hat{x}(\omega)}{\hat{F}(\omega)} = \frac{1}{i\omega\xi} = -\frac{i}{\omega\xi}$$

Glg. 3.2.4

Das FDT besagt

$$\langle \Delta \hat{x}^*(\omega) \Delta \hat{x}(\omega) \rangle = \frac{2k_B T}{\omega^2} \frac{1}{\xi}$$

Glg. 3.2.5

Wir rechnen zurück auf die Geschwindigkeit $\hat{v}(\omega) = i\omega\Delta\hat{x}(\omega)$:

$$\langle \hat{v}^*(\omega) \hat{v}(\omega) \rangle = \frac{2k_B T}{\xi}$$

Glg. 3.2.6

An dieser Stelle greift ein weiteres Theorem der statistischen Physik, nämlich das Wiener-Chintschin-Theorem. (Das Wiener-Chintschin-Theorem wendet man auch in der Streu-Theorie an, wenn man von Beugungs-Intensitäten auf die Korrelationsfunktion umrechnet.) Das Wiener-Chintschin-Theorem besagt, dass die Fourier-Transformierte der power spectral density die Autokorrelationsfunktion ist. Für diesen Fall sagt es:

$$\langle \hat{v}^*(\omega) \hat{v}(\omega) \rangle = \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} v(t) v(t+\tau) dt \right\rangle_t$$

Glg. 3.2.7

Weiterhin muss an dieser Stelle ohne Beweis eingeführt werden die Relation

$$D = \left\langle \int_0^{\infty} v(t) v(t+\tau) d\tau \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} v(t) v(t+\tau) d\tau \right\rangle$$

Glg. 3.2.8

Achtung: Diese Relation gilt in 1D. In 3D kommt ein Faktor 3 ins Spiel, über den wir hinweggehen.

Glg. 3.2.8 wird gemeinhin mit den „Green-Kubo-Formalismus“ in Zusammenhang gebracht. Das Wiener-Chintschin-Theorem, die Green-Kubo-Formel und das FDT führen uns zu der Relation

Glg. 3.2.9

$$D = \frac{k_B T}{\xi} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Im zweiten Schritt wurde für den Reibungs-Koeffizienten die Stokes-Formel ($\xi = 6\pi\eta r$) eingesetzt. Es gibt also einen tiefen Zusammenhang zwischen der gut-bekannteren *Stokes-Einstein-Formel* und dem Fluktuations-Dissipations-Theorem.

Wir benennen kurz ein weiteres Beispiel für das FDT aus der Physik: Man lege an einen Draht mit Widerstand R eine Spannung U an. Dann ist der Strom I gegeben als

Glg. 3.2.10

$$I = \frac{U}{R}$$

Die spontanen Fluktuationen des Strom (das „Stromrauschen“) sind gegeben als

Glg. 3.2.11

$$\langle I^2 \rangle = \frac{4 k_B T \Delta\nu}{R}$$

$\Delta\nu$ ist die Bandbreite der Messung. (Die Bandbreite ist endlich, weil auch das „weiße“ Stromrauschen bei einer sehr hohen Frequenz zusammenbricht.) Über die Begründung von Glg. 3.2.11 gehen wir hinweg.

Das FDT entfaltet seine volle Stärke im Kontext der sogenannten Nanorheologie.⁸⁹ Betrachte eine kleine Kugel in einer komplexen Umgebung, z.B. einer biologischen Zelle. Makroskopische Rheologie ist an solchen Proben nicht möglich. Die Brownsche Bewegung der Kugel ist aber sehr wohl sichtbar.⁹⁰ Man definiert dann eine komplexe, frequenzabhängige Diffusivität gemäß

Glg. 3.2.12

$$\tilde{D}(\omega) = \left\langle \int_0^\infty v(t)v(t+\tau)\exp(i\omega t)d\tau \right\rangle$$

Dazu muss man die Geschwindigkeits-Autokorrelations-Funktion bestimmen. Das ist anhand von Video-Aufnahmen (oder anderer Techniken) durchaus möglich. Man schreibt dann

Glg. 3.2.13

$$\tilde{D}(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi\tilde{\eta}(\omega)r}$$

$\tilde{\eta} = \tilde{G}/(i\omega)$ ist die komplexe frequenzabhängige Viskosität. Es gibt algebraische Probleme in den Details und natürlich auch experimentelle Probleme. Z.B. setzt dieser Formalismus voraus, dass die Umgebung der Kugel homogen ist. Genau das ist aber in biologischen Zellen eher nicht der Fall. Auch in Polymergelen muss man immer damit rechnen, dass Ketten auf die Kugel adsorbieren. Aber das ist

⁸⁹ Mit „Nanorheologie“ ist die im Folgenden beschriebene Messtechnik gemeint. Die Kugeln haben oft konkret eine Größe im Bereich von Mikrometern, aber der Name bleibt „Nanorheologie“.

⁹⁰ Man kann auch an kleine Kugeln Kräfte anlegen, wenn sie superparamagnetische sind.

die ganz normale Problematik bei der Verwendung von Sonden. Sonden können das Medium stören. An dieser Stelle sollte man sich erstens merken, dass das Fluktuations-Dissipations-Theorem auch praktisch relevant ist. Man sollte sich weiterhin merken, dass die Theorie der linearen Antwort, das FDT, das Wiener-Chintschin-Theorem und die Green-Kubo-Formel zusammen einen Formalismus bilden, der keine Hexerei ist und der einen weiten Teil der (linearen!) Dynamik beschreibt.

Merke

- Für Systeme nahe am thermischen Gleichgewicht gibt es einen tiefliegenden Zusammenhang zwischen dem Antwortverhalten unter externen Stimuli einerseits und den spontanen Fluktuationen andererseits.
- Die Mutter des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT) ist die Stokes-Einstein-Relation.

3.3 Dielektrische Spektroskopie

Die allermeisten Materialien antworten auf das Anlegen eines elektrischen Feldes 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 elektrische 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. 3.1. 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 die Polarisation strikt proportional zum externen (!) Feld. Dies ist aber keine Nichtlinearität im engeren Sinne.
- Rechts in Abb. 3.1 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. 3.1) 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 braucht in der Dielektrik nicht zur Anwendung kommen, weil die Messgeräte einen breiten Frequenz-Bereich ($10^{-1} - 10^{10}$ Hz) überstreichen. Es *kann* aber zur Anwendung kommen. Man kann seine Gültigkeit prüfen. Insbesondere sollten die Shift-Faktoren dieselben sein, wie in der Rheologie. Man erwartet Korrespondenzen zwischen Dielektrik und Rheologie.
- In kondensierter Materie sieht man oft mehrere Relaxationen (statt einer, wie in Abb. 3.1). Abb. 3.12 und Abb. 3.13 zeigen ein Beispiel. Siehe die Bild-Unterschriften zur Erläuterung.
- 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 Medien ein Nachteil. Hier ist die 2D Festkörper-NMR (bei wesentlich höherem instrumentellen Aufwand) der Dielektrik überlegen.

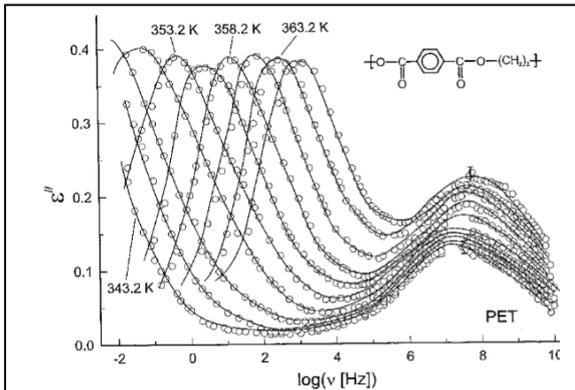


Fig. 4.14. Imaginary part ϵ'' vs frequency for amorphous poly(ethylene terephthalate) (at temperatures as indicated in K (temperature steps: 2.5 K). The *solid line* is the fit using superimposed Havriliak-Negami relaxation functions. If not indicated otherwise the *bars* are not larger than the size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

Abb. 3.12

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

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

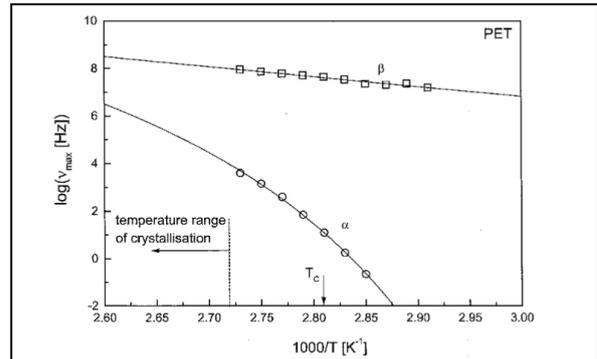


Fig. 4.15. Activation plot for amorphous PET. The *solid lines* correspond to a fits according to the VFT-equation ($\log \nu_{\infty} = 17.5$, $DT_0 = 754.5$ K, $T_0 = 304$ K) and to the Arrhenius equation ($\log \nu_{\infty} = 17.4$, $E_a = 66$ kJ mol $^{-1}$) respectively. Taken from [33] with permission

Abb. 3.13

Die Raten zu den Relaxationen aus Abb. 3.1 gegen die inverse Temperatur (ein „Aktivierungs-Diagramm“). Der β -Prozess folgt dem Arrhenius-Gesetz. Für den α -Prozess steigt die apparente Aktivierungs-Energie mit sinkender Temperatur.

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

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.
- Die Dielektrische Spektroskopie ist blind für unpolare Gruppen. Sie macht keine Aussage darüber, welche Gruppen reorientieren.