

Instrumentelles Praktikum

Universität Paderborn

Master-Studium Chemie

Modul Nr. 6

Universität Paderborn

Department Chemie

SS18
Instrumentelles Praktikum

Versuchsteile 1.1 bis 3.2: Physikalische Chemie

1) Statistische Theorie der Materie

1.1) Boltzmann-Statistik: Ordnungsgrad eines Flüssigkristalls	1
1.2) Molwärme und Entropie eines Festkörpers	12
1.3) Dipolmoment	22

2) Strukturanalyse mittels Beugung und Streuung

2.1) Lichtstreuung an Nanopartikeln	35
-------------------------------------	----

3) Selbstorganisation und Flüssigkristalle

3.1) Untersuchungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie	57
3.2) Cholesterische Flüssigkristalle: Eindimensionale photonische Kristalle	67

Anhang zu den Teilen 1 - 3:

Fehlerrechnung zum Versuch „Dipolmoment“	75
Praktikumsordnung	82
Unterweisung zur Laborsicherheit	84
Laborordnung	85

Versuch 1.1, Instrumentelles Praktikum

Boltzmann-Statistik: Ordnungsgrad eines Flüssigkristalls

Motivation

Die Boltzmann-Statistik beschreibt die Verteilung von Teilchen auf die Quantenzustände mit unterschiedlicher Energie. Voraussetzung für die Herleitung der Boltzmannverteilung ist die Existenz von Quantenzuständen, von denen jeder eine ganz bestimmte Energie besitzt. Dennoch lassen sich mit Hilfe dieser Verteilung viele Gesetzmäßigkeiten erklären, ohne dass die Quantenzustände bekannt sind: Die Anwendungen reichen vom Druck der Atmosphäre (barometrische Höhenformel) über die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines Gases (Maxwell) oder die Orientierung von Dipolen in einem äußeren Feld (Langevin-Funktion) bis zur Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (Arrhenius). In diesem Praktikumsversuch wird die Temperaturabhängigkeit der Orientierungs-Ordnung stäbchenförmiger Moleküle in einem Flüssigkristall untersucht. Auch sie kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung erklärt werden (Maier-Saupe-Theorie).

Theoretische Grundlagen

a) Boltzmann-Verteilung

Kann ein Ensemble von N Teilchen verschiedene Quantenzustände einnehmen, welche jeweils die Energie $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots$ besitzen, so betragen bei einer bestimmten Temperatur T die wahrscheinlichste, relative Besetzung des m -ten Quantenzustands

$$N_m / N = \exp(-\varepsilon_m/kT) / \{\sum_{\text{alle Quantenzustände } s} \exp(-\varepsilon_s/kT)\} \quad (1a)$$

und die wahrscheinlichste, relative Besetzung des n -ten Energieniveaus

$$N_n / N = g_n \cdot \exp(-\varepsilon_n/kT) / \{\sum_{\text{alle Energieniveaus } j} [g_j \cdot \exp(-\varepsilon_j/kT)]\}. \quad (1b)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Boltzmann-Verteilung ist, dass die thermische Energie genügend groß ist gegenüber dem Abstand benachbarter Energieniveaus: $(k \cdot T) \gg (\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j)$.

b) *Nematische Flüssigkristalle, Ordnungsgrad*

Flüssigkristalle [1,2] bestehen aus stäbchen- oder scheibenförmigen Molekülen. Im Temperaturbereich zwischen dem kristallinen und dem „normalen“ flüssigen Zustand bilden diese Materialien weitere flüssigkristalline Phasen (Mesophasen) aus, die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Material zwar flüssig ist, aber dennoch richtungsabhängige optische Eigenschaften besitzt. In der nematischen Phase sind die Schwerpunkte der Moleküle zwar beweglich, aber die Achsen der Moleküle sind vorzugsweise parallel orientiert (Abb. 1). Die lokale Vorzugsrichtung am Ort \mathbf{r} kann durch einen Einheitsvektor, den Direktor $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ beschrieben werden.

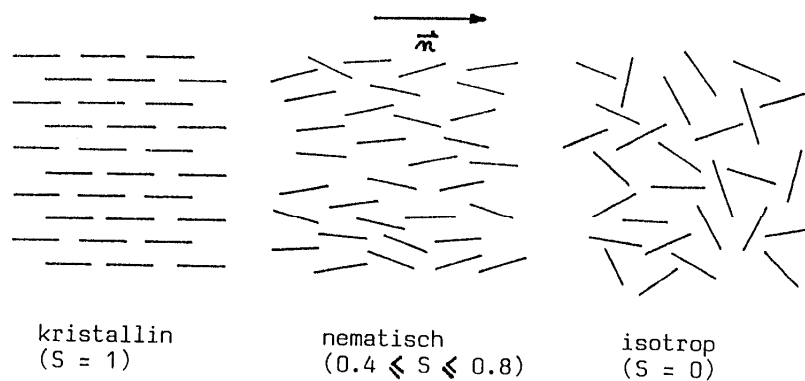


Abb. 1: Anordnung stäbchenförmiger Moleküle in einer idealen kristallinen, in einer nematischen und in der isotropen flüssigen Phase.

Wie gut die Moleküle sich entlang dieser Vorzugsrichtung orientieren, hängt von der Temperatur ab: Offenbar ist ein Potential dafür verantwortlich, dass sich benachbarte Moleküle parallel zueinander orientieren. Dieses konkurriert mit der thermischen Bewegung der Moleküle. Bei niedrigen Temperaturen ist die thermisch angeregte Rotation der Moleküle gering und die Moleküle orientieren sich in hohem Maße parallel, bei hohen Temperaturen hingegen ist die Parallelorientierung gering, wegen der thermischen Fluktuationen.

Der Grad der Parallelorientierung wird durch den von Tsvetkov eingeführten Ordnungsgrad

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

beschrieben. Dabei ist ϑ der Winkel zwischen der Längsachse eines Moleküls und der Vorzugsrichtung der Moleküle in seiner Umgebung (Abb. 1). Die eckigen Klammern stehen für die Mittelung über alle Moleküle. Bei der Funktion $P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$ handelt es

sich um das zweite Legendre-Polynom, dieselbe Funktion, die auch d_z^2 -Orbitale beschreibt. Ihre Funktionswerte liegen zwischen $-1/2$ (für $\vartheta = 90^\circ$) und $+1$ (für $\vartheta = 0^\circ$). Wird die Orientierung der Moleküle durch Polarkoordinaten beschrieben, so sind im Fall der nematischen Phase alle Azimutwinkel φ gleich wahrscheinlich. Nur der polare Winkel ϑ ist für den Ordnungsgrad von Bedeutung. Wenn die Wahrscheinlichkeit $p(\vartheta)$, dass die Orientierung eines Moleküls einem bestimmten Wert ϑ entspricht, bekannt ist, so erfolgt die Mittelung nach der Vorschrift

$$S = \int \{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) p(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \} / \int \{ p(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \}, \quad (3)$$

wobei jeweils die bestimmten Integrale im Definitionsbereich $[0 \leq \vartheta \leq \pi]$ zu bilden sind. Für die „normale“, isotrope flüssige Phase gilt $p(\vartheta) = \text{const.} \Rightarrow S = 0$, für einen ideal parallel geordneten Kristall am absoluten Nullpunkt der Temperatur $p(\vartheta) = \delta(0^\circ) \Rightarrow S = 1$. Der Ordnungsgrad der nematischen Phase liegt zwischen diesen Extremen, typisch: $0,4 \leq S \leq 0,8$.

c) Maier-Saupe-Theorie

Nach der Theorie von Maier und Saupe [3,4] beträgt die potentielle Energie eines einzelnen Moleküls in einer nematischen Umgebung mit dem Ordnungsgrad S'

$$V(\vartheta) = -A \cdot S' \cdot V_m^{-2} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (4)$$

Dabei sind A ein temperatur-unabhängiger Materialparameter und V_m das Molvolumen [5]. Diese potentielle Energie ist minimal, wenn sich das Molekül parallel zu den Molekülen seiner Umgebung orientiert, und maximal, wenn es sich senkrecht zur Vorzugsrichtung der Umgebung orientiert (Abb. 2).

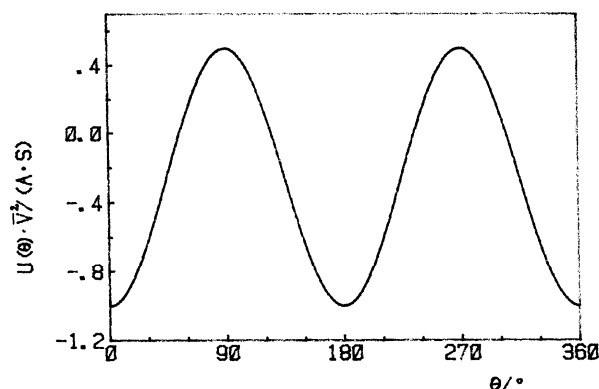


Abb. 2: Potentielle Energie als Funktion des Ausrichtungswinkels ϑ eines Moleküls in nematischer Umgebung.

Die Wahrscheinlichkeit $p(\vartheta)$ entspricht der Boltzmann-Verteilung

$$p(\vartheta) = z^{-1} \cdot \exp \{-V(\vartheta) / kT\}. \quad (5)$$

Setzt man diese Wahrscheinlichkeit in den obigen Ausdruck für S ein, so lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades berechnen. Dabei ergibt sich ein Problem: Neben dem gesuchten Ordnungsgrad S auf der linken Seite der Gleichung tritt im Integranden der Ordnungsgrad S' auf. Dieses Problem wird gelöst durch das Postulat, dass der Mittelwert S verschiedener Orientierungen des Testmoleküls ebenso groß ist wie der Scharmittelwert S' der Moleküle seiner Umgebung, $S = S'$. Dann lässt sich die Integralgleichung numerisch lösen. Es resultiert die in Abb. 3 skizzierte Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades. Die Kurve $S(T)$ lässt sich näherungsweise beschreiben durch die Formel

$$S(T) = (1 - 0.98 T_{\text{red}})^{0.22}. \quad (6)$$

$$\text{mit } T_{\text{red}} = T \cdot V_m^2(T) / \{T_{\text{NI}} \cdot V_m^2(T_{\text{NI}})\} \approx T / T_{\text{NI}}$$

Danach ist $S(T)$ eine universelle Funktion für alle nematischen Flüssigkristalle. Die einzige materialabhängige Größe ist die Temperatur T_{NI} (Klärtemperatur), bei der die nematische Phase (N) in die isotrope Phase (I) übergeht. Diese Größe hängt mit dem theoretischen Materialparameter A zusammen, der die Steilheit des Potentials $V(\vartheta)$ beschreibt.

$$(A / V_m^2) = 4,541 \cdot k T_{\text{NI}} \quad (7)$$

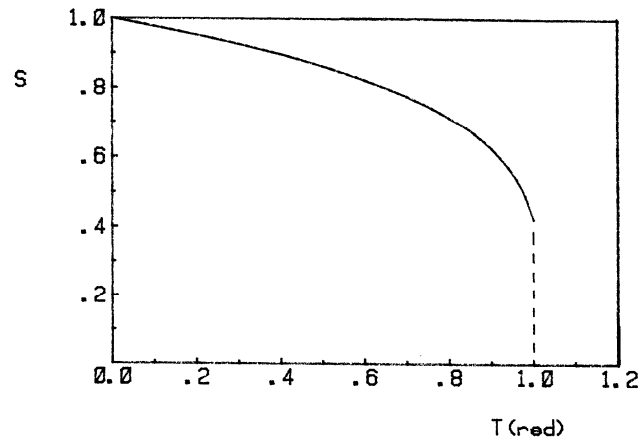


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades nach der Theorie von Maier und Saupe.

d) Doppelbrechung

Der Brechungsindex n einer chemischen Verbindung hängt ab von der molekularen elektrischen Polarisierbarkeit α , dem Proportionalitätsfaktor zwischen dem elektrischen Feld E des Lichts und dem induzierten Dipolmoment $\mu_{\text{ind}} = \alpha E$. Der Zusammenhang zwischen n und α wird durch die Gleichung von Lorentz und Lorenz beschrieben [6].

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2) = \alpha \cdot N_A \cdot \rho / (3 \epsilon_0 M) \quad (8)$$

Flüssigkristallmoleküle besitzen eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit (Anisotropie) der Polarisierbarkeit [7]. Der Wert α_l für Licht, dessen Feldstärke parallel zur Längsachse des Moleküls (longitudinal) orientiert ist unterscheidet sich von dem Wert α_t , der in Erscheinung tritt, wenn die Feldstärke senkrecht zur Längsachse des Moleküls (transversal) liegt. In der isotrop flüssigen Phase ist diese Eigenschaft makroskopisch nicht beobachtbar, da die Orientierung der Moleküle statistisch verteilt ist. In der nematischen Phase aber bewirkt die Parallelorientierung der Moleküle, dass auch der Brechungsindex davon abhängt, wie die Polarisationssebene des Lichts in Bezug auf den Direktor orientiert ist. Ist die elektrische Feldstärke E des Lichts senkrecht zum Direktor n orientiert, so treten der Brechungsindex n_{\perp} und eine effektive Polarisierbarkeit α_{\perp} in Erscheinung. Für $E \parallel n$ beobachtet man hingegen den Brechungsindex n_{\parallel} und eine effektive Polarisierbarkeit α_{\parallel} . Es gilt eine modifizierte Form der Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$(n_i^2 - 1) / (n^2 + 2) = \alpha_i \cdot N_A \cdot \rho / (3 \epsilon_0 M) \quad (9)$$

Der Index „i“ steht für „parallel“ oder „senkrecht“. Der Wert n im Nenner ist der Mittelwert der Brechungsindizes

$$n = (n_{\parallel}^2/3 + 2 n_{\perp}^2/3)^{1/2}. \quad (10)$$

Die effektiven Polarisierbarkeiten α_{\parallel} und α_{\perp} liegen im Intervall zwischen den Polarisierbarkeiten α_l und α_t eines einzelnen Moleküls. Es gilt

$$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) / (\alpha_l - \alpha_t) = S. \quad (11)$$

Mit steigender Temperatur streben die effektiven Werte dem gemeinsamen Mittelwert α zu:

$$\alpha = (\alpha_{\parallel} + 2 \alpha_{\perp}) / 3 = (\alpha_l + 2 \alpha_t) / 3. \quad (12)$$

Die Doppelbrechung ist ein Phänomen, das vor allem für Kristalle charakteristisch ist. So spaltet z. B. ein Lichtstrahl beim Durchgang durch einen Kalkspatkristall in zwei Teilstrahlen auf, die einen unterschiedlichen Polarisationszustand besitzen (Abb. 4).

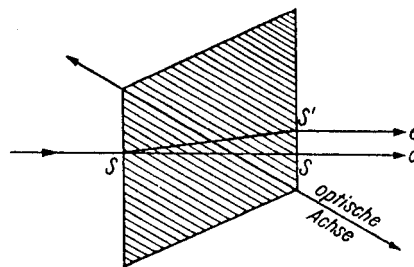
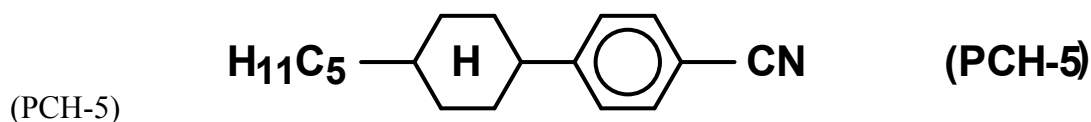


Abb. 4: Doppelbrechung an einem Kalkspatkristall. Ist die elektrische Feldstärke des Lichts (Polarisationsrichtung) parallel zu einer ausgezeichneten Achse, der optischen Achse, orientiert, so besitzt die effektive Dielektrizitätskonstante einen anderen Wert als bei senkrechter Ausrichtung der Polarisationsene. Ein Strahl, der schräg zur optischen Achse einfällt, wird in zwei polarisierte Strahlen aufgespalten, deren Polarisationseneben senkrecht zueinander sind.

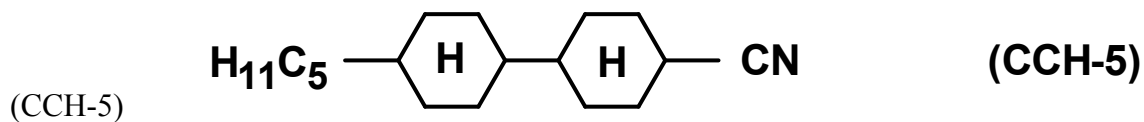
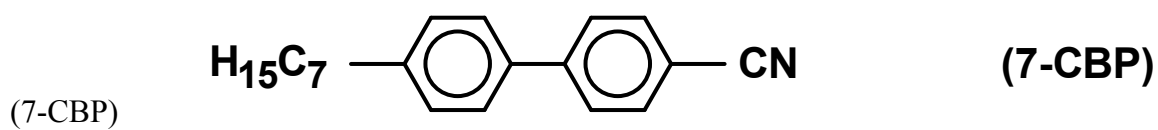
Aufgabenstellung

Messen Sie die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes des Flüssigkristalls



im Temperaturbereich von 25°C bis 65°C und stellen Sie diese graphisch dar. Im Intervall von 50°C bis zum Klärpunkt messen Sie bitte in Schritten von 1°C, sonst in Schritten von 5°C. Berechnen Sie die effektiven Polarisierbarkeiten und den Ordnungsgrad $S(T)$ und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der Vorhersage von Maier und Saupe.

Messen und vergleichen Sie die Brechungsindizes, die molekularen Polarisierbarkeiten und den Ordnungsgrad bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_{NI} = 0.95$ für PCH-5, sowie für die beiden folgenden Flüssigkristalle



Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Bestimmung der Brechzahlen erfolgt nach dem Prinzip des Jolley'schen Mikro-Refraktometers: Die Substanz wird in einen keilförmigen Hohlraum (Keilwinkel 45°) zwischen zwei Glasplatten gebracht und mit einem monochromatischen Lichtstrahl beleuchtet (Abb. 5). Der Winkel, unter dem der gebrochene Strahl die Probe verlässt, wird gemessen. Aus ihm lässt sich mit dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$n_1 \sin(\varphi_1) = n_2 \sin(\varphi_2) \quad (13)$$

die gesuchte Brechzahl bestimmen, wenn der Keilwinkel sowie die Brechzahlen des Glases und der Luft bekannt sind.

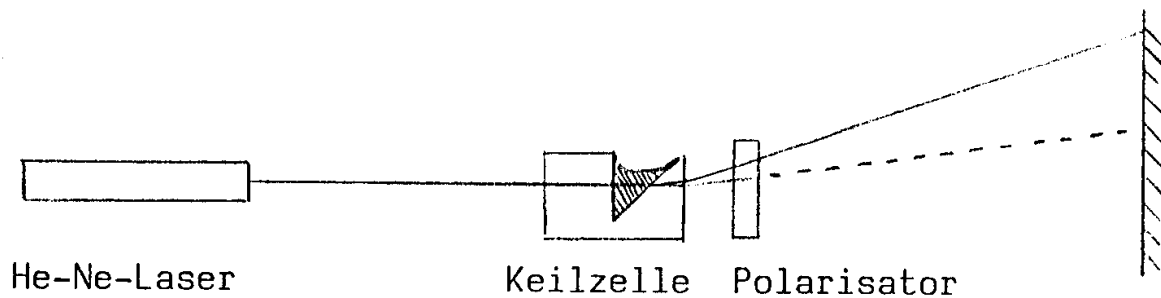


Abb. 5: Zur Beleuchtung der Probe wird ein He-Ne-Laser (632 nm) verwendet und der gebrochene Strahl auf eine Skala projiziert.

Zu Bestimmung der Brechungsindizes wird die Keilzelle vor dem Füllen gründlich gereinigt und mit einem Haarpinsel gerieben. Hierdurch wird eine definierte Orientierung der Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen gewährleistet. Aus dem unpolarisierten Licht der Lichtquelle entstehen durch Brechung zwei linear polarisierte Strahlen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung (,ordentlicher‘ und ,außerordentlicher Strahl‘). Das Keilpräparat befindet sich in einem thermostatisierten Heiztisch.

Berechnung der Brechungsindizes aus den experimentellen Werten

Aus dem auf der Skala abgelesenen Wert l für den Abstand des gebrochenen Strahls vom unabgelenkten Strahl und dem Abstand d der Messzelle von der Skala (Abb. 6) erhält man den Winkel des gebrochenen Strahls

$$\sin \delta = l / (l^2 + d^2)^{1/2} \quad (14)$$

Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz (Gl. 13) wird die Brechzahl des Flüssigkristalls bestimmt:

$$\begin{aligned} n_{FI} &= n_G \sin \beta / \sin \alpha = n_G \sin(\gamma + \pi/4) / \sin(\pi/4) = n_G (\sin \gamma + \cos \gamma) \\ &= n_L \sin \delta + \{n_G^2 - n_L^2 \sin^2 \delta\}^{1/2} \end{aligned} \quad (15)$$

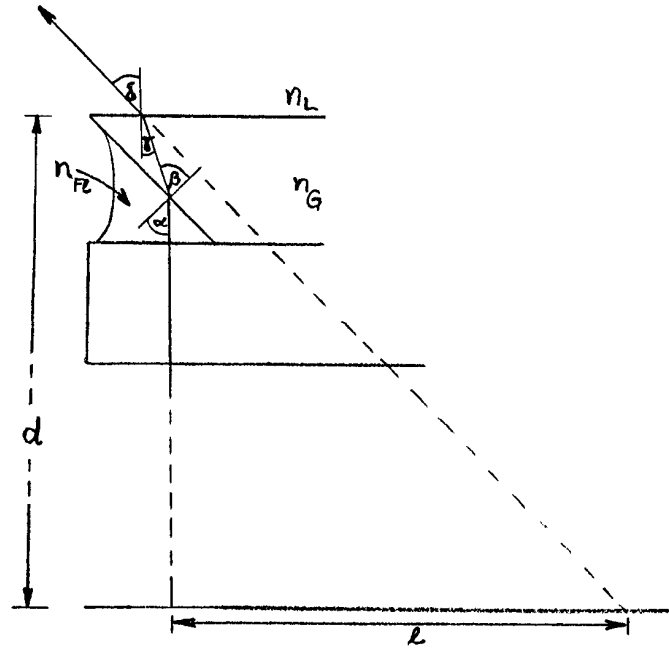


Abb. 6: Strahlengang in der Keilzelle

Berechnung des Ordnungsgrades

Aus den Brechungsindizes können Sie den Ordnungsgrad berechnen, indem Sie den Bruch in Gleichung (11) mit dem Mittelwert der Polarisierbarkeit α (Gl. 12) erweitern:

$$S = (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) / (n^2 - 1) \cdot \alpha / (\alpha_l - \alpha_t), \quad (16)$$

Dabei ist n der Mittelwert der Brechungsindizes (Gl. 10). Die Proportionalitätsfaktoren $[\alpha / (\alpha_l - \alpha_t)]$ für die drei Verbindungen sind unten angegeben.

Die Polarisierbarkeiten α_{\parallel} und α_{\perp} lassen sich aus den Brechzahlen nach Gl. (9) berechnen. Die Dichte wird dabei näherungsweise mit $\rho \approx 1,05 \text{ g/cm}^3$ abgeschätzt. Mit den Messwerten für den Ordnungsgrad der Verbindungen bei gleicher reduzierter Temperatur erhält man $(\alpha_l - \alpha_t)$ durch Multiplikation mit $1/S$ (Gl. 11). Um die Absolutwerte von α_l und α_t auszurechnen, braucht dann nur noch berücksichtigt zu werden, dass der Mittelwert von α_{\parallel} und α_{\perp} mit dem Mittelwert von α_l und α_t identisch ist (Gl. 12).

Erwartete Ergebnisse im Protokoll

- 1) Graphische Darstellung der Brechzahlen für PCH-5 als Funktion der Temperatur,
- 2) Graphische Darstellung des Ordnungsgrades für PCH-5 als Funktion der Temperatur,
- 3) Ausfüllen der folgenden Tabelle:

Substanz:	CCH-5	PCH-5	7-CBP
T / °C			
T / T _{NI}	0.95	0.95	0.95
n			
n _⊥			
$\Delta n = n_{ } - n_{\perp}$			
S (experimentell)			
S (theoretisch)			
$\alpha_{ }$			
α_{\perp}			
α_l			
α_t			

Anmerkungen und weiterführende Literatur

- [1] H. Stegemeyer: „Liquid Crystals“, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1994.
- [2] P. G. de Gennes, J. Prost: “The Physics of Liquid Crystals”, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [3] W. Maier und A. Saupe: “Eine einfache molekulare Theorie des kristallinflüssigen Zustandes”, Z. Naturforsch. 13a, 564-6 (1958).
- [4] W. Maier und A. Saupe: “Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallinflüssiger Schichten”, Z. Naturforsch. 16a, 816-24 (1964).
- [5] Maier und Saupe nahmen an, dass die Ausbildung einer nematischen Phase auf Dispersionswechselwirkungen (London'sche Wechselwirkungen), d. h. elektrostatische Kräfte zwischen den permanenten und induzierten Dipolmomenten oder zwischen induzierten und induzierten Dipolmomenten benachbarter Moleküle zurückzuführen ist. Für diese ist die potentielle Energie umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstands r der Moleküle $V \propto r^{-6} \propto V_m^{-2}$. Aus heutiger Sicht sind sterische Beziehungen für die Ausbildung einer

nematischen Phase nicht weniger wichtig, aber die Maier-Saupe-Theorie beschreibt die Funktion $S(T)$ dennoch sehr gut.

[6] siehe z. B.: G. Wedler: „Lehrbuch der Physikalische Chemie“, VCH 1982

[7] Bergmann, Schäfer: „Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik“, de Gruyter.

Bestimmung der Entropie von Aluminium

Motivation

Eines der grundlegenden Phänomene, die zur Entwicklung der Quantenmechanik und zu unserem heutigen Bild vom Aufbau der Materie geführt haben, ist die Beobachtung, dass die Atome und Moleküle sich nicht beliebig bewegen, sondern nur bestimmte Quantenzustände mit dazugehörigen Energieniveaus einnehmen und daher auch Energie nur in bestimmten Portionen aufnehmen können. Erstaunlicherweise offenbart sich dieser Umstand in einem sehr einfachen, scheinbar klassischen Experiment, nämlich der Bestimmung der Wärmekapazität von Festkörpern: Bei niedrigen Temperaturen ist die thermische Energie, kT , klein gegenüber dem Abstand benachbarter Energieniveaus. Daher nimmt ein Festkörper bei einer Temperaturerhöhung um 1 K bei niedrigen Temperaturen eine geringere Wärmemenge auf als bei hohen Temperaturen. Die Wärmekapazität sinkt mit abnehmender Temperatur und geht am absoluten Nullpunkt sogar gegen Null (Abb. 1). Die Messung dieser ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität erlaubt Rückschlüsse auf den Abstand der Energieniveaus. Darüber hinaus kann durch geeignete Integration der Messwerte die Entropie des Festkörpers bestimmt werden.

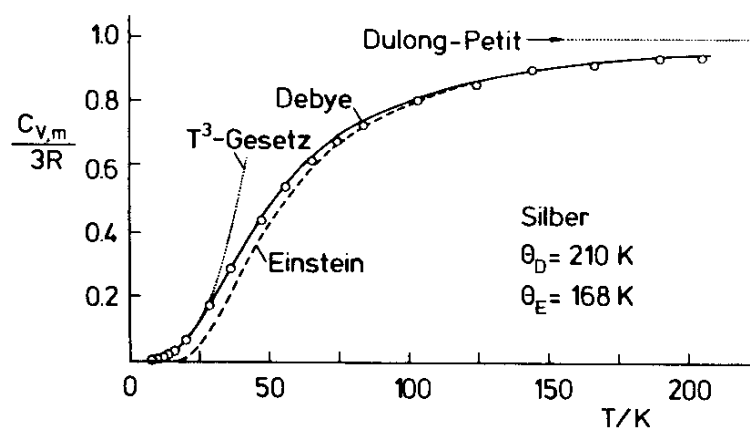


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Silber und entsprechende Vorhersagen der Modelle von Einstein bzw. Debye. Eine ausführliche Erklärung finden Sie u. a. im Skriptum zur Vorlesung „Statistische Thermodynamik“ (PC 4).

Versuchsdurchführung

Durch Zuführung definierter Wärmemengen zu einem auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlten Aluminiumblock und sukzessiver Aufnahme von Temperatur/Zeit-Diagrammen wird die Molwärme von Aluminium in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und daraus die Entropie durch graphische Integration ermittelt.

Zum Verständnis des Versuches sollten folgende Begriffe und Zusammenhänge bekannt sein:

- Hauptsätze der Thermodynamik
- Spezifische Wärme
- Entropie
- Statistische Theorie der Wärme von Festkörpern
- Dulong-Petit'sche Regel
- Einstein-Modell und Debye-Modell der Molwärme von Festkörpern
- Temperaturmessmethoden

Aufgaben

- Die Molwärme von Aluminium ist in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und der Raumtemperatur zu bestimmen.
- Die Entropie von Aluminium bei 25° ist zu ermitteln.
- Die Messergebnisse sind mit den Rechnungen von Einstein bzw. Debye sowie mit den Messungen von Giauge und Meads zu vergleichen.

Versuchsaufbau

a) Zubehör:

1 Probekörper aus Aluminium (Dural) mit einer Wicklung aus Platindraht zur Temperaturmessung (Drahtdurchmesser 0,06 mm, Widerstand bei 0° ca. 100 Ω , und einer Wicklung aus Konstantandraht zur Heizung (Drahtdurchm. 0,5 mm, Widerstand ca. 7 Ω)

2 kleine Dewar-Gefäße

1 großes Dewar-Vorratsgefäß mit flüssigem Stickstoff

1 Heizspannungsquelle 0 –20V, 0-112 A

1 Vielfachmessinstrument als Amperemeter

1 Konstantstromquelle 0-250mA

1 Voltmeter

1 kalibrierte Gleichspannungsquelle 279 mV, 369 mV, 459 mV ... 1269 mV

1 $y_1, y_2/t$ -Schreiber

1 Stoppuhr

b) Schnittzeichnung des Probekörpers (Abb. 2) und Schaltpläne (Abb. 3 und 4):

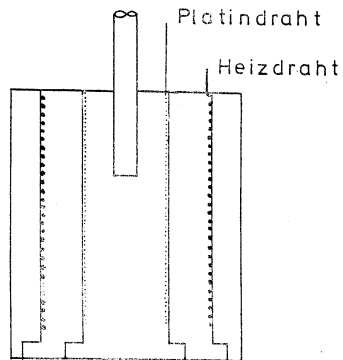


Abb. 2: Schnitt durch den Aluminium-Zylinder

Zur Ermittlung der zugeführten Wärmemenge sind der durch die Heizwicklung fließende Strom (ca. 1A) und die anliegende Spannung sowie die Heizdauer zu messen. Zur Strommessung dient ein Vielfachmessinstrument, die Heizspannung wird von einem Schreiber gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 3).

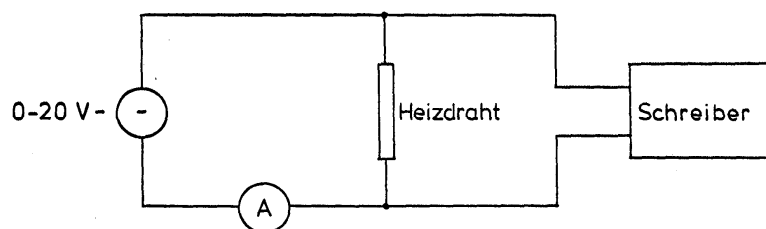


Abb. 3: Schaltskizze der Heizung

Die Temperatur des Aluminiumzylinders wird indirekt durch den Widerstand der Platinwicklung gemessen. Dazu schickt man einen konstanten Strom (ca. 13 mA) durch den Platindraht und bestimmt den entstehenden Spannungsabfall. Um die durch eine Temperaturänderung hervorgerufene Spannungsänderung über einen weiten Bereich mit genügender Genauigkeit messen zu können, wird der Spannungsnullpunkt mit einer einstellbaren Spannungsquelle kalibriert unterdrückt. Die Spannungsdifferenz wird von einem Schreiber gegen die Zeit aufgezeichnet. Der gesamte Spannungsabfall am Platinwiderstand wird zusätzlich mit einem Voltmeter gemessen (Abb. 4).

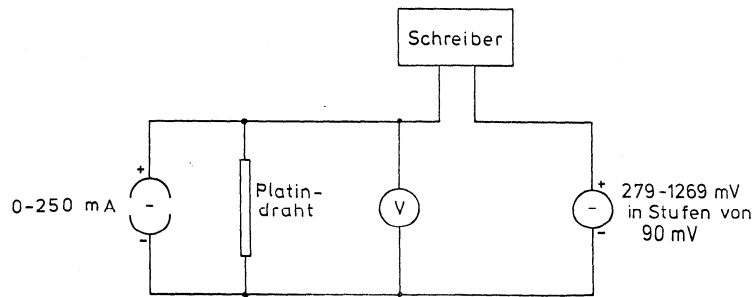


Abb. 4: Schaltskizze zur Temperaturmessung

Versuchsdurchführung

Zunächst ist der Probekörper in einem der kleinen Dewar-Gefäße auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abzukühlen. Die Platinwicklung hat dann einen Widerstand von ca. 20 Ω . Bei einem Messstrom von 13 mA entsteht also ein Spannungsabfall von ca. 260 mV, welcher durch die kleinste einstellbare kalibrierte Gegenspannung von 279 mV überkompensiert wird. Die Differenz kann jedoch mit Hilfe des Schreiberpotentiometers „Zero“ ausgeglichen werden. Nach dieser Einstellung des Schreibernullpunktes darf das Potentiometer „Zero“ nicht mehr verstellt werden!

Der restliche flüssige Stickstoff wird nun vollständig in das Dewar-Vorratsgefäß zurückgegossen, so dass mit der eigentlichen Messung begonnen werden kann. Nach dem Einschalten der Heizspannung steigt der vom Schreiber angezeigte Spannungsabfall an der Platinwicklung an. Die Heizdauer ist jeweils so zu wählen, dass dieser Spannungsabfall über einen möglichst großen Teil der Papierbreite verläuft (Schreibervollausschlag 100 mV, an Extrapolation auf unendlich schnelle Aufheizung denken!).

Nach Beendigung einer solchen Einzelmessung wird die von der kalibrierten Spannungsquelle gelieferte Spannung um 90 mV hoch geschaltet, so dass erneut fast die gesamte Papierbreite für eine weitere Einzelmessung zur Verfügung steht.

Zur Eichung der Widerstand/Temperatur-Umrechnung sind die Widerstandswerte der Platinwicklung bei zwei thermometrischen Fixpunkten zu messen (Welche liegen nahe?).

Bei Arbeiten mit flüssigem Stickstoff ist eine Schutzbrille zu tragen, Ringe und Armbanduhren sind abzulegen!

Auswertung

Aus dem Schreiberprotokoll werden die jeweils zugeführten Wärmemengen sowie die zugehörigen Spannungsänderungen und die mittleren Spannungen entnommen. Dazu ist auf unendlich schnelle Aufheizung zu extrapolieren. (Wie und warum?). durch Umrechnung mit Hilfe einer zur Verfügung stehenden Tabelle werden die Temperaturänderungen und die mittleren Temperaturen gewonnen. (Welche Voraussetzungen gehen ein?) Die gemessenen Molwärmern werden zum Vergleich mit der Theorie bzw. zur Bestimmung der Entropie geeignet gegen die Temperatur aufgetragen.

Zusätzliche Angaben: Masse des Aluminium-Zylinders 424 g
 Einstein-Temperatur von Aluminium $\Theta_E=288$ K
 Debye-Temperatur von Aluminium $\Theta_D=400$ K

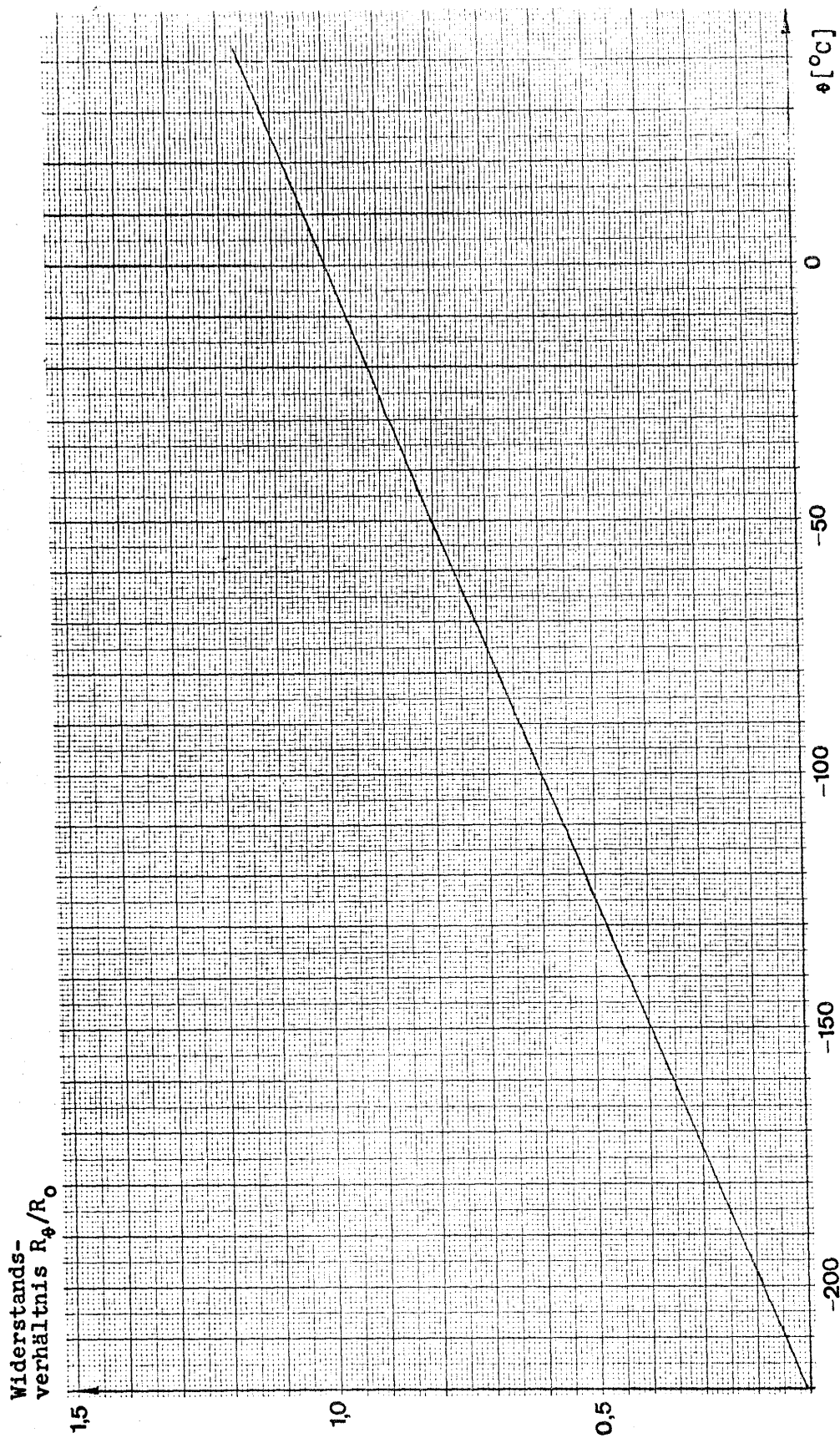
Literatur

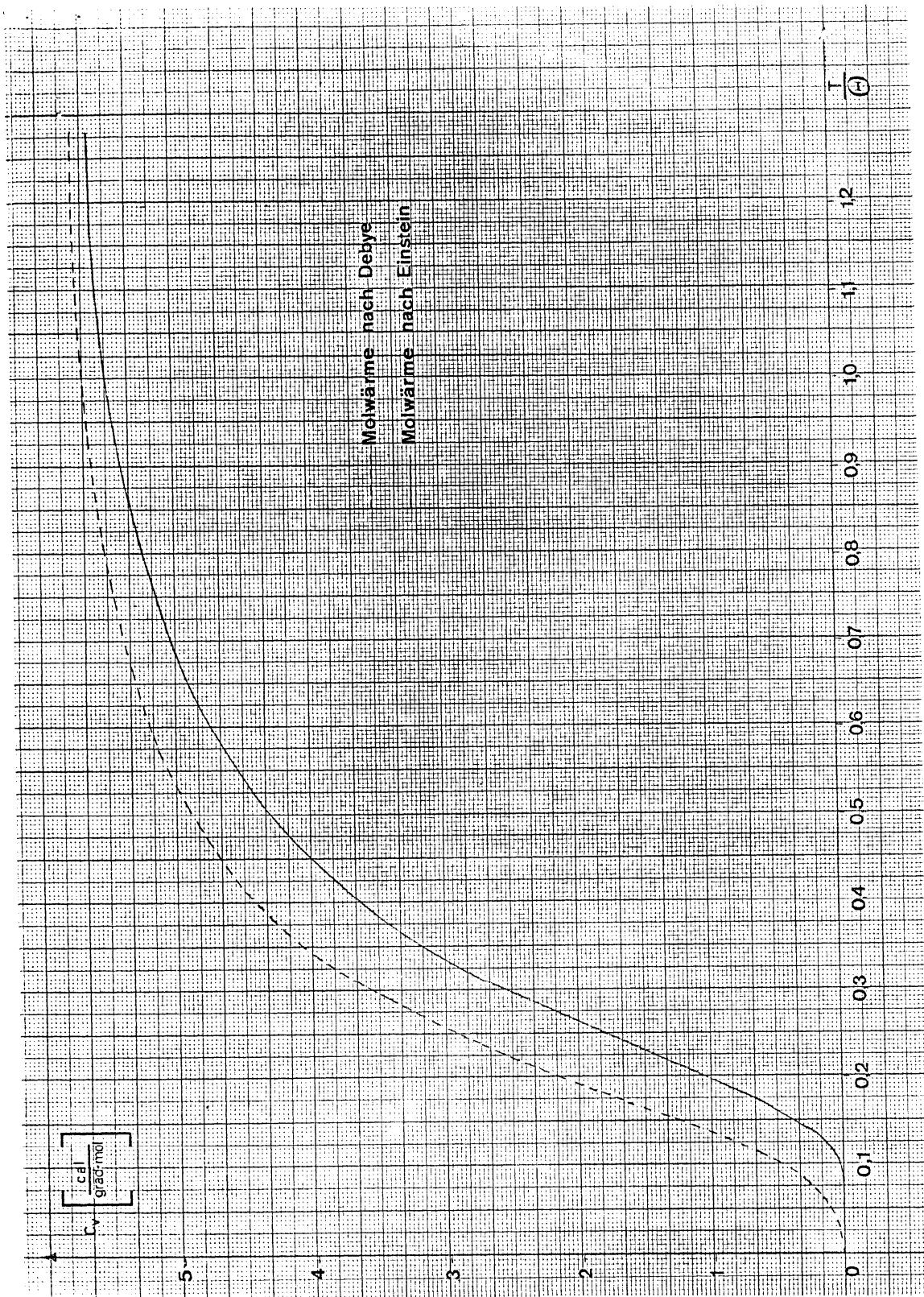
H. Labhart, Physikalische Chemie, Bd. I
W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie, S. 1038 ff
R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, S. 303 ff
W. F. Giauge, P. F. Meads, J. Am. Chem. Soc. 63, 1897 (1941)

Anhang

Tabelle zur Umrechnung des Widerstandes der Platin-Wicklung in die Temperatur

θ [°C]	$R\theta / R_0$	Temperatur-Koeffizient [Ohm/°C]
-220	0,1041	0,395
-210	0,1436	0,417
-200	0,1853	0,425
-190	0,2278	0,427
-180	0,2705	0,423
-170	0,3128	0,420
-160	0,3548	0,417
-150	0,3965	0,415
-140	0,4380	0,413
-130	0,4793	0,411
-120	0,5204	0,409
-110	0,5613	0,407
-100	0,6020	0,405
-90	0,6425	0,403
-80	0,6828	0,401
-70	0,7229	0,399
-60	0,7628	0,397
-50	0,8025	0,396
-40	0,8421	0,396
-30	0,8817	0,396
-20	0,9213	0,394
-10	0,9607	0,393
0	1,0000	0,390
10	1,0390	0,389
20	1,0779	0,388
30	1,1167	0,387
40	1,1554	0,386
50	1,1940	0,384





Literaturwerte aus [W. F. Giauge, P. F. Meads: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1897 (1941)]:

TABLE I
HEAT CAPACITY OF ALUMINUM
Atomic weight, 26.97; 0°C. = 273.10°K.

T , °K., average	C_p cal. deg. ⁻¹ g.-atom ⁻¹	T , °K., average	C_p cal. deg. ⁻¹ g.-atom ⁻¹
15.29	0.024	148.50	4.391
17.68	.037	153.54	4.492
20.08	.055	158.60	4.579
22.67	.081	163.66	4.683
27.01	.145	167.26	4.754
31.61	.243	172.78	4.809
35.94	.360	178.45	4.899
40.68	.522	183.79	4.968
45.98	.736	189.05	5.033
51.11	.968	194.06	5.099
55.18	1.157	199.45	5.161
58.50	1.316	204.92	5.212
61.90	1.472	209.38	5.243
65.79	1.654	210.52	5.285
70.16	1.861	214.35	5.283
70.52	1.878	216.53	5.326
74.66	2.075	220.40	5.335
79.35	2.280	225.75	5.376
84.00	2.484	231.37	5.421
88.52	2.672	236.95	5.480
93.63	2.884	242.44	5.514
97.97	3.062	247.80	5.534
102.24	3.193	253.32	5.572
106.65	3.331	257.99	5.604
111.17	3.475	263.44	5.641
115.78	3.621	268.80	5.653
119.44	3.744	273.03	5.691
119.74	3.748	278.57	5.724
124.85	3.868	284.01	5.743
129.77	3.995	289.65	5.806
134.95	4.112	295.40	5.813
138.91	4.202	295.94	5.801
143.55	4.302	301.60	5.853

Literaturwerte aus [W. F. Giauge, P. F. Meads: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1897 (1941)]:

TABLE III

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALUMINUM

T, °K.	Cal. deg. ⁻¹ g.-atom ⁻¹		0°C. = 273.10°K.	S	Atomic wt. 26.97	
	C _p	C _v	C _p /C _v Debye		(H ⁰ - H ⁰)/T	(F ⁰ - F ⁰)/T
15	0.022	0.022	0.827	0.007	0.005	0.002
20	.054	.054	.856	.017	.013	.004
25	.112	.112	.910	.035	.026	.009
30	.203	.203	.957	.063	.048	.015
35	.332	.332	.995	.103	.079	.024
40	.500	.500	1.024	.158	.121	.037
45	.698	.698	1.037	.229	.173	.056
50	.913	.912	1.033	.313	.236	.077
60	1.378	1.375	1.020	.520	.388	.132
70	1.851	1.846	1.008	.768	.563	.205
80	2.307	2.298	1.002	1.046	.753	.293
90	2.729	2.714	0.998	1.342	.949	.393
100	3.116	3.094	1.000	1.650	1.147	.503
110	3.451	3.422	0.999	1.964	1.342	.622
120	3.741	3.704	0.998	2.279	1.530	.749
130	3.989	3.943	1.000	2.586	1.710	.876
140	4.221	4.165	0.999	2.891	1.881	1.010
150	4.427	4.361	1.001	3.189	2.044	1.145
160	4.612	4.536	1.006	3.481	2.198	1.383
170	4.776	4.690	1.009	3.765	2.344	1.421
180	4.920	4.823	1.011	4.043	2.484	1.559
190	5.045	4.938	1.013	4.311	2.616	1.695
200	5.158	5.039	1.015	4.572	2.740	1.832
210	5.251	5.122	1.015	4.826	2.858	1.968
220	5.338	5.198	1.015	5.073	2.968	2.105
230	5.418	5.268	1.016	5.312	3.073	2.239
240	5.490	5.329	1.016	5.544	3.173	2.371
250	5.557	5.383	1.017	5.769	3.267	2.502
260	5.619	5.436	1.018	5.989	3.356	2.633
270	5.677	5.483	1.019	6.202	3.447	2.755
280	5.728	5.523	1.019	6.409	3.522	2.887
290	5.778	5.562	1.020	6.610	3.599	3.011
298.1	5.817	5.592	1.020	6.769	3.668	3.101
300	5.826	5.599	1.021	6.806	3.672	3.134

Versuch 1.3, Instrumentelles Praktikum

Dipolmoment

Motivation

Jedes Molekül besteht aus einer Anzahl positiv geladener Kerne, welche von einer negativen Elektronenhülle umgeben sind. Polare Moleküle, in denen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen, besitzen ein permanentes Dipolmoment μ . In neutralen Molekülen kann ein Dipolmoment durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld induziert werden. Es stört die Elektronenstruktur und ändert die Ladungsverteilung der positiven und negativen Schwerpunkte. Dieser Effekt kann auch in polaren Molekülen und bei Atomen und Ionen (Störung der Kugelsymmetrie) auftreten. Das induzierte Dipolmoment wird durch die Polarisierbarkeit α charakterisiert. Sie stellt ein Maß für die Leichtigkeit der Ladungsverschiebung im Molekül dar.

Die Bestimmung von Dipolmomenten erfolgt zweckmäßigerweise in Lösungen mit einem unpolaren Lösungsmittel, weil die Messung der Dielektrizitätskonstanten ε in Flüssigkeiten experimentell einfacher durchzuführen ist als in Gasen. Zudem lassen sich viele Stoffe nicht unzersetzt verdampfen.

Im vorliegenden Versuch wird an einem Dipolmeter mit Substanzen bekannter Dielektrizitätskonstante eine Kalibriergerade aufgenommen und mit deren Hilfe werden die jeweiligen Dielektrizitätszahlen aus einer Konzentrationsreihe einer Substanz mit bekannter Molmasse bestimmt. Aus den experimentellen Daten werden die Größen ermittelt, die der Molpolarisation und der -refraktion entsprechen, und anschließend wird der gesuchte Wert des Dipolmoments bestimmt. Abschließend wird ein Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Werten gezogen, um Rückschlüsse auf die Struktur der Probe ziehen zu können.

Hiermit wird eine nicht aufwendige Messart von Dipolmomenten vorgestellt. Desweiteren wird der Zusammenhang zwischen Polarisation und Brechungsindex dargelegt und festgestellt, dass sich die Polarisation in verschiedene Anteile aufschlüsseln und ermitteln lässt.

Aufgaben

- 1) Aus den Konzentrationsabhängigkeiten von Molpolarisation und Molrefraktion ist das permanente Dipolmoment einer Substanz bei 20°C zu bestimmen.
- 2) Mit Hilfe der vom Assistenten angegebenen Moleküldaten ist die Struktur der gemessenen Verbindung zu ermitteln.

Theoretische Grundlagen

Molpolarisation

Bringt man Atome oder Moleküle, deren positive und negative Ladungen im Schwerpunkt zusammenfallen, in ein elektrisches Feld \vec{E} , so kommt eine Polarisation dadurch zustande, dass die Schwerpunkte der positiven bzw. negativen Ladungen parallel zur Feldrichtung relativ zueinander verschoben werden. Es wird im Molekül oder Atom ein elektrisches Dipolmoment $\vec{\mu}_i$ induziert. Man bezeichnet diese Art der Polarisation als *Verschiebungspolarisation*. Das induzierte Dipolmoment μ_i ist zur elektrischen Feldstärke E proportional:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \cdot \vec{E} \quad [1]$$

Die Proportionalitätskonstante α heißt Polarisierbarkeit und ist ein Maß dafür, wie leicht sich die Ladungen innerhalb eines Moleküls unter der Einwirkung des elektrischen Feldes verschieben lassen. Damit stellt sie eine wichtige Atom- und Moleküleigenschaft dar.

Als makroskopischen Effekt der Polarisation beobachtet man die Erhöhung der Kapazität C eines Plattenkondensators durch Einbringen eines Dielektrikums zwischen den Platten. Man definiert die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Quotient aus der Kapazität C_D eines Plattenkondensators mit Dielektrikum und der Vakuumkapazität C_V :

$$\epsilon_r = \frac{C_D}{C_V} ; \quad \epsilon_r \geq 1 \quad [2]$$

Unter Berücksichtigung, dass bei einem Dielektrikum höhere Dichte (z. B. kondensierte Phase) die effektive (lokale) Feldstärke nicht mit der makroskopischen messbaren Feldstärke übereinstimmt, erhält man die bekannte Beziehung von CLAUSIUS und MOSOTTI:

$$P_{mol} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \quad [3]$$

Sie ermöglicht es, die Polarisierbarkeit aus der relativen Dielektrizitätskonstante zu ermitteln und definiert eine molare Größe P_{mol} , die als Molpolarisation bezeichnet wird. Liegen polare Moleküle vor, besitzen sie ein permanentes Dipolmoment, so tritt neben der Verschiebungspolarisation die *Orientierungspolarisation* auf.

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes versuchen sich permanente Dipole parallel zur Feldrichtung einzustellen, da in dieser Lage ihre potentielle Energie minimal ist. Dieser Orientierung der polaren Moleküle wirkt jedoch die Wärmebewegung entgegen. Der Beitrag der Orientierungspolarisation zur Gesamtpolarisation kann bei Vorliegen eines permanenten Dipolmomentes μ nach DEBYE aus der klassischen Statistik abgeleitet werden. Man erhält schließlich als Erweiterung von Gl. [3] die DEBEYE-CLAUSIUS - MOSOTTI - Gleichung:

$$P_{mol} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad [4]$$

Sie verknüpft die makroskopisch messbare Molpolarisation mit den molekularen Größen Dipolmoment μ und Polarisierbarkeit α .

Da bei der Orientierungspolarisation der Term $\frac{\mu^2}{3kT}$ die Stelle einnimmt, die bei der Verschiebungspolarisation α inne hat, bezeichnet man diesen Anteil auch als

$$\alpha_{OR} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad [5]$$

Entsprechend setzt sich die Verschiebungspolarisation aus der Elektronen- α_E und Atompolarisation α_A zusammen.

Es gilt dann:

$$P_{mol} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} (\alpha_E + \alpha_A + \alpha_{OR}) \quad [6]$$

Molrefraktion

Die DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung wurde mit der Annahme eines statischen elektrischen Feldes abgeleitet. ϵ_r kann aber auch mit Wechselspannungsmethoden gemessen

werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Orientierung der polaren Moleküle nicht beliebig schnell erfolgen kann und dass die leichten Elektronen im elektrischen Feld viel schneller als die schweren Atomkerne verschoben werden können.

Misst man mit einem hochfrequenten Feld, so wird bei steigender Frequenz ν zunächst der Anteil der Orientierungspolarisation verschwinden [$\nu > 10^9 \text{s}^{-1}$] und schließlich ein Punkt erreicht, von dem ab die Atomkerne nicht mehr folgen können [$\nu > 10^{14} \text{s}^{-1}$].

Dieser Frequenzbereich entspricht dem Spektralbereich des sichtbaren Lichtes. Die Polarisation der Moleküle im Wechselfeld des Lichtes bestimmt man nicht über die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r , sondern mit Hilfe der Maxwellschen Beziehung:

$$\epsilon_r = n^2 \quad [7]$$

über den Brechungsindex n .

Einsetzen von Gleichung [7] in Gleichung [4] liefert die LORENZ-LORENTZ-Gleichung:

$$R_{mol} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_E \quad [8]$$

Durch die Messung der Molrefraktion R_{mol} über den Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich hat man die Möglichkeit, die Elektronenpolarisierbarkeit α_E zu bestimmen.

Bestimmung von Dipolmomenten mit Hilfe der DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI- Gleichung

Eine Betrachtung von Gl. [4] zeigt, dass nur bei Auftreten einer Orientierungspolarisation ein von der Temperatur abhängiges Glied auftritt. Aus dieser Temperaturabhängigkeit ergibt sich eine Möglichkeit zur Bestimmung von μ . Aber nur bei Gasen ist im Allgemeinen die erreichbare Temperaturspanne hinreichend groß.

Eine zweite Methode, die sich für verdünnte Lösungen des polaren Stoffes in unpolaren Lösungsmitteln eignet, nutzt die Frequenzabhängigkeit der Polarisationsmessung zur Bestimmung der Orientierungspolarisation. Sie erfordert auf der einen Seite die Messung der Molpolarisation mit niederfrequenten Feldern, um die gesamte Polarisation zu erfassen. Auf der anderen Seite kann der Anteil der Verschiebungspolarisation aus Messungen der Molrefraktion mit entsprechender Lichtwellenlänge erhalten werden. Entsprechend dem oben

Beschriebenen liegt diese Wellenlänge im infraroten bis Mikrowellenbereich. Üblicherweise wird der Brechungsindex n aber als n_D für $\lambda=589.3$ nm bestimmt, so dass nur der Anteil der Elektronenpolarisation berücksichtigt wird. Im Allgemeinen ist der Fehler hierdurch jedoch klein, da α_A klein gegenüber α_E und die Verschiebungspolarisation wiederum klein gegenüber der Orientierungspolarisation ist. Soll die Atompolarisation durch refraktometrische Messungen erfasst werden, so kann R_{mol} aus zwei Messungen bei verschiedenen Wellenlängen extrapoliert werden.

Die Kombinationen der Gl. [4] und [8] ermöglicht die Berechnung des Dipolmoments:

$$P_{mol,2} - R_{mol,2} =: P_2 - R_2 = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \frac{\mu^2}{3kT}$$

$$\Rightarrow \mu^2 = \frac{9kT\epsilon_0}{N_A} (P_{mol,2} - R_{mol,2}) \quad [9]$$

Eine praktische Schwierigkeit bei der Untersuchung von Lösungen besteht allerdings darin, die Beiträge des polaren gelösten Stoffes (Index 2) und des polaren Lösungsmittels (Index 1) zur Molpolarisation voneinander zu trennen.

Da die polaren Moleküle infolge dipolarer Wechselwirkungen insbesondere bei höheren Konzentrationen Assoziate bilden, ist die Molpolarisation des gelösten Stoffes konzentrationsabhängig. Aus diesem Grund extrapoliert man die Messwerte auf unendliche Verdünnung. Näherungsweise kann angenommen werden, dass sowohl die Molpolarisation als auch die Molrefraktion der Lösung (Index 12) sich linear mit dem Molenbruch ändern und dass die DK, das Quadrat des Brechungsindex und die Dichte ebenfalls linear vom Molenbruch ξ abhängen. Aufgrund dieser Überlegungen erhält man mit Hilfe der DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung nach CZEKALLA (s. Anlage) folgende Beziehung:

$$P_{12} = \xi_1 P_1 + \xi_2 P_2 = P_1 + (P_2 - P_1) \xi_2 \quad [10a]$$

$$R_{12} = \xi_1 R_1 + \xi_2 R_2 = R_1 + (R_2 - R_1) \xi_2 \quad [10b]$$

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \left(\frac{d\epsilon}{d\xi_2} \right) \xi_2 \approx \epsilon_1 + a_\epsilon \xi_2 \quad [10c]$$

$$n^2_{12} = n^2_1 + \left(\frac{dn^2}{d\xi_2} \right) \xi_2 \approx n^2_1 + a_n \xi_2 \quad [10d]$$

Man erhält dann durch Extrapolation

$$P_2 = P_1 + \lim_{\xi_2 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\xi_2} (P_{12}(\xi) - P_1) \right] \quad [11a]$$

$$R_2 = R_1 + \lim_{\xi_2 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\xi_2} (R_{12}(\xi) - R_1) \right] \quad [11b]$$

Im Fall eines unpolaren Lösungsmittels ($\mu = 0$) ist $R_l = P_l$ und man erhält

$$P_2 - R_2 = \lim_{\xi_2 \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\xi_2} (P_{12}(\xi_2) - R_{12}(\xi_2)) \right] \approx \frac{3M_1}{\xi_1(\varepsilon_1 + 2)} (a_\varepsilon - a_n) \quad [12]$$

Da in diesem Versuch mit den Gewichtsbrüchen ω gearbeitet wird, kann ausgehend von Gleichung [12] unter Berücksichtigung von Gleichung [9] das Dipolmoment bestimmt werden. Die Größen α und a beziehen sich auf den Gewichtsbruch ω bzw. auf den Molenbruch ξ . Eine detaillierte Herleitung ist in der Veröffentlichung von Czekalla (s. Anlage) gegeben.

$$\mu^2 = \frac{27kT\varepsilon_0}{N_A} \frac{M_2}{\rho_1(\varepsilon_1 + 2)^2} (\alpha_\varepsilon - \alpha_n) \quad [13]$$

mit ρ_1 : Dichte des Lösemittels

ε_1 : DK des Lösemittels

M_2 : Molmasse des Gelösten

$$a_\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon}{d\omega_2} \right); \quad a_n = \left(\frac{dn^2}{d\omega_2} \right)$$

w : Gewichtsbruch des Gelösten

Versuchsdurchführung

Etwa 30 Minuten nach dem Einschalten des Dipolmeters (Messgerät und Innenthermostat) sowie des Umlaufthermostaten (Kühlaggregat anstellen!) ist das Gerät betriebsbereit. Die Schärfe und die Helligkeit auf der Braunschen Röhre können an den beiden kleineren Knöpfen eingestellt werden. Damit die Röhre eine längere Lebensdauer hat, ist die Helligkeit nicht zu groß zu wählen. Wird am Gerät nicht gemessen, so ist der Messbereichsschalter auf die Stellung „Korr“ zu schalten.

Die Arbeitsweise des Dipolmeters beruht auf dem Überlagerungsprinzip von zwei hochfrequenten Oszillatoren und erlaubt eine hochpräzise Abgleichgenauigkeit. Die Frequenzen f_1 und f_2 dieser gleichartig aufgebauten LCR-Schwingkreise im MHz-Gebiet werden in der Mischstufe zur Überlagerung gebracht (siehe Abb. 1). Die resultierende Differenzfrequenz $\Delta f = f_1 - f_2$ kommt auf dem Schirm der Braunschen Röhre im Vergleich zu einer Basisfrequenz (stabilisierte Netzfrequenz) von $f_3 = 50$ Hz zur Anzeige (d.h. x-Kanal: Δf , y-Kanal: f_3). Bei einem Frequenzunterschied $\Delta f - f_3$ von wenigen Hz sind die bekannten Lissajouschen Figuren zu beobachten. Der angestrebte Zustand des Schwebungsnulls ist erreicht, wenn die Bedingung $\Delta f - f_3 = 0$ Hz erfüllt ist.

Um das Messprinzip zu verstehen, sollte man mit den Grundlagen von LCR-Schwingkreisen (Was ist die Resonanzfrequenz, und wodurch wird sie beeinflusst?) und der Parallel- bzw. Reihenschaltung von elektrischen Bauteilen (Wie setzt sich die Gesamtkapazität bei Reihen- bzw. Parallelschaltung zusammen?) vertraut sein. Während die Frequenz f_1 bauteilbedingt fest und unveränderlich ist, hängt die Frequenz f_2 von der Gesamtkapazität der sich im Schwingkreis befindlichen Kondensatoren ab und ist variabel. In der Schalterstellung „Korr“ sind nur der feste Vergleichskondensator C_E und der variable Kondensator C_{Korr} in den Schwingkreis geschaltet. Der variable Kondensator C_{Korr} wird nun so eingestellt, dass die Resonanzfrequenz f_2 des Schwingkreises genau um $f_3 = 50$ Hz kleiner ist als f_1 , was zum Schwebungsnull an der Braunschen Röhre führt. Anschließend wird auf die Schalterstellung D1 bzw. D2 umgeschaltet, so dass das Vergleichsnormale C_E durch die parallel geschalteten Kondensatoren C_M und C_Z ersetzt wird. Um wieder das Schwebungsnull zu beobachten, muss die Bedingung $C_E = C_M + C_Z$ erfüllt sein. Da die Kapazität des Messkondensators C_Z durch die Permittivität ϵ_r des zu messenden Mediums vorgegeben ist, wird durch Drehen am variablen Messdrehkondensator C_M diese Bedingung eingestellt. Um eine Zuordnung zwischen dem Skalenwert des Messdrehkondensators C_M und der Permittivität ϵ_r der in C_Z eingefüllten Substanz zu erhalten, muss zunächst eine Kalibrierung mit vier Substanzen bekannter DK durchgeführt werden.

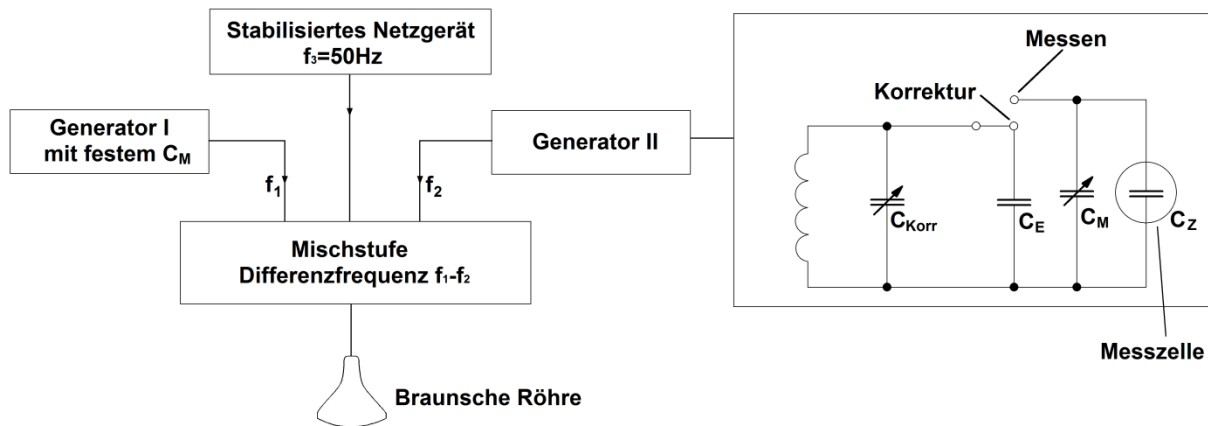


Abb.1: Schematischer Aufbau des Dipometers

Tabelle 1: Kalibriersubstanzen

Substanz	ϵ_r (20°C)
Cyclohexan	2,0228
p-Xylol	2,320
Toluol	2,3912
o-Xylol	2,5680

Jeweils 20 mL dieser Substanzen werden in die Messzelle (Typ DFL 1) einpipettiert. Nach Temperaturkonstanz (ca. 10 min) wird der Messschalter auf D2 ($\epsilon_r=2-3.4$) geschaltet und mit dem Messdrehkondensator C_M auf Schwebungsnul eingestellt. Um genauere Werte zu erreichen, ist bei jeder Messung mehrmals auf „Korr“ zurückzuschalten, auf Schwebungsnul nachzujustieren, auf D2 zu schalten und am Messdrehkondensator nachzuregeln. Beim Umschalten von D2 auf „Korr“ darf kein schnelles Weglaufen des Zeilenstriches erfolgen.

Nach jedem Experiment wird die Messzelle zweimal mit je 20 mL Aceton gespült und ca. 5 min über den Laborvakuumanschluss abgesaugt. Ob zwischen den Messungen die Zelle ausreichend gereinigt wurde, lässt sich in Schalterstellung D1 ($\epsilon_r=1-2.4$) durch Messung an Luft überprüfen. Die erhaltene Kalibriergerade dient der Bestimmung der Permittivitäten der zu untersuchenden toluolschen Lösungen.

Die toluolschen Lösungen der zu untersuchenden Substanz werden in 25 mL- Messkolben in den Konzentrationen $w = 1, 2, 3, 4, 5$ und 6 Massenprozent hergestellt. Die gewünschte Konzentration wird ausschließlich durch Wägung eingestellt, nicht volumetrisch!

Zur Ermittlung des Elektronenanteils der Molpolarisation P_{mol} werden die Brechungsindices der 6 Lösungen mit einem Abbé-Refraktometer bei $T=20^\circ\text{C}$ gemessen. Aus mindestens 3 Messungen pro Lösung wird jeweils der Mittelwert gebildet.

Auswertung

Zur Auswertung der Messergebnisse nach Gleichung [13] ermittelt man die Steigungen der ϵ - und n^2 -Werte über den Molenbruch. Hierzu wird für beide Größen eine lineare Funktion des Molenbruches angenommen. Die relative DK des Lösemittels kann aus *Tabelle 1* entnommen werden. Die Dichte von Toluol beträgt 867 kg m^{-3} . Die Molmasse des Gelösten wird von einem Assistenten angegeben.

Zubehör:

1 Dipolmeter DM 01, 1 Messzelle DFL 1, 1 Abbé-Refraktometer,
1 Leuchte mit 6 V-Trafo, 1 Thermostat 0 – 50°C , Messkolben, Pipetten,
Substanzen: CCl_4 , C_7H_8 , C_6H_{12} , CH_3COCH_3 , 1 Pelaeus-Ball

Literatur

Orientieren Sie sich über die Grundlagen zum Verhalten der Materie im elektrischen Feld in z. B.

- Vorlesung PC 5
- G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage **1987**, S. 513 ff
- P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage **1996**, S. 709 ff

Anlagen:

1. J. Czekalla - Zur Berechnung von Dipolmomenten aus Messungen an verdünnten Lösungen
2. Debye-Clausius-Mosotti-Gleichung in verschiedenen Einheitensystemen

Zur Berechnung von Dipolmomenten aus Messungen an verdünnten Lösungen

Von J. CZEKALLA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. November 1955)

Die zahlreichen, zur Auswertung von Dipolmomentmessungen an verdünnten Lösungen nach DCM in der Literatur angegebenen Extrapolationsmethoden auf unendliche Verdünnung werden unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammengestellt, und es wird gezeigt, daß sie physikalisch gleichwertig sind. Für die einfachste Auswertung nach Guggenheim und Smith wird eine übersichtliche Ableitung angegeben, aus der hervorgeht, daß für die Anwendbarkeit dieser Methode nur eine, meist mit genügender Annäherung erfüllte Voraussetzung besteht.

Bei der Auswertung von Polarisationsmessungen an Lösungen polarer Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln zur Berechnung des Dipolmomentes der gelösten Substanz wird nach wie vor nach der Formel von Debye-Clausius-Mosotti (DCM)

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \left(z + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

verfahren, da in die meisten Erweiterungen des ursprünglichen Debyeschen Ansatzes¹⁾ Molekülparameter eingehen, die im allgemeinen nicht bekannt sind²⁾. Aus Gleichung (1) folgt

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_L} (P - {}^{\circ}P)T, \quad (2)$$

wobei die Verschiebungspolarisation ${}^{\circ}P$ mit der Molrefraktion R für unendlich lange Wellen identisch ist,

$${}^{\circ}P = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot z. \quad (3)$$

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird die Orientierungspolarisation ${}^{\circ}P$ der gelösten Substanz (Index 2) aus der Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ_{12} , dem Brechungsindex n_{12} und der Dichte d_{12} verdünnter Lösungen in einem unpolaren Lösungsmittel (Index 1) nach den Mischungsregeln berechnet:

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{\xi_1 M_1 + \xi_2 M_2}{d_{12}} = \xi_1 P_1 + \xi_2 P_2 \quad (4)$$

$$R_{12} = \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \cdot \frac{\xi_1 M_1 + \xi_2 M_2}{d_{12}} = \xi_1 R_1 + \xi_2 R_2. \quad (5)$$

¹⁾ Vgl. z. B. H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, Kap. V. Berlin 1952.

²⁾ Vgl. z. B. F. Moll und E. Lippert, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 853 (1954).

Für eine exakte Auswertung der Messungen an verdünnten Lösungen muß die Molpolarisation P_2 auf die Konzentration Null extrapoliert werden. Für diese Extrapolation sind eine ganze Reihe von Verfahren angegeben worden³⁻¹¹⁾. Die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten ist auf den ersten Blick verwirrend, und es ist nicht ohne zeitraubendes Studium der Originalarbeiten möglich, die geeignetste Methode zu finden. Im folgenden werden daher die rechnerischen Auswerteverfahren⁵⁻¹⁰⁾ unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammengestellt, und es wird gezeigt, daß sie ihrem physikalischen Inhalt nach gleichwertig sind. Für die trotz ihrer Einfachheit weniger gebräuchliche Auswertungsformel nach Guggenheim und Smith⁶⁾ wird eine einfache Ableitung angegeben, aus der hervorgeht, daß für die Gültigkeit dieser Formel nur eine – physikalische – Voraussetzung besteht, während in den Originalarbeiten eine Reihe von Vernachlässigungen

³⁾ K. L. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B 2, 39 (1929).

⁴⁾ F. E. Hoecker, J. chem. Physics 4, 431 (1936).

⁵⁾ G. Hedestrand, Z. physik. Chem., Abt. B 2, 428 (1929).

⁶⁾ R. J. W. Le Fevre und H. Vine, J. chem. Soc. [London] 1805 (1937).

⁷⁾ J. F. Halverstadt und W. D. Kumler, J. Amer. chem. Soc. 64, 2988 (1942).

⁸⁾ a) E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 45, 714 (1949); b) J. W. Smith, ibid. 46, 394 (1950); c) E. A. Guggenheim, ibid. 47, 573 (1951).

⁹⁾ E. Treiber und G. Porod, Mh. Chem. 80, 481 (1949).

¹⁰⁾ E. Treiber und H. Koren, ibid. 81, 1147 (1950).

¹¹⁾ P. Tuomikoski, A. Airola und T. Huuskonen, Trans. Faraday Soc. 49, 786 (1953).

¹²⁾ Eine graphische Extrapolation⁴⁾ ist unsicher und wegen des größeren Rechenaufwandes auch zeitraubend.

eingeführt werden, die jedoch nur formal durch die komplizierte Ableitung bedingt sind.

Die genannten rechnerischen Extrapolationsverfahren berechnen nicht aus jedem zu einer bestimmten Konzentration gehörenden Wertepaar ϵ_{12} , d_{12} bzw. n_{12}^2 , d_{12} die Molpolarisation bzw. Molrefraktion und extrapolieren diese dann auf unendliche Verdünnung; es werden vielmehr empirische Ansätze für die Konzentrationsabhängigkeit der Meßwerte ϵ_{12} , n_{12}^2 und d_{12} (bzw. $1/d_{12} = v_{12}$) benutzt. Die einzelnen Vorschriften unterscheiden sich durch die Wahl der Konzentrationseinheit (Molenbruch ξ oder Gewichtsbruch w) und durch die Wahl der Dichteveriablen (Dichte d oder spezifisches Volumen v). Sind die Konzentrationsabhängigkeiten der erwähnten Meßgrößen linear¹³⁾, so können also folgende Ansätze Verwendung finden:

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon_{12} = \epsilon_1 + a_e \cdot \xi_2 \quad \text{a)} \\ n_{12}^2 = n_1^2 + a_n \cdot \xi_2 \quad \text{b)} \\ d_{12} = d_1 + b \cdot \xi_2 \quad \text{c)} \\ \text{bzw. } v_{12} = v_1 + b' \cdot \xi_2 \quad \text{d)} \end{array} \right\} \quad (6)$$

oder

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha_e \cdot w_2 \quad \text{a)} \\ n_{12}^2 = n_1^2 + \alpha_n \cdot w_2 \quad \text{b)} \\ d_{12} = d_1 + \beta \cdot w_2 \quad \text{c)} \\ \text{bzw. } v_{12} = v_1 + \beta' \cdot w_2 \quad \text{d)} \end{array} \right\} \quad (7)$$

Die sich somit ergebenden vier Möglichkeiten sollen im folgenden als I: (d, ξ), II: (d, w), III: (v, ξ) und IV: (v, w) unterschieden werden.

Geht man z. B. mit den Ansätzen (6) in Gleichung (4) ein und führt den Grenzübergang $\xi_2 \rightarrow 0$ aus, so erhält man nach Hedestrands⁵⁾ die zu Methode I gehörende Endformel:

$$\text{I: } P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - b/d_1 \cdot M_1}{d_1} + \frac{3 a_e \cdot M_1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \quad (8)$$

Die Extrapolationsmethode nach Treiber und Korten¹⁰⁾ ist mit der Hedestrandschen identisch, wie sich durch Einsetzen von Gleichung (6) in die Treibersche Endgleichung zeigen läßt.

In vollkommen analoger Rechnung gewinnt man die Endgleichung nach Methode II, die der von Le Fevre und Vine⁶⁾ entspricht:

$$\text{II: } P_{2\infty} = \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{1 - \beta/d_1}{d_1} + \frac{3 a_e}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \right] M_2 \quad (9)$$

und die Gleichungen für die Fälle III und IV, die von Halverstadt und Kumler⁷⁾ angegeben wurden:

$$\text{III: } P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 M_2 + b' M_1) + \frac{3 a_e \cdot v_1 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \quad (10)$$

$$\text{IV: } P_{2\infty} = \left[\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta') + \frac{3 a_e \cdot v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \right] M_2 \quad (11)$$

Ihrem physikalischen Inhalt nach sind die Methoden I bis IV also identisch¹⁴⁾.

¹³⁾ Falls die linearen Ansätze nicht erfüllt sind, siehe Fußnote 15, S. 147.

¹⁴⁾ Es können zwar theoretisch weder die Ansätze (6) und (7) noch (6c) und (6d) bzw. (7c) und (7d) gleichzeitig erfüllt sein; bei verdünnten Lösungen fallen die Unterschiede jedoch praktisch in die Fehlergrenzen der Messung, wenn man bei Molen-

Von Guggenheim^{8a)} und später wieder von Treiber und Mitarbeitern¹⁰⁾¹¹⁾ wurde vorgeschlagen, die Extrapolationsmethoden auf unendliche Verdünnung auch zur Berechnung der Molrefraktion anzuwenden. Die entsprechenden Gleichungen lauten:

$$\text{I: } R_{2\infty} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - b/d_1 \cdot M_1}{d_1} + \frac{3 a_n \cdot M_1}{d_1 (n_1^2 + 2)^2} \quad (8')$$

$$\text{II: } R_{2\infty} = \left[\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{1 - \beta/d_1}{d_1} + \frac{3 a_n}{d_1 (n_1^2 + 2)^2} \right] M_2 \quad (9')$$

$$\text{III: } R_{2\infty} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} (v_1 M_2 + b' M_1) + \frac{3 a_n M_1 \cdot v_1}{(n_1^2 + 2)^2} \quad (10')$$

$$\text{IV: } R_{2\infty} = \left[\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} (v_1 + \beta') + \frac{3 a_n \cdot v_1}{(n_1^2 + 2)^2} \right] M_2 \quad (11')$$

wobei die Grenzwerte der Steigungsparameter nach den Gleichungen (6) und (7) definiert sind.

Zur Berechnung der Orientierungspolarisation ${}^oP_2 = P_{2\infty} - R_{2\infty}$ der gelösten Substanz muß man nun je eine der Gleichungen (8') bis (11') von der zugehörigen Gleichung (8) bis (11) abziehen. Verwendet man in dieser Differenz noch die für unpolare Lösungsmittel gültige Beziehung

$$(n_1^2)_{\lambda=\infty} = \epsilon_1, \quad (12)$$

so erhält man:

$$\text{I und III: } {}^oP_2 = \frac{3 M_1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} (a_e - a_n) \quad (13)$$

$$\text{II und IV: } {}^oP_2 = \frac{3 M_2}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} (\alpha_e - \alpha_n) \quad (14)$$

Das Glied mit dem Steigungsparameter der Dichte-Konzentrationskurve fällt heraus (es sind keine Dichtemessungen nötig), und je zwei der vier Methoden liefern identische Gleichungen. Gleichung (14) ist die Guggenheimsche Endformel.

Die exakte Gültigkeit der Gleichungen (13) und (14) setzt (außer den Annahmen, die der Debyeschen Theorie zugrunde liegen) nur voraus, daß die n -Messungen auf unendliche Wellenlänge extrapoliert werden, und zwar aus Messungen im Mikrowellengebiet, und zwar aus Messungen im Mikrowellengebiet, so daß man vorerst auf Messungen im sichtbaren Spektralgebiet angewiesen ist. Im allgemeinen wird man sich mit Messungen des Brechungsindex für die Na-D-Linie begnügen und

$$a_n = a_{nd} \quad (15)$$

setzen können. Der Fehler, der durch diese Beziehung in die Auswertung hereinkommt, ist sicher kaum größer als der, der durch Verwendung eines geschätzten Prozentsatzes der gemessenen Refraktion für die Atompolarisation entsteht. Bei Dipolmomenten, die größer

brüchen zwischen 10^{-2} und 10^{-4} arbeitet, was mit modernen elektronischen Meßapparaturen ohne weiteres möglich ist. Wegen der kleineren Rechenarbeit bei Verwendung von Gewichtsbrüchen als Konzentrationsmaß sind jedoch die Ansätze (7) (Methoden II und IV) vorzuziehen.

als $1 D$ sind, ist $a_\epsilon \approx 10 a_n$, so daß selbst ein Fehler von 20% in a_n sich nur zu 1% in μ bemerkbar macht. Bei Momenten $\mu < 1 D$ wird man dagegen nach wie vor eine detailliertere Untersuchung der Größe des Ultrarotgliedes kaum umgehen können.

Mit Gleichung (2) lassen sich die Gleichungen (13) und (14) noch in die endgültige Form

$$\mu^2 = \frac{27 k T}{4 \pi N_L} \cdot \frac{M_1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) \quad (16)$$

$$\mu^2 = \frac{27 k T}{4 \pi N_L} \cdot \frac{1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot M_2 (\alpha_\epsilon - \alpha_n) \quad (17)$$

bringen, worin der erste Faktor bei gegebener Temperatur eine universelle, der zweite Faktor eine Lösungskonstante ist. An Meßdaten werden lediglich die Anstiege der (ϵ_{12}, ξ_2) - und (n_{12}^2, ξ_2) -Kurven bzw. der

(ϵ_{12}, w_2) - und (n_{12}^2, w_2) -Kurven benötigt, die durch Ausgleichsrechnung zu ermitteln sind¹⁵⁾.

¹⁵⁾ Falls die linearen Ansätze (6) bzw. (7) nicht erfüllt sind, kommt man bei verdünnten Lösungen meist mit einem in ξ_2 bzw. w_2 quadratischen Zusatzglied zum Ziel, also etwa mit

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha_\epsilon \cdot w_2 + \alpha'_\epsilon \cdot w_2^2 \quad (18)$$

an Stelle von Gleichung (7a), wobei wieder

$$\alpha_\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial w_2} \right)_{w_2 \rightarrow 0}$$

ist und in Gleichung (17) eingeht; man hat also die beste Parabel durch die Meßpunkte zu legen. Eine Umformung von Gleichung (18) in

$$\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{w_2} = \alpha_\epsilon + \alpha'_\epsilon \cdot w_2$$

und Anwendung der Ausgleichsrechnung für die beste Gerade, wie sie von Guggenheim und Smith⁸⁾ vorgeschlagen wurde, ist jedoch nicht exakt, da so die Meßpunkte fälschlicherweise mit dem Gewicht $1/w_2$ berücksichtigt werden.

DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung in verschiedenen Einheitensystemen

SI-System	CGS-System								
$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$ <p> ϵ_r = Dielektrizitätsk. des betr. Mediums ϵ_0 = elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ </p>	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$ <p> ϵ = Dielektrizitätsk. des betr. Mediums </p>								
Dipolmoment $\overset{\curvearrowright}{\mu}$ <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 5px; margin: 5px 0;">$\overset{\curvearrowright}{\mu} = Q \cdot \overset{\curvearrowright}{r}$</div> <table style="width: 100%; border: none; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="width: 50%; border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Ladungseinheit: [Q] = C Coulomb</td> <td style="padding: 5px;">Ladungseinheit: [Q] = esu electrostatic unit</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">1 C = 2,998 · 10⁹ esu</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Dipolmoment: [μ] = C m</td> <td style="padding: 5px;">Dipolmoment: [μ] = esu cm</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">1 C m = 2,998 · 10¹² esu cm</td> <td></td> </tr> </table>		Ladungseinheit: [Q] = C Coulomb	Ladungseinheit: [Q] = esu electrostatic unit	1 C = 2,998 · 10 ⁹ esu		Dipolmoment: [μ] = C m	Dipolmoment: [μ] = esu cm	1 C m = 2,998 · 10 ¹² esu cm	
Ladungseinheit: [Q] = C Coulomb	Ladungseinheit: [Q] = esu electrostatic unit								
1 C = 2,998 · 10 ⁹ esu									
Dipolmoment: [μ] = C m	Dipolmoment: [μ] = esu cm								
1 C m = 2,998 · 10 ¹² esu cm									
Einheit "Debye" D: 1 D = 3,336 · 10 ⁻³⁰ C m = 10 ⁻¹⁸ esu cm									

Versuch 2.1, Instrumentelles Praktikum

Lichtstreuung an Nanopartikeln

Grundlagen

1) Lichtstreuung einphasiger Stoffe

Das elektrische Feld einer Lichtwelle versetzt die Elektronenhüllen von Molekülen in erzwungene Schwingungen mit der Frequenz der erregenden Lichtwelle. Es wird dabei ein Dipolmoment induziert, und das Teilchen strahlt allseitig Streulicht derselben Wellenlänge wie die Primärwelle aus. Als Folge dieser Lichtstreuung wird der Weg des Lichtes in einem stark streuenden Medium als schwach leuchtender Strahl sichtbar (Tyndall-Effekt). Tyndall, der 1871 dieses Phänomen systematisch untersuchte, beobachtete, dass der Effekt bei Verwendung von blauem Licht wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei rotem Licht. Außerdem stellte er fest, dass das Streulicht fast vollständig polarisiert ist.

Rayleigh, der sich wenige Jahre nach Tyndall mit der Lichtstreuung beschäftigte, fand unter der Annahme **regellos im Raum verteilter kleiner Moleküle** nach der Maxwell-Theorie der Elektrodynamik, dass die Streuintensität i_θ kleiner Moleküle bei Verwendung polarisierten Primärlichtes der Beziehung

$$i_\theta = \frac{V_\theta \cdot I_0}{r^2} \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 \cdot N \quad (1)$$

folgt, falls in der zur Polarisationsrichtung senkrechten Ebene detektiert wird. Hierbei sind:

i_θ, I_0	Intensität des Streu- und des Primärlichtes,
r	Abstand des Detektors vom Streuzentrum,
V_θ	vom Detektor erfasstes Streuvolumen,
α^2	Quadrat der Polarisierbarkeit,
λ_0	Wellenlänge des Lichtes im Vakuum,
θ	Streuungswinkel zwischen Primärstrahl und Beobachtungsrichtung
N	Zahl der Moleküle pro Volumen.

Die Streuintensität ist damit proportional zu λ_0^{-4} und hängt bei Verwendung von unpolarisiertem Licht vom Streuwinkel ab. Der Polarisierbarkeit kommt dabei eine Schlüsselfunktion zu. Nur wenn sich im illuminierten Volumen V_θ polarisierbare Teilchen

befinden, entstehen induzierte Dipolschwingungen und damit eine Aussendung von Streulicht. Dividiert man Gl. (1) durch $(V_\theta \cdot I_0 / r^2)$, so erhält man

$$R_\theta = \frac{i_\theta}{I_0 V_\theta} r^2 = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 \cdot N \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

Die Größe $R_\theta = i_\theta (r^2 / I_0 \cdot V_\theta)$ wird Rayleigh-Verhältnis genannt. Man beachte hierbei, dass die Intensitäten nur in relativen Einheiten gemessen werden können; bei Verwendung des gleichen Gerätes zur Messung von i_θ der Probe und $i_{\theta,T}$ des Standards fällt der Apparaturfaktor $(r^2 / V_\theta \cdot I_0)$ heraus und es lässt sich R_θ der zu untersuchenden Probe berechnen. Ist das Primärlicht senkrecht polarisiert, so ist die Streuintensität unabhängig vom Winkel θ . Im Folgenden wird stets unter **R_θ das Rayleigh-Verhältnis bei Verwendung senkrecht polarisierten Primärlichtes verstanden.**

Nach CLAUDIUS-MOSSOTTI kann die Polarisierbarkeit α durch den Brechungsindex der Lösung n und des Lösemittels n_0 ersetzt werden:

$$\alpha \equiv \frac{n^2 - n_0^2}{4\pi \cdot N} \quad (3)$$

Der Brechungsindex n der Lösung hängt von der Konzentration c des Gelösten in $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ab und wird durch eine TAYLOR-Reihenentwicklung mit Abbruch nach dem ersten Glied aus dem Brechungsindex des Lösemittels n_0 entwickelt. Nach einigen Umrechnungen wird für die Polarisierbarkeit α folgende Beziehung erhalten:

$$\alpha = \frac{V}{2\pi \cdot N} \cdot n_0 \cdot \frac{dn}{dC} \cdot c = \frac{M}{2\pi \cdot N_L} \cdot n_0 \cdot \frac{dn}{dC} \quad (4)$$

2) Lichtstreuung an Lösungen

a) Kleine Moleküle (Durchmesser kleiner als $\lambda/20$)

Rayleighs Beziehung Gl. (1) wurde von Einstein kritisiert, da eine regellose Anordnung der Moleküle im Raum allenfalls bei idealen Gasen realisiert ist, keinesfalls aber bei Flüssigkeiten und Lösungen. In diesen kondensierten Phasen spielen thermodynamische Wechselwirkungen eine große Rolle und können Nahordnungseffekte (Cluster-Bildung) verursachen. Das als Streuersache wirkende Quadrat der Polarisierbarkeit α^2 wird zum mittleren Schwankungsquadrat der Polarisierbarkeitsdifferenz $\langle \Delta \alpha^2 \rangle$, wobei $\Delta \alpha = (\alpha - \bar{\alpha})$ die Differenz zwischen der Polarisierbarkeit α der Polymerlösung (die in Dichte und Polymerkonzentration fluktuiert) und ihrem Mittelwert $\bar{\alpha}$ darstellt.

In dem Schwankungsquadrat der Polarisierbarkeit sind zwei Komponenten enthalten:

- Dichteschwankungen, die durch die Größe der Kompressibilität β bestimmt sind,
- Konzentrationsschwankungen, die durch die Änderung des chemischen Potentials bestimmt sind.

Bei verdünnten Lösungen kann angenommen werden, dass die Dichteschwankungen der Lösung gleich der des Lösungsmittels sind. Nach Subtraktion der Streuintensität des Lösungsmittels erhält man somit eine Beziehung, die allein auf die Konzentrationsschwankungen zurückzuführen ist. Die Differenz ΔR_θ stellt also einen Netto-Streueffekt der gelösten Polymermoleküle dar.

$$\Delta R_\theta = R_{\theta, Lsg.} - R_{\theta, LM} \quad (5)$$

Das als Streuersache wirkende Schwankungsquadrat der Polarisierbarkeit $\langle \Delta \alpha^2 \rangle$ hat sich hierbei reduziert auf Schwankungen in der Polymerkonzentration. Falls das gelöste Polymer die gleiche Polarisierbarkeit wie die Lösemittelmoleküle hat, verschwindet $\langle \Delta \alpha^2 \rangle$ und damit auch $\partial n / \partial c$. Der Polarisierbarkeitsunterschied (Brechungsindexunterschied) wird deshalb auch als Streukontrast bezeichnet, bei dessen Verschwinden ΔR_θ gegen Null geht. Das Lösemittel ist in diesem Fall für das gegebene Polymer isorefraktiv zum Gelösten Stoff.

b) Virialkoeffizienten und Thetatemperatur

Der osmotische Druck kann in einer Reihe nach Potenzen der Konzentration entwickelt werden

$$\Pi = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right) \quad (6)$$

M ist hierbei das Molekulargewicht des gelösten Moleküls. Die Ableitung nach der Konzentration besitzt die Form

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{RT}{M} + RT(2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots) \quad (7)$$

Die Koeffizienten A_2, A_3 usw. werden die 2., 3. usw. osmotischen Virialkoeffizienten genannt. Nach Untersuchungen von Mayer und McMillan erfassen sie die Wechselwirkungen

zwischen solvatisierten Molekülpaaren (A_2), Molekültripletts (A_3), oder allgemein zwischen solvatisierten Molekülen in einem Cluster von n Molekülen (A_n).

Die Virialkoeffizienten hängen unmittelbar mit dem chemischen Potential zusammen und enthalten somit einen Anteil der Verdünnungsenthalpie und der Verdünnungsentropie. Beide Größen können nach den Regeln der Thermodynamik aus der Temperaturabhängigkeit von A_2 bestimmt werden. Ein besonderer Fall tritt ein, wenn sich Enthalpie- und Entropieanteil gerade kompensieren. Dann wird $A_2 = 0$, (nicht jedoch auch gleichzeitig $A_3 = 0$), und die Lösung verhält sich scheinbar wie eine ideale Lösung. Eine wirklich ideale Lösung ist jedoch durch das Verschwinden der Verdünnungsenthalpie und Verdünnungsentropie charakterisiert und nicht nur durch eine Kompensation zweier an sich sehr großer Werte. In einigen Lösungsmitteln kann durch Temperaturänderung der pseudoideale Zustand $A_2 = 0$ realisiert werden. Diese Temperatur wird nach Flory Thetatemperatur genannt und das entsprechende Lösungsmittel Thetalösungsmittel. Der Thetapunkt ist in der Polymerchemie von besonderer Bedeutung, da sich zwei entgegengesetzt große Kräfte gerade die Waage halten und keine Störung der Polymerstruktur im Raum bewirken. Die am Thetapunkt ermittelten räumlichen Strukturen oder Konformationen werden ungestörte Dimensionen genannt.

c) Große Moleküle oder Teilchen

Wird Licht an großen Teilchen gestreut, so bleiben die thermodynamischen Relationen des letzten Kapitels unverändert gültig. Die bei den kleinen Molekülen winkelunabhängige Streuintensität zeigt bei großen Teilchen jedoch eine für die Form des Teilchens charakteristische Winkelabhängigkeit. Diese Winkelabhängigkeit kann nun durch eine schwenkbare Photodiode detektiert werden. Wie bereits erwähnt, wird der Winkel zwischen der Richtung des Primärstrahls und der Beobachtungsrichtung (der Photodiode) mit θ bezeichnet. Da mit polarisiertem Primärlicht gearbeitet wird, wählt man die Beobachtungsrichtung so, dass sie zusammen mit dem Primärstrahl eine Ebene aufspannt, welche senkrecht zur Polarisationsrichtung liegt.

Es kann für große Teilchen gezeigt werden, dass mit einem winkelabhängigen Faktor $P(\theta)$ gerechnet werden muss. Diese Approximation ist jedoch nur gültig, solange der Unterschied in den Polarisierbarkeiten der Substanz und des Lösungsmittels klein ist, d.h. wenn $\alpha_P - \alpha_1 \ll \alpha_1$ ist, wobei der Index P sich auf die gelöste Substanz und der Index 1 sich auf das Lösungsmittel bezieht.

Die Gründe für das Auftreten der winkelabhängigen Funktion werden aus Abbildung 1 ersichtlich. Hier sind zwei Streuzentren aus einem großen Teilchen herausgegriffen. Zwischen

den beiden an den Punkten i und j gestreuten Wellen besteht beim Eintreffen am Detektor (Punkte B bzw. B') eine Phasendifferenz.

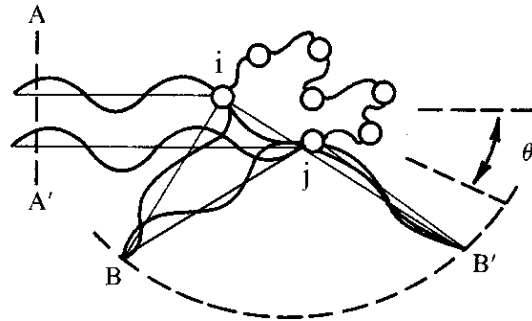


Abb. 1: Gangunterschied zweier an den Punkten i und j gestreuter Wellen

Aus der Abbildung ist unmittelbar zu entnehmen, dass der Gangunterschied von dem Abstand r_{ij} und vom Streuwinkel abhängt und für $\theta = 0$ verschwindet. Infolge des Gangunterschiedes treten Interferenzen auf, die das Licht umso stärker schwächen, je größer der Gangunterschied ist. Bei der Streuung an Teilchen in Lösung ist nun noch zu berücksichtigen, dass infolge der Temperaturbewegung jede Orientierung im Raum möglich ist und von einem Teilchen in sehr kurzen Zeitabschnitten von weniger als 10^{-3} s durchlaufen wird. Es ist daher der Mittelwert der Streuintensität über alle Orientierungen zu betrachten. Die derart gemittelte Streuintensität eines Paares von Streuzentren i und j mit dem Abstand r_{ij} folgt der Abhängigkeit

$$i_{ij}(\theta) \propto \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \quad (8)$$

mit dem Betrag des Streuvektors q :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (9)$$

wobei λ die Wellenlänge in der Lösung ist. Diese Lichtwellenlänge ist kürzer als die Wellenlänge im Vakuum und hängt mit dem Brechungsindex der Lösung wie folgt zusammen:

$$\lambda = \lambda_0 / n \quad (10)$$

Die gesamte von einem Teilchen ausgehende Streuintensität resultiert aus der Summe über alle Streupaare im Teilchen. Der die Winkelabhängigkeit beschreibende Faktor $P(\theta)$ ist damit

$$P(\theta) = \frac{i_\theta}{i_{\theta \rightarrow 0}} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \quad (11)$$

wobei N die Zahl der Streuzentren im Teilchen ist. Handelt es sich z.B. um ein Kettenmolekül, so ist N die Zahl der Kettenglieder oder der Polymerisationsgrad. Gl. (8) gilt allgemein für alle elastischen Streuphänomene und ist nicht auf die Lichtstreuung beschränkt. In der angegebenen Form wurde sie von Debye abgeleitet.

$P(\theta)$ wird Formfaktor genannt. In den meisten Fällen nimmt diese Funktion mit steigendem Winkel gleichmäßig ab; nur Kugeln und Ellipsoide zeigen schwache Nebenmaxima bei größeren Winkeln. Falls der Abstand r_{ij} zwischen zwei Streuzentren des gleichen Teilchens variabel ist (bei Polymeren als Folge von Konformationsänderungen), muss zur Ermittlung von $P(\theta)$ über eine Abstandsverteilung gemittelt werden.

Abbildung 2 zeigt für verschiedene geometrische Verhältnisse schematisch den Verlauf des Formfaktors als Funktion des Streuvektors.

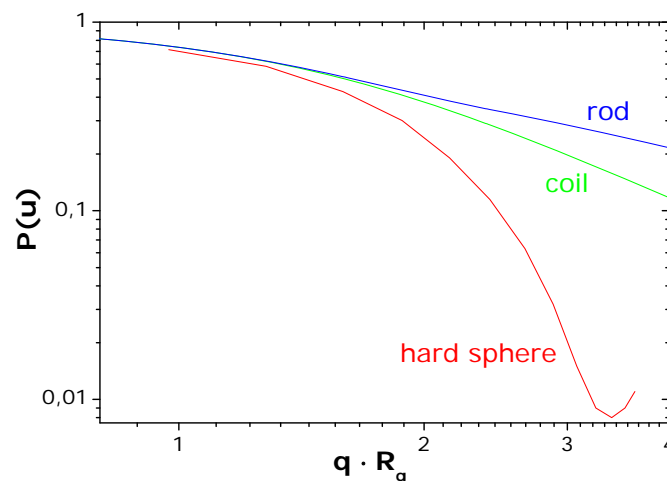


Abb. 2: Verlauf charakteristischer Formfaktoren in Abhängigkeit vom Streuvektor q skaliert mit dem Trägheitsradius ($u = q \cdot R_g$)

Der Formfaktor lässt sich für kleine Werte von q in eine Potenzreihe entwickeln.

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \left[\frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle \right] + \dots \quad (12)$$

oder

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + \dots \quad (13)$$

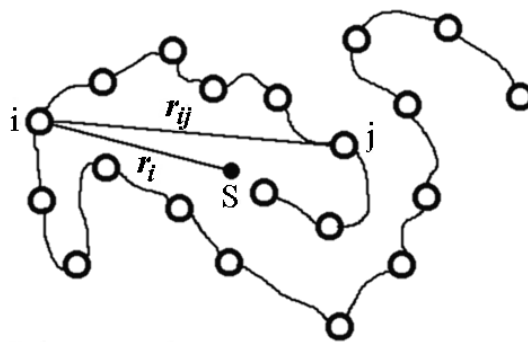
wobei

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (14)$$

gesetzt wurde. R_g^2 wird mittlerer quadratischer Radius oder Trägheitsradiusquadrat genannt. Es lässt sich zeigen, dass

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle \quad (15)$$

ist. $\langle r_i^2 \rangle$ ist der mittlere quadratische Radius des Kettengliedes i vom Schwerpunkt des Moleküls und $\langle r_{ij}^2 \rangle$ ist der mittlere quadratische Abstand zwischen zwei Gliedern auf der Kette; siehe Abbildung 3.



S: Schwerpunkt
i,j: Streuzentren

Abb. 3: Geometrische Verhältnisse bei einer Kette im Raum

Für nicht zu große Streuwinkel (genauer $q < R_g < 1$) hat sich für die Bestimmung des Trägheitsradius das Auftragungsverfahren von GUINIER (kurz: GUINIER-Plot) bewährt. Die Basisgleichung lautet in logarithmierter Form:

$$\ln(I(q)) = \ln(I(0)) - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (16)$$

Werden die bei den entsprechenden Streuvektoren q gemessenen Intensitäten, $I(q)$ bei einer grafischen Auswertung gegen q^2 aufgetragen, so lässt sich aus der Steigung des linearen Teils R_g leicht ermitteln.

Dynamische Lichtstreuung (DLS) [1]

Die Polymere unterliegen in der Lösung einer ständigen, regellosen Bewegung, der BROWNSchen Molekularbewegung. Diese Bewegung der als Strahlenquelle fungierenden Teilchen macht sich in einer DOPPLER-Verbreiterung bemerkbar. Die durch die DOPPLER-Verbreiterung hervorgerufenen Frequenzverschiebungen entsprechen einer Intensitätsfluktuation des Streulichtes in Funktion der Zeit.

In Abb. 4 ist ein kleiner Ausschnitt aus einer Intensitäts-Zeit-Fluktuation dargestellt. $\langle I \rangle$ ist die über die Zeit gemittelte Streuintensität der Teilchen, welche in der statischen Lichtstreuung (SLS) gemessen wird.

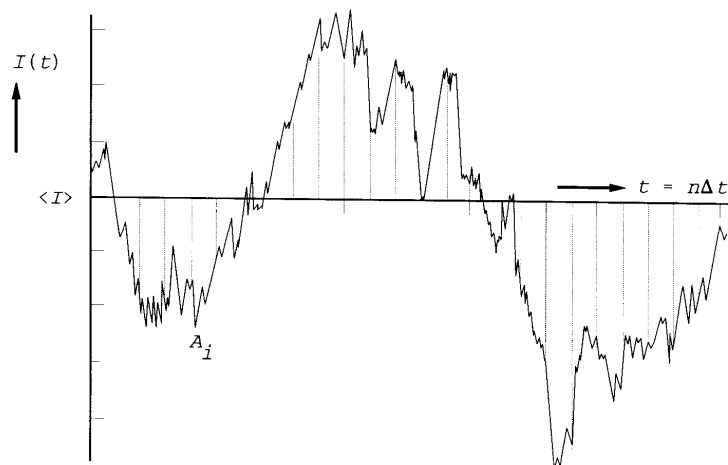


Abb. 4: Schematische Darstellung der Intensitäts-Fluktuation des gestreuten Lichtes um die Mittelwertslage $\langle I \rangle$ (SLS)

Diese Intensitäts-Zeit-Fluktuation wird in der dynamischen Lichtstreuung gemessen. Eine Aussage ist nur dann möglich, wenn die apparative Zeitkonstante Δt kürzer ist als die dynamischen Prozesse in der Lösung. Nur dann kann davon ausgegangen werden, dass die Intensität jeweils benachbarter Zeitintervalle nicht absolut verschieden ist. Um aus den Schwankungen Schlüsse über die zu Grunde liegenden Bewegungen der Teilchen ziehen zu können, wird eine Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(\tau)$ erstellt. In dieser wird die gemessene Intensität $I(t)$ zum Zeitpunkt t , mit der gemessenen Intensität nach einer bestimmten Verzögerungszeit $I(t+\tau)$ korreliert. Hieraus lässt sich die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion ableiten und mit dieser weitere Informationen gewinnen. Da je nach vorhandenen Teilchen die Bewegungen in der Lösung unterschiedlich schnell sein können, werden in Abb. 5 zwei verschieden schnell fluktuierende Systeme etwas näher betrachtet.

a) Die Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(\tau)$

Aus Abb. (4) lässt sich schematisch die Verfahrensweise bei der Bildung der Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ansehen. Technisch werden in der DLS in sehr kurzen konstanten Zeitintervallen Δt ($\leq 1\mu\text{s}$) die Streulichtintensitäten kumuliert, d.h. im idealen Fall werden dabei alle in dieser kurzen Zeit auf eine Photodiode fallenden Photonen gezählt und dann dieser Wert weiterverarbeitet. Dies geschieht für eine sehr große Anzahl N von Intervallen, um eine statistische Sicherheit zu erhalten. Die gesamte Zeitachse T ist also in diskrete Zeitintervalle Δt eingeteilt und es gilt $T = N \cdot \Delta t$.

In der Abb. (4) ist eine kurze Sequenz aus solchen Intervallen dargestellt. Die Auswertung erfolgt durch Korrelation dieser Intensitäten bezüglich der Verzögerungszeit τ , die als Vielfaches von Δt gebildet wird:

$$\tau = n \cdot \Delta t \quad (17)$$

Die Variable n nimmt dabei fortlaufend ganzzahlige Werte von 0 bis m an. Die Auswertung wird dabei nach einer von Fall zu Fall variierenden Anzahl m abgebrochen (z.B. $m=100$). Im Folgenden wird die Korrelation am Beispiel von $n=6$ ($\tau = 6 \cdot \Delta t$) exemplarisch besprochen:

Im ersten Schritt wird die Intensität des ersten Intervalls (Index 1) I_1 mit der Intensität des siebten Intervalls I_{1+6} multipliziert: $I_1 \cdot I_7$. Danach werden die nachfolgenden Produkte bei gleichen n gebildet, indem jeweils eine Position weitergerückt wird: $I_2 \cdot I_8$. Dies wird für statistisch ausreichend viele Intervallpaare mit $n = 6$ wiederholt (z.B. $N = 100000$). Alle diese Produkte werden fortlaufend summiert (Laufindex $j=1$ bis N) und durch die aktuelle Anzahl der Intervalle geteilt. Dadurch wird das Ergebnis gemittelt. Für eine beliebig gewählte Verzögerungszeit (Gl.(17)) gilt jetzt:

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j \cdot I_{j+n} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I(j \cdot \Delta t) \cdot I((j+n) \cdot \Delta t) \quad (18)$$

Der Mittelwert von N Produkten zum Intervall $n \cdot \Delta t$ in Gl. 18 kann auch wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I(j \cdot \Delta t) \cdot I((j+n) \cdot \Delta t) = \langle I_j I_{j+n} \rangle \quad (19)$$

Gl.(18) beginnt für $n = 0$ bei $\langle I_j I_j \rangle = \langle I^2 \rangle$ und fällt für sehr große n auf $\langle I_j I_{j+n} \rangle = \langle I \rangle^2$ ab.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle I_j \cdot I_{j+n} \rangle = \langle I_j \rangle \langle I_{j+n} \rangle = \langle I \rangle^2 \quad (20)$$

Werden die Resultate der Berechnungen in Gl. (19) und (20) durcheinander dividiert, so ist das Ergebnis eine auf die quadratische mittlere Intensität normierte Funktion $f(n)$:

$$f(n) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I(j \cdot \Delta t) \cdot I((j+n) \cdot \Delta t)}{\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I(j \cdot \Delta t) \cdot I((j+n) \Delta t)} = \frac{\langle I_j \cdot I_{j+n} \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (21)$$

Berücksichtigt man jetzt die Relationen $t = j \cdot \Delta t$ und $\tau = n \cdot \Delta t$ (Gl. 17) und daraus folgernd $t + \tau = (j+n) \cdot \Delta t$, so ergibt sich unter zu Hilfenahme von $T = N \cdot \Delta t$ sowie dem Übergang von der Summe zum Integral:

$$g_2(\tau) = \frac{\frac{1}{T} \int_{t=0}^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt}{\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=0}^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt} \quad (22)$$

Es gilt weiterhin: $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (23a)$

$$\langle I \rangle^2 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (23b)$$

Stellt die eckige Klammer in Gl. (19) und (20) eine Mittelung über alle N dar, so steht die eckige Klammer in Gl. (23) für die Mittelung über T . Die Gl. (22) lässt sich damit für sehr große Zeiten verkürzt schreiben als:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (24)$$

Gleichung (24) stellt nun die gesuchte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion dar. In der Praxis nimmt τ aus schon besprochenen apparativen Gründen nur diskrete, n -fache Werte von Δt an.

Die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten

Der Zusammenhang zwischen der oben eingeführten, messbaren Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $g_2(\tau)$ und der uns interessierenden Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ ist durch die SIEGERT-Relation Gl.(25) gegeben:

$$g_2(\tau) = 1 + [g_1(\tau)]^2. \quad (25)$$

Die Art und Weise, in der die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ auf einen konstanten Wert abfällt, enthält alle Informationen über die Dynamik der untersuchten Partikel. Für monodisperse Systeme mit nur einer translativen Mode ist die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ eine fallende Exponentialfunktion und wird durch Gl.(26) beschrieben:

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma \cdot \tau}, \quad (26)$$

$$\text{wobei} \quad \Gamma = D \cdot q^2 \quad \text{ist.} \quad (27)$$

Die Zeitkonstante Γ ist hierbei die inverse Durchschnittszeit, die ein Teilchen braucht, um aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung ein mittleres Verschiebungsquadrat von der Größenordnung $1/q^2$ zurückzulegen.

Für polydisperse Systeme entsprechend einem Ensemble unterschiedlicher diffusiver Moden setzt sich die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ aus der Summe der verschiedenen Moden zusammen:

$$g_1(\tau) = \sum_{i=1}^n \gamma_i \cdot e^{-\Gamma_i \cdot \tau} = \gamma_1 \cdot e^{-\Gamma_1 \cdot \tau} + \gamma_2 \cdot e^{-\Gamma_2 \cdot \tau} + \dots \quad (28)$$

Die Zerfallszeiten Γ_i stehen über Gl. (27) mit den Diffusionskoeffizienten in Beziehung. Die γ_i Werte gewichten dabei die jeweiligen Moden gemäß den Streuintensitätsbeiträgen der entsprechenden Fraktionen aus dem Gesamtensemble.

Trägt man die logarithmierte Funktion $g_1(\tau)$ gegen τ wie folgt auf,

$$\ln g_1(\tau) \cong K_1 - \Gamma_z \cdot \tau + \frac{(\Gamma^2)_z - (\Gamma_z)^2}{2} \tau^2 \quad (29)$$

so können jetzt aus deren Anfangssteigung gemittelte Diffusionskoeffizienten sowie über $[(\Gamma^2)_z - (\Gamma_z)^2]/(\Gamma_z)^2$ ein Maß für die Polydispersität ermittelt werden. Die Anfangssteigung Γ_z wird als $D = \Gamma_z/q^2$ gegen q^2 aufgetragen

$$D = D_z [1 + Cq^2 + \dots] \quad (30)$$

und aus dem Achsenabschnitt das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z ermittelt. Die Konstante C in Gl.(30) ist dabei ein struktursensitiver Steigungsfaktor, der hier nicht näher berücksichtigt werden soll. Für den Diffusionskoeffizienten erfolgt bei polydispersen Proben also die gleiche Mittelung wie für das Quadrat des Trägheitsradius.

Die Diffusionskoeffizienten stehen gemäß der STOKES-EINSTEIN-Gleichung in Beziehung mit dem hydrodynamisch effektiven Radius:

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta} \cdot \frac{1}{D_z} \quad (31)$$

Durch die Kombination dieses Ergebnisses mit dem aus der statischen Lichtstreuung zu ermittelnden Trägheitsradius R_g können zusätzliche Informationen gewonnen werden. Dies geschieht durch Bildung des Quotienten

$$\rho = \frac{R_g}{R_h}, \quad (32)$$

der ein struktursensitiver Parameter ist. Dieser nimmt z.B. für aufgeweitete Polymerknäuel einen Wert von ca. 1,5 bis 1,8 an. Für Theta-Bedingungen sinkt der Wert auf ca. 1,3 bis 1,5. Bei einer kompakten Kugel wird $\rho = 0,77$. Die Kombination aus Dynamischer und Statischer Lichtstreuung ist also besonders für die Strukturaufklärung von Nanopartikeln oder Polymeren der geeignet.

Die Funktion $g_2(\tau)$ in Bezug auf unterschiedlich schnell diffundierende Teilchen

Im folgenden Teil werden kurz zwei Lösungen mit unterschiedlicher Dynamik beschrieben. Es sei jeweils vereinfacht nur eine Sorte von Teilchen in jeder Lösung vorhanden. Rechts dargestellt sind kleine, schnell bewegliche Teilchen, die eine schnelle Fluktuation der Streulichtintensität verursachen und links sind größere und damit langsamere Fluktuationen erzeugende Teilchen gezeigt. Dies wird anhand des Zeitverlaufes der Streuintensitäten in der oberen Reihe von Abb. 5 ersichtlich.

Die daraus zu konstruierenden Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktionen (hier nicht notwendigerweise normiert) zeigen einen unterschiedlich starken Abfall, der sich bei der schnelleren Spezies deutlich rascher einstellt. Bei den schnellen Teilchen sind schon nach kurzer Zeit keine Korrelationen mehr in der Intensität zu erwarten ist. Bei der langsamen Spezies dauert es hingegen bis im Mittel Korrelationen abklingen.

Logarithmiert man beide Funktionen, so enthält die Neigung den jeweiligen Diffusionskoeffizienten. Aus der unteren Reihe wird also sofort klar, dass der Diffusionskoeffizient der schnelleren Komponente die stärkere Neigung aufweisen muss. Zur tatsächlichen Bestimmung von D_z nach Gl.(29) muss allerdings über die SIEGERT-Relation aus $\langle I(0) I(t) \rangle$ dabei erst noch $g_1(t)$ ermittelt werden.

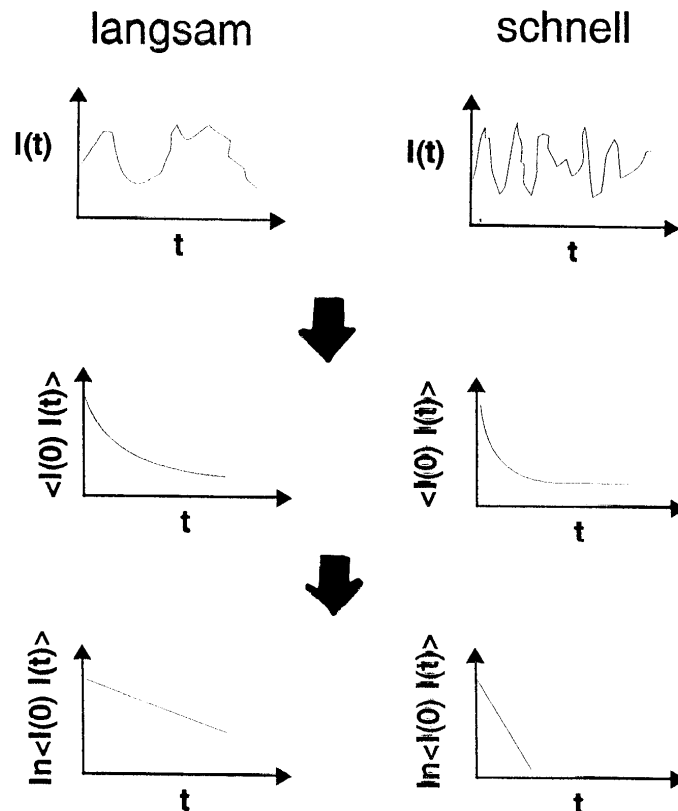


Abb. 5: Gegenüberstellung zweier Lösungen mit unterschiedlich schnellen Partikeln.
 Oben: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsfluktuationen;
 Mitte: Die Intensitäts-Zeit-Korrelationen $\langle I(0) I(t) \rangle \sim g_2(t)$;
 Unten: Die logarithmierten Intensitäts-Zeit-Korrelationen.

Versuchsdurchführung

b) Aufgabenstellung

An einer Polystyrol-Standardprobe (PS) und an einer Polymethylmethacrylat-Probe (PMMA) sollen statische und dynamische Streulichtmessungen durchgeführt werden. Die Messungen von PS in Brombenzol und in Cyclohexan sollen anhand einer Auftragung von ΔR_θ gegen q^2 im Hinblick auf den Streukontrast diskutiert werden. Die winkelabhängige statische Lichtstreuung ermöglicht die Bestimmung des Trägheitsradienquadrats R_g^2 und die winkelabhängige dynamische Lichtstreuung die Ermittlung des hydrodynamisch effektiven Radius R_h . Aus diesen kann dann der struktursensitive Faktor ρ errechnet werden. Zusätzlich

werden mittels statischer Lichtstreuung die gemessenen Formfaktoren von PS und PMMA mit den theoretischen Formfaktoren für eine Kugel und für ein Polymerknäuel verglichen.

Zur quantitativen Auswertung der Streudaten werden im Vorfeld die reinen Flüssigkeiten Toluol (Standard), Brombenzol, Cyclohexan und Wasser gemessen. Anschließend erfolgen die Messungen von PS in Brombenzol, PS in Cyclohexan und PMMA in Wasser. Alle Messungen werden bei einer Temperatur von 34°C durchgeführt. Weitere Angaben zu den Messungen sind in den Tabellen 1-3 zusammengefasst.

a) Beschreibung der Messanordnung

Zur Messung der Streulichtintensität in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel θ wird in diesem Versuch ein motorgetriebener Goniometer (ALV500E CGS) verwendet, auf dessen Arm sich das Detektorsystem befindet. Das dabei erfasste Streuvolumen und somit die Streulichtintensität ändert sich mit dem Beobachtungswinkel und verursacht eine geometrisch bedingte Änderung des Messsignals, die von der Messsoftware automatisch durch eine Sinuskorrektur kompensiert wird und im Folgenden nicht weiter berücksichtigt werden muss. Das Detektorsystem besteht aus einem Linsensystem, das das Streulicht auf einen Strahlteiler fokussiert. Danach wird das Licht über zwei Lichtfasern auf zwei Avalanche-Photodioden geleitet. Jede Photodiode empfängt somit ungefähr die Hälfte des Streulichtes am jeweiligen Winkel. Diese Sekundäroptik kann zur Messung der Winkelabhängigkeit des Streulichtes um das Zentrum der Probenküvette gedreht werden.

Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Gaslasers (continuous wave), der Licht der Wellenlänge 633 nm liefert. Um die Richtungsabhängigkeit der Streuintensität auszuschließen, wie sie bei Verwendung von unpolarisiertem Primärlicht zusätzlich auftreten würde, ist das Licht vertikal polarisiert (vgl. Gl. (1)). Der Strahl wird über eine Umlenkvorrichtung und durch eine Fokussierlinse durch ein Toluolbad geführt, in das die Küvette mit der zu untersuchenden Probe gestellt wird. Das Toluolbad ist notwendig, um einen möglichst geringen Unterschied des Brechungsindex zwischen Außenraum, Küvette und Probe zu gewährleisten. Dadurch werden störende Reflexe an den Grenzflächen minimiert. Vor dem Toluolbad befindet sich ein Shutter, der geschlossen werden muss, wenn die Küvette gewechselt wird, da unkontrollierte Reflexionen das Auge schädigen können. Die Temperaturkonstanz wird über einen Thermostaten sichergestellt. Abbildung 6 stellt das benutzte Gerät schematisch dar.

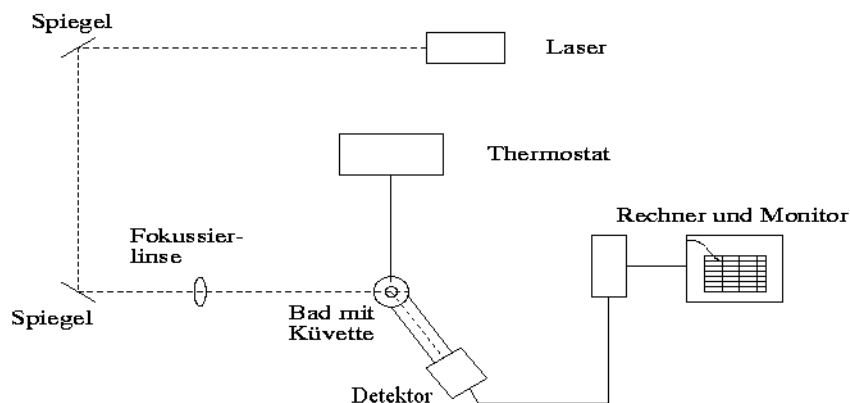


Abb. 6: Schematische Darstellung der Messapparatur

Tabelle 1: Messparameter für die Lichtstreuung der Probe PS in Brombenzol

Lösemittel	Brombenzol
Brechungsindex Brombenzol $n_{\text{Brombenzol}}$ bei 298 K	1,559
Brechungsindexinkrement $(\partial n / \partial c)$ bei 298 K und 546 nm	$0,012 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Viskosität bei 298 K	1.074 mPa s
Messwinkel	30° - 150° in 10° -Schritten SLS
Anzahl und Dauer der Einzelmessung pro Winkel	Abhängig von der Streuintensität

Tabelle 2: Messparameter für die Lichtstreuung von PS in Cyclohexan

Lösemittel	Cyclohexan
Brechungsindex Cyclohexan $n_{\text{Cyclohexan}}$ bei 308 K	1,4224
Brechungsindexinkrement PS $(\partial n / \partial c)$ bei 308 K und 546 nm	$0,1723 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Viskosität bei 308K	0,781 mPa s
Messwinkel	30° - 150° in 5° -Schritten SLS
Anzahl und Dauer der Einzelmessung	Abhängig von der Streuintensität $30, 50, 70^\circ$ je 60s DLS

Tabelle 3: Messparameter für die Lichtstreuung von PMMA in Wasser

Lösemittel	Wasser
Brechungsindex Wasser n_{Wasser} bei 298 K	1.333
Viskosität bei 298 K	0,89 mPa s
Messwinkel	30° - 150° in 5° -Schritten SLS
Anzahl und Dauer der Einzelmessung	Abhängig von der Streuintensität $30, 50, 70^\circ$ je 60s DLS

c) Probenvorbereitung

Die zylindrischen Quarzküvetten (20 mm Durchmesser) müssen innen staubfrei sein. Dies wird erreicht, indem sie mit einem so genannten Acetonspringbrunnen gereinigt werden. Die Probenlösungen werden mit Hilfe einer Kanüle auf eine Spritze aufgezogen. Die Kanüle wird durch einen 0,20 µm-Filter (PET-Membran, Ø=25mm) ersetzt, der durch Durchpressen von 3 - 4mL der Lösung zunächst abgesättigt wird und anschließend zur Filtration von weiteren ca. 5mL direkt in die Küvette verwendet wird. Nach Befüllung wird der Stopfen sofort wieder auf die Küvette gesetzt. Vor dem Einsetzen der Küvette in das Goniometer, ist diese von außen zuerst mit einem isopropanol- dann mit einem acetongetränkten Zellstofftuch abzuwischen. Die absolute Staubfreiheit der Probenflüssigkeit und der Küvette muss gewährleistet sein, da Staubpartikel das Licht enorm streuen, was zu unbrauchbaren Ergebnissen führt. Nach Versuchsende sind sowohl die Messkolben, in denen die Lösungen angesetzt wurden, als auch die Küvetten mit Aceton zu spülen.

d) Messung

Inbetriebnahme der Messapparatur. Nach Einweisung durch den Assistenten werden alle Geräte eingeschaltet (Einstellung der Messtemperatur am Thermostaten, Rechner, APD-Stromversorgung, LSE-Einheit), der Laser ist bereits in Betrieb, da dieser nur bei längerem Nichtgebrauch abgeschaltet wird. Bei geschlossenem Shutter wird die Haube auf dem Toluolbad abgenommen, die freigelegte Schraubenhalterung leicht aufgedreht und die abgewischte Küvette mit dem Toluolstandard eingesetzt. Die Halterung wird wieder zuge dreht und die Haube aufgesetzt. Am Rechner wird das Programm ALV5000E aufgerufen. Unter dem Menü SETUP → ALV-CORRELATOR SETUP wird unter CORRELATION MODE der Modus SINGLE CROSS aktiviert.

Durchführung der Messung. Nach dem Einsetzen der Küvette ist ungefähr 10 Minuten auf die Einstellung des Temperaturgleichgewichts zu warten, ehe mit der Messung begonnen werden kann. Die Temperaturkonstanz ist unter dem Menü DISPLAY und TEMP.HISTORY zu überprüfen. Unter dem Menü QUICKSET → DYNAMIC / STATIC LIGHT SCATTERING → GENERAL DLS AND SLS erscheint ein Fenster mit drei Feldern. Im Feld STEP 1 können der minimale und maximale Messwinkel (30° bzw. 150°) sowie die Schrittweite eingestellt werden (5°). Weiterhin wird die Anzahl der Einzelmessungen pro Winkel (3 Runs) und die Dauer einer Einzelmessung (Assistentenangabe) festgelegt. Unter SAMPLE muss das jeweils verwendete Lösemittel ausgewählt werden und beide Haken im Fenster sollten gesetzt sein. Nachdem dies erfolgt ist, werden die Daten akzeptiert, sodass die Messparameter in der

Tabelle im rechten Teil des Feldes STEP 1 erscheinen. Unter STEP 2 sollte der Haken bei „Measure and correct for detector dark counts“ gesetzt sein. Zum Schluss werden noch die Art der Messung und der Speicherort gewählt. Toluol wird im Standard-Modus gemessen. Die Lösemittel (Wasser, Brombenzol und Cyclohexan) werden im Solvent-Modus gemessen und die Proben wiederum im Standard-Modus.

Im Falle der Probe können zusätzlich die Parameter Konzentration und Brechungsindexinkrement in das Messprogramm eingegeben werden. Das Abspeichern der Werte für die Korrelationsfunktionen aus der dynamischen Lichtstreuung ist noch gesondert unter FILE → SET AUTOSAVE zu aktivieren, dies ist nur für die Messung der Proben nötig.

Nach dem Start der Messung wird zunächst das Hintergrundrauschen (detector dark counts) aufgenommen, dazu ist den Anweisungen auf der Bildschirmoberfläche Folge zu leisten.

Nachdem der letzte Winkel vermessen wurde, ist zunächst der Detektorarm auf den Winkel 30° zurückzufahren, danach kann die Küvette gewechselt werden (Shutter schließen). Vor Beginn der nächsten Messung ist wieder 10 Minuten zu warten. Mit dem Betreuer des Versuches werden nun einige Korrelationsfunktionen $g_1(\tau)$ beispielhaft diskutiert und der Zeitbereich ausgewählt in welchem die Daten durch einen Kumulantenfit (Gl.(29)) angepasst werden sollen. Hierfür gibt es drei bevorzugte Standardsituationen: (i) Der Zeitbereich, in dem $g_1(\tau)$ auf 70% des ursprünglichen Wertes abklingt, wird linear in τ mit Gl.(29) angepasst; (ii) der Zeitbereich, in dem $g_1(\tau)$ auf 10% des ursprünglichen Wertes abklingt, wird linear in τ mit Gl.(29) angepasst; (iii) der Zeitbereich, in dem $g_1(\tau)$ auf 10% des ursprünglichen Wertes abklingt, wird quadratisch in τ mit Gl.(29) angepasst.

Nach der letzten Messung werden die Files mit den Messdaten für die Auswertung auf einen mitgebrachten Datenträger kopiert (USB). Zur SLS sind dies je ein ASCII File für den Standard, jedes Lösemittel und jede Probe (Beispiel siehe Tabelle 4); zur DLS sind dies ein ASCII-File für jede Korrelationsfunktion (Beispiel siehe Tabelle 5).

Versuchsauswertung

a) Auswertung der statischen Lichtstreuung (SLS)

Das Messprogramm gibt in den Ausgabefiles eine Datentabelle analog der Tabelle 4 aus. In der 9. Spalte ist das um den Faktor $\sin\theta$ (siehe oben erwähnte Sinuskorrektur) winkelkorrigierte Streuverhältnis $r_\theta = (i_\theta/I_0) \cdot \sin\theta$ angegeben (gerätespezifisches Scattering Ratio r_θ). Diese Rohdaten müssen in die entsprechenden (geräteunabhängigen) R_θ -Werte umgerechnet werden. Dazu werden die Werte zu einem Toluol-Standard in Beziehung

gesetzt, für den der entsprechende R_θ -Wert bereits tabelliert ist. In der Software ist dieser Wert mit RR_θ bezeichnet. ΔR_θ ergibt sich dann zu

$$\Delta R_\theta = RR_{\theta,Tol.} \cdot \frac{r_{\theta,Probe} - r_{\theta,LM}}{r_{\theta,Tol.}} \quad (33)$$

wobei im vorliegenden Fall für das Lösemittel Brombenzol, Cyclohexan oder Wasser eingesetzt wird. Der Ausdruck ΔR_θ gibt die Streuintensität an, die allein auf die gelösten Moleküle zurückzuführen ist. Das absolute Rayleigh-Ratio des Standards $RR_{\theta,Tol.}$ ist der 11. Spalte des Standard-Messfiles zu entnehmen. Für die Proben PS in Cyclohexan und PMMA in Wasser wird weiterhin eine Guinier-Auftragung durchgeführt und daraus der Gyrationradius der Partikel gemäß Gl.(16) bestimmt. Für diese Proben werden zusätzlich die Formfaktoren berechnet. Der Formfaktor der Partikel wird über die Gleichung

$$P(\theta) = \frac{\Delta R_\theta}{\Delta R_{\theta \rightarrow 0}} \quad (34)$$

erhalten, wobei hier $P(\theta)$ gemäß Gl.(9) für $P(q)$ steht. Eine Auftragung analog zu Abb. 2 ($P(q \cdot R_g)$ gegen $q \cdot R_g$) zusammen mit den theoretischen Formfaktoren (werden vom Assistenten ausgegeben) für eine Kugel und ein Polymerknäul soll Aufschluss über die Form der Partikel geben.

Tabelle 4: Beispiel für die Auflistung der SLS-Daten in den ASCII-Files

Angle	q ² [1/m ²]	CR[KHz]	ΔCR[%]	Monitor diode	Δ Monitor diode [%]	T[K]	ΔT[%]	ratio[1/cm ² (r ₀)	Δ ratio[%]	RR ₀ [1/cm ²]	ΔRR ₀ [%]
1.4954E+000	1.488691E+013	8.7353E+001	8.3377E-001	2.3469E+006	2.0375E-002	2.9823E+002	5.2177E-004	1.8610E-005	8.1334E-001	1.3678E-005	4.0701E-004
3.0000E+001	6.3264E+013	7.3913E+001	6.5184E-001	2.3460E+006	4.8846E-002	2.9823E+002	2.8254E-004	1.8070E-005	6.0300E-001	1.3678E-005	1.1710E-004
3.9999E+001	8.1842E+013	6.3802E+001	9.6134E-001	2.3466E+006	7.0788E-002	2.9823E+002	3.2768E-004	8.9056E-005	8.9056E-001	1.3678E-005	2.5680E-004
4.5000E+001	1.0246E+014	5.6793E+001	1.0823E+000	2.3466E+006	8.0755E-002	2.9824E+002	3.8144E-004	1.7114E-005	1.0015E+000	1.3678E-005	2.9823E-004
5.0000E+001	1.2497E+014	5.1254E+001	4.5233E-001	2.3450E+006	2.4876E-002	2.9824E+002	6.0518E-004	6.6743E-005	4.2746E-001	1.3678E-005	4.6193E-004
5.5000E+001	1.4918E+014	4.7475E+001	5.3905E-001	2.3443E+006	1.5200E-002	2.9824E+002	3.2008E-004	1.6589E-005	5.2385E-001	1.3678E-005	2.4468E-004
6.0000E+001	1.7492E+014	4.4253E+001	6.2305E-001	2.3419E+006	6.2609E-002	2.9824E+002	5.5091E-004	1.6365E-005	2.6044E-001	1.3678E-005	4.1862E-004
6.5000E+001	2.0199E+014	4.1786E+001	4.6925E-001	2.3412E+006	3.4001E-002	2.9824E+002	4.5348E-004	1.6176E-005	4.2624E-001	1.3678E-005	5.5248E-004
6.9999E+001	2.3018E+014	3.8579E+001	1.9058E-001	2.3404E+006	1.0009E-001	2.9824E+002	3.2854E-004	1.5490E-005	9.0496E-002	1.3678E-005	2.5481E-004
7.4999E+001	2.5929E+014	3.8844E+001	2.2064E-001	2.3406E+006	2.8584E-001	2.9824E+002	6.5116E-004	1.6030E-005	6.5201E-002	1.3678E-005	4.9811E-004
8.0000E+001	2.8909E+014	3.8071E+001	2.7753E-001	2.3459E+006	7.4671E-002	2.9824E+002	5.8849E-004	1.5982E-005	2.0286E-001	1.3678E-005	4.5545E-004
8.4999E+001	3.1934E+014	3.7417E+001	4.1222E-001	2.3446E+006	6.3122E-002	2.9824E+002	6.9706E-004	1.5898E-005	3.4909E-001	1.3678E-005	5.3794E-004
8.9999E+001	3.4983E+014	3.7135E+001	4.7858E-001	2.3432E+006	1.2024E-001	2.9824E+002	5.8407E-004	1.5846E-005	3.5834E-001	1.3678E-005	4.4424E-004
9.4999E+001	3.8032E+014	3.7083E+001	6.4347E-001	2.3428E+006	1.9024E-001	2.9824E+002	8.9255E-004	1.5769E-005	4.5323E-001	1.3678E-005	6.9143E-004
1.0000E+002	4.1059E+014	3.7426E+001	2.4922E-001	2.3408E+006	1.0128E-001	2.9824E+002	6.7850E-004	1.5745E-005	4.7949E-001	1.3678E-005	8.2541E-004
1.0500E+002	4.4038E+014	3.7936E+001	4.1151E-001	2.3426E+006	7.7088E-002	2.9824E+002	6.7116E-004	1.5642E-005	3.3442E-001	1.3678E-005	5.2203E-004
1.1000E+002	4.6949E+014	3.9126E+001	4.2232E-001	2.3455E+006	1.3782E-001	2.9824E+002	4.3737E-004	1.5673E-005	2.8450E-001	1.3678E-005	2.5988E-004
1.1500E+002	4.9768E+014	4.0447E+001	3.1503E-001	2.3448E+006	5.4191E-002	2.9824E+002	4.3773E-004	1.5634E-005	2.6084E-001	1.3678E-005	3.3840E-004
1.2000E+002	5.2475E+014	4.1713E+001	1.8528E-001	2.3434E+006	4.5325E-002	2.9824E+002	6.4874E-004	1.5416E-005	1.3995E-001	1.3678E-005	5.0021E-004
1.2500E+002	5.5049E+014	4.4139E+001	1.2694E-001	2.3426E+006	5.9005E-002	2.9824E+002	4.4305E-004	1.5434E-005	6.7937E-002	1.3678E-005	3.3879E-004
1.3000E+002	5.7471E+014	4.7524E+001	4.2218E-001	2.3422E+006	1.2633E-001	2.9824E+002	8.3141E-004	1.5253E-005	2.9535E-001	1.3678E-005	6.4214E-004
1.3500E+002	5.9721E+014	5.1008E+001	3.1240E-001	2.3431E+006	1.2099E-001	2.9824E+002	1.6253E-004	1.5394E-005	1.9140E-001	1.3678E-005	1.2590E-004
1.4000E+002	6.1783E+014	5.5909E+001	4.8530E-001	2.3416E+006	3.3062E-002	2.9824E+002	2.4980E-004	1.5347E-005	4.5224E-001	1.3678E-005	1.8878E-004
1.4500E+002	6.3641E+014	6.2099E+001	4.1636E-001	2.3416E+006	6.3978E-002	2.9824E+002	2.0551E-004	1.5211E-005	3.5238E-001	1.3678E-005	1.5487E-004
1.5000E+002	6.5280E+014	7.1257E+001	2.0098E-001	2.3431E+006	7.3177E-002	2.9824E+002	4.7229E-004	1.5206E-005	2.1780E-001	1.3678E-005	3.6668E-004

Tabelle 5: Beispiel für die Auflistung der DLS-Daten in den ASCII-Files

DLS file_example for practical - Notepad				
File Edit Format View Help				
ALV-5000/E-WIN Data				
Date :	"14.01.2015"			
Time :	"10:26:48"			
Samplename :	"PS_ABP"			
SampMemo(0) :	"1st run"			
~	~			
~	~			
Angle [°] :	30.00000			
~	~			
~	~			
"Correlation"				
2.00000E-004	8.82638E-001		Correlation function	
4.00000E-004	8.82012E-001			
6.00000E-004	8.86595E-001			
8.00000E-004	8.83847E-001			
~	~			
~	~			
~	~			
~	~			
~	~			
~	~			
"Count Rate"				
0.03906	325.50372	274.51688	Count rate data	
0.07813	491.26236	424.41922		
0.11719	581.36310	504.93423		
~	~	~		
~	~	~		
~	~	~		
Monitor Diode	309359.03			
"Cumulant 1.Order"				
FluctuationFreq. [1/ms]	1.5548E-001		Cumulant fit	
DiffCoefficient [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	3.3173E+000			
Hydrodyn. Radius [nm]	7.3627E+001			
"Cumulant 2.Order"				
FluctuationFreq. [1/ms]	1.6654E-001			
DiffCoefficient [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	3.5532E+000			
Hydrodyn. Radius [nm]	6.8738E+001			
Expansion Parameter μ_2	4.7023E-003			
"Cumulant 3.Order"				
FluctuationFreq. [1/ms]	1.5685E-001			
DiffCoefficient [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	3.3466E+000			
Hydrodyn. Radius [nm]	7.2981E+001			
Expansion Parameter μ_2	-5.7398E-003			
Expansion Parameter μ_3	-3.4279E-003			
"StandardDeviation"				
2.00000E-004	3.09126E-002			
4.00000E-004	3.09143E-002			
6.00000E-004	3.09159E-002			

Auswertung der dynamischen Lichtstreuung (DLS)

Die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung soll lediglich für PS in Cyclohexan und PMMA in Wasser erfolgen. Sie unterteilt sich in zwei Bearbeitungsteile.

Im ersten Bearbeitungsteil wird für die Messung an PS in Cyclohexan eine detaillierte Auswertung der DLS an 5 Winkeln (30°, 40°, 50°, 60° und 70°) angefertigt. In Absprache mit dem Versuchsbetreuer (siehe Versuchsdurchführung, Punkt d) werden hierfür vorher die Bedingungen für die Anpassung an $\ln[g_1(\tau)]$ nach Gl.(29) festgelegt. Diese Festlegung bezieht sich sowohl auf den Grad des Kumulantenfits nach Gl.(29) (lineare Anpassung oder quadratische Anpassung) als auch auf die Wahl des hierfür zu verwendenden Zeitbereiches in τ . Mit den so erhaltenen Werten für Γ_z werden über Gl. (27) die entsprechenden (fünf) apparenten Diffusionskoeffizienten berechnet. Im zweiten Bearbeitungsteil werden die vom Auswerteprogramm mit voreingestellten Auswertebedingungen (vorzugsweise ein Abfall von $g_1(t)$ um 70% und einer anschließenden quadratischen Anpassung) ermittelten apparenten Diffusionskoeffizienten D versus q ausgelesen und nach Gl.(30) ausgewertet. Die dabei extrapolierten Diffusionskoeffizienten werden mit D_z bezeichnet. Als Vergleich sind die im ersten Arbeitsschritt eigenständig ausgewerteten Daten für PS in Cyclohexan in der entsprechenden Auftragsmitaufzeichnung mit aufzunehmen.

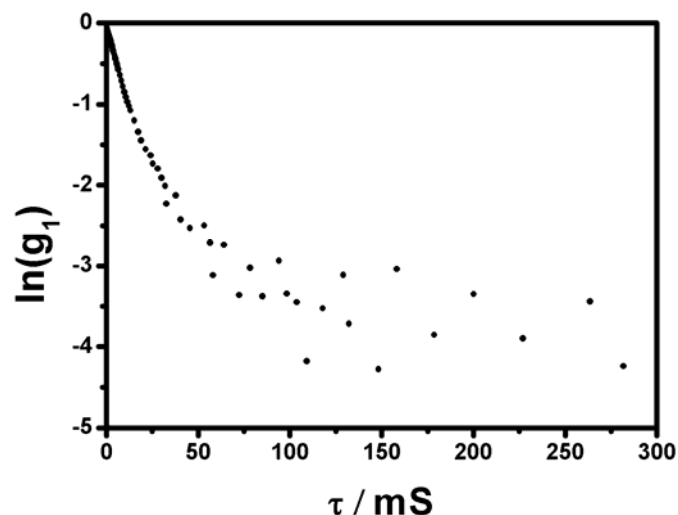


Abb. 7: Beispiel für eine normierte logarithmierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$. Aufgetragen sind die ersten $n=90$ Kanäle. Ein Kanal n ist ein Vielfaches der Korrelationszeit τ . Für die Relaxationszeit gilt $t = n \cdot \tau$.

Die für die DLS-Auswertung in Empfang zu nehmenden Daten – ein Beispiel ist in Tabelle 5 gezeigt - werden als ASCII-File pro Korrelationsfunktion ausgegeben und enthalten

entsprechend der Aufgabenstellung zweierlei Daten: (i) Die Wertepaare θ und D für PS in Cyclohexan und PMMA in Wasser sind als „Angle“ unter „Header Lines“ und „DiffCoefficient“ unter „Cumulant fit“ aufgelistet. (ii) Die Werte von je drei Korrelationsfunktionen für die Winkel 30° , 40° , 50° , 60° und 70° aus der Messung von PS in Cyclohexan sind als Zweispalter τ versus $g_2(\tau) - 1$ unter „Correlation“ aufgelistet.

Aus dem Diffusionskoeffizienten D_z wird der hydrodynamisch effektive Radius gemäß der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl.(31)) berechnet [3]. In Gl.31 ist η die Viskosität des Lösemittels, T die Temperatur der Lösung und k_B die BOLTZMANN-Konstante. Aus der Kombination der DLS und SLS kann nun über Gl.(32) der Parameter ρ berechnet werden. Vergleichen Sie die Resultate bezüglich der Form der Partikel aus dem Formfaktor und aus der Berechnung des struktursensitiven Parameters.

Literatur

- [1] Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley, New York (1976)
- [2] Herstellung von Nanopartikeln mittels Microemulsionen: Antonietti, M. et. al., *Synthesis and Size Control of Polystyrene Latices via Polymerization in Microemulsion*, *Macromolecules*, Vol. 24, S. 6636-6643, (1991)
- [3] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., *The properties of gases and liquids*, 4. Auflage, McGraw-Hill.Inc., New York, (1987)

Zusatzaufgabe

Geben Sie die Formeln für die Mittelwertbildung von R_g^2 , D_z und $P(q)$ als z-Mittel beschreiben!

Versuch NMR-Spektroskopie

Skript von Frederik Klama und Claudia Schmidt

(de-vs20110405)

05. April 2011

1 Motivation

Die NMR-Spektroskopie (NMR = nuclear magnetic resonance) ist heutzutage die wichtigste analytische Methode in der Chemie. NMR-Spektren sind Ihnen aus den Praktika der Anorganischen und Organischen Chemie bereits bekannt. Zur Interpretation einfacher Spektren von Substanzen in Lösung benötigt man i. allg. nur Information über chemische Verschiebungen und J-Kopplungen. Um allerdings die Vielseitigkeit magnetischer Resonanzmethoden zu verstehen, zu denen z. B. auch die Kernspintomographie gehört, ist die Beschäftigung mit den physikalischen Grundlagen der Methode erforderlich. Ziel dieses Praktikumsversuches ist die Vermittlung der Grundlagen der gepulsten Fouriertransform-NMR. Gleichzeitig sollen Sie sich durch praktische Anwendungen mit einigen Eigenschaften der Fouriertransformation, die auch in vielen anderen Bereichen (z. B. bei Streumethoden) eine Rolle spielt, vertraut machen. Die quantenmechanischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie (Beschreibung der Energien von Kernspins im Magnetfeld) werden als bekannt vorausgesetzt.

Caveat: Dieses Skriptum ist kein Ersatz für Lehrbücher! Informieren Sie sich auch aus der Literatur über die Grundlagen der NMR-Spektroskopie und der Fouriertransformation.

Stichworte: Larmorpräzession, rotierendes Koordinatensystem, Radiofrequenzimpulse, Bloch-Gleichungen, Kernspinrelaxation, Definition und Eigenschaften der Fouriertransformation.

Literatur:

1. D. Canet, *NMR — Konzepte und Methoden*, Springer-Verlag, Berlin 1994.
2. M. H. Levitt, *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, Chichester 2001.
3. C. P. Slichter, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York 1980.
4. H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
5. A. G. Marshall, *Fourier, Hadamard, and Hilbert Transforms in Chemistry*, Plenum Press, New York 1982.
6. A. G. Marshall, F. R. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry. A User's Handbook*, Elsevier, Amsterdam 1990.
7. J. F. James, *A Student's Guide to Fourier Transforms*, Cambridge University Press, Cambridge 1995.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Larmorpräzession im Magnetfeld

Ein Kern mit Drehimpuls \mathbf{J} hat ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$, das über eine Proportionalitätskonstante γ , das gyromagnetische Verhältnis, mit \mathbf{J} verknüpft ist:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}. \quad (1)$$

Für ein klassisches Teilchen kann man das magnetische Moment aus der Rotation der Ladung herleiten. Diese Betrachtung genügt allerdings nicht zur Erklärung des magnetischen Moments von quantenmechanischen Teilchen, wie das Beispiel des Neutrons, das als ungeladenes Teilchen ein magnetisches Moment besitzt, zeigt.

Im folgenden sollen die Bewegungsgleichungen für ein klassisches magnetisches Moment mit Drehimpuls unter der Einwirkung von magnetischen Feldern hergeleitet werden.

Bringt man ein klassisches Teilchen mit magnetischem Moment $\boldsymbol{\mu}$ in ein Magnetfeld \mathbf{B}_0 , so wirkt ein Drehmoment \mathbf{N} auf das Teilchen:

$$\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0. \quad (2)$$

Außerdem gilt folgende Beziehung der klassischen Mechanik:

$$\mathbf{N} = \frac{d}{dt} \mathbf{J}. \quad (3)$$

Gleichsetzen der beiden Beziehungen für \mathbf{N} und Ersetzen von \mathbf{J} durch $\boldsymbol{\mu}$ nach Gl. (1) ergibt die Bewegungsgleichung für $\boldsymbol{\mu}$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \boldsymbol{\mu} &= \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_0 \\ &= \boldsymbol{\omega}_0 \times \boldsymbol{\mu} \end{aligned} \quad (4)$$

wobei

$$\boldsymbol{\omega}_0 \equiv -\gamma \mathbf{B}_0 \quad (5)$$

gesetzt wurde.

Gleichung (4) beschreibt die Präzessionsbewegung von $\boldsymbol{\mu}$ um die Achse des Magnetfeldes. Dies wird deutlich, wenn man die Bewegungsgleichungen für die Komponenten von $\boldsymbol{\mu}$ in kartesischen Koordinaten betrachtet. Liegt \mathbf{B}_0 entlang der z -Richtung des Laborkoordinatensystems $\{x, y, z\}$, also $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$, dann lauten die Bewegungsgleichungen für die Komponenten von $\boldsymbol{\mu}$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mu_x &= -\omega_0 \mu_y \\ \frac{d}{dt} \mu_y &= \omega_0 \mu_x \\ \frac{d}{dt} \mu_z &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Um dieses System von gekoppelten Differentialgleichungen zu lösen, definiert man eine neue Variable

$$\mu_+ \equiv \mu_x + i\mu_y \quad (7)$$

Man erhält damit:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\mu_+ &= i\omega_0\mu_+, \\ \frac{d}{dt}\mu_z &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Lösung dieser nun nicht mehr gekoppelten Differentialgleichungen lautet

$$\begin{aligned} \mu_+(t) &= \mu_+(0) \exp(i\omega_0 t), \\ \mu_z(t) &= \text{const.} \end{aligned} \quad (9)$$

Die spezielle Lösung für die Anfangsbedingung $\mu_x = \mu_0$, $\mu_y = 0$, μ_z beliebig, d. h. $\mu_+(0) = \mu_0 \hat{x}$, ist beispielsweise gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mu_x(t) &= \mu_0 \cos(\omega_0 t), \\ \mu_y(t) &= \mu_0 \sin(\omega_0 t), \\ \mu_z(t) &= \text{const.} \end{aligned} \quad (10)$$

Diese Gleichungen beschreiben eine Kreisbewegung der transversalen ($\{x, y\}$ -) Komponente $\boldsymbol{\mu}_0$ des magnetischen Moments bei konstanter z -Komponente: $\boldsymbol{\mu}$ präzediert um die Richtung des magnetischen Feldes mit der Kreisfrequenz ω_0 . Diese charakteristische Frequenz heißt *Larmorfrequenz*. Der Vektor $\boldsymbol{\omega}_0$ ist dem Magnetfeld entgegengerichtet (z -Komponente $\omega_0 < 0$), d. h. die Präzession erfolgt im Uhrzeigersinn (vgl. Gl. (5) und Abb. 1).

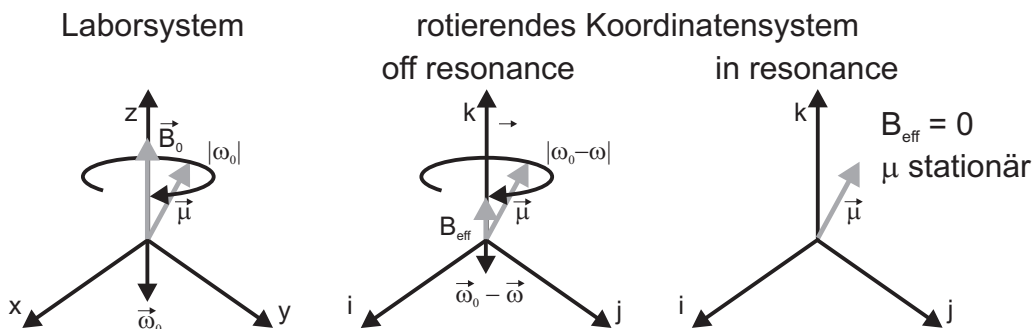


Abbildung 1: Präzession der Magnetisierung im statischen Magnetfeld. Im rotierenden Koordinatensystem, das sich in Resonanz befindet, verschwindet das effektive Feld; das statische Magnetfeld ist “wegtransformiert”.

2.2 Das rotierende Koordinatensystem

Die Bewegungsgleichung kann vereinfacht werden, wenn man sie auf das Koordinatensystem des bewegten Teilchens bezieht. Wir wollen also eine Transformation vom Laborsystem $\{x, y, z\}$ in ein rotierendes Koordinatensystem $\{i, j, k\}$ durchführen.

Dazu betrachten wir eine Vektorfunktion $\mathbf{F}(t)$ mit den Komponenten F_i, F_j, F_k im Koordinatensystem $\{i, j, k\}$:

$$\mathbf{F} = \hat{i}F_i + \hat{j}F_j + \hat{k}F_k. \quad (11)$$

Wenn das Koordinatensystem $\{i, j, k\}$ mit einer konstanten Frequenz $\boldsymbol{\Omega}$ relativ zum Laborsystem $\{x, y, z\}$ rotiert, so wird dies beschrieben durch:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{i} &= \boldsymbol{\Omega} \times \hat{i}, \\ \frac{d}{dt}\hat{j} &= \boldsymbol{\Omega} \times \hat{j}, \\ \frac{d}{dt}\hat{k} &= \boldsymbol{\Omega} \times \hat{k}. \end{aligned} \quad (12)$$

Für die Ableitung von \mathbf{F} nach der Zeit muß die Produktregel angewendet werden, da sowohl die Einheitsvektoren $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ als auch die Komponenten F_i, F_j, F_k zeitabhängig sind. Man erhält

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\mathbf{F} &= \hat{i}\frac{d}{dt}F_i + \hat{j}\frac{d}{dt}F_j + \hat{k}\frac{d}{dt}F_k + \frac{d\hat{i}}{dt}F_i + \frac{d\hat{j}}{dt}F_j + \frac{d\hat{k}}{dt}F_k \\ &= \hat{i}\frac{d}{dt}F_i + \hat{j}\frac{d}{dt}F_j + \hat{k}\frac{d}{dt}F_k + \boldsymbol{\Omega} \times (\hat{i}F_i + \hat{j}F_j + \hat{k}F_k) \\ &= \hat{i}\frac{d}{dt}F_i + \hat{j}\frac{d}{dt}F_j + \hat{k}\frac{d}{dt}F_k + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F} \end{aligned} \quad (13)$$

Der Term $\hat{i}\frac{d}{dt}F_i + \hat{j}\frac{d}{dt}F_j + \hat{k}\frac{d}{dt}F_k$ ist die Ableitung von \mathbf{F} nach der Zeit bezogen auf das rotierende Koordinatensystem. Diese Ableitung soll mit dem Symbol $\frac{\delta}{\delta t}$ bezeichnet werden:

$$\frac{\delta}{\delta t}\mathbf{F} \equiv \hat{i}\frac{d}{dt}F_i + \hat{j}\frac{d}{dt}F_j + \hat{k}\frac{d}{dt}F_k \quad (14)$$

Beispielsweise bedeutet $\frac{\delta}{\delta t}\mathbf{F} = 0$, daß sich die Komponenten von \mathbf{F} im rotierenden Koordinatensystem nicht ändern, \mathbf{F} also mit dem Koordinatensystem mitrotiert.

Das Ergebnis dieser Betrachtung läßt sich in einer Formel zusammenfassen:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{F} = \frac{\delta}{\delta t}\mathbf{F} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F}. \quad (15)$$

2.3 Bewegungsgleichung des magnetischen Moments im rotierenden Koordinatensystem

Wir betrachten ein Koordinatensystem $\{i, j, k\}$, das mit der Frequenz $\boldsymbol{\omega} \approx \boldsymbol{\omega}_0$ rotiert. Ausgehend von Gl. (4) und (5), also von

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\omega}_0 \times \boldsymbol{\mu}$$

erhält man mit Gl. (15)

$$\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\omega}_0 \times \boldsymbol{\mu} \quad (16)$$

bzw.

$$\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu} = (\boldsymbol{\omega}_0 - \boldsymbol{\omega}) \times \boldsymbol{\mu} \quad (17)$$

Auffallend ist die formale Ähnlichkeit dieser Gleichung zur entsprechenden Bewegungsgleichung im Laborsystem. Die Analogie wird besonders deutlich, wenn man das effektive Magnetfeld

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} \equiv \mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} = -\frac{\boldsymbol{\omega}_0}{\gamma} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \quad (18)$$

eingführt. Damit gilt

$$\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_{\text{eff}} \quad (19)$$

in Analogie zu Gl. (4).

Für den Spezialfall $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0$ wird $\mathbf{B}_{\text{eff}} = 0$ und man erhält $\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu} = 0$, d. h. das magnetische Moment ist stationär im rotierenden Koordinatensystem genau dann, wenn das rotierende System mit der Larmorfrequenz rotiert.

2.4 Wirkung transversaler Felder

Zusätzlich zum statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 in z -Richtung (k -Richtung des rotierenden Systems) wirke ein transversales Feld in i -Richtung, $\mathbf{B}_1 = \hat{i}B_1$. (Ein solches Feld wird durch ein mit der Frequenz ω oszillierendes Feld im Laborsystem erzeugt. Das oszillierende Feld kann formal in zwei gegensinnig zirkularisierende Felder zerlegt werden. Nur das Feld, dessen Frequenz dasselbe Vorzeichen hat wie die Larmorfrequenz, soll hier betrachtet werden. Der Einfluß des andern Feldes ist gering (Bloch-Siegert-Shift) und kann in guter Näherung vernachlässigt werden.)

Mit diesem zusätzlichen Feld lautet die Bewegungsgleichung:

$$\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{B}_0 + \boldsymbol{\omega} + \gamma \mathbf{B}_1) = \boldsymbol{\mu} \times \gamma (\mathbf{B}_{\text{eff}} + \mathbf{B}_1) \quad (20)$$

und im Fall $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0$

$$\frac{\delta}{\delta t} \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_1. \quad (21)$$

Wie diese Gleichung zeigt, präzediert das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ im Fall $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0$ (Resonanzbedingung) um das transversale Feld und zwar mit der Frequenz

$$\boldsymbol{\omega}_1 = -\gamma \mathbf{B}_1. \quad (22)$$

Die Präzession erfolgt nur, solange das transversale Feld eingeschaltet ist. Dies macht man sich in der gepulsten NMR-Spektroskopie zunutze. Durch gepulste transversale Felder von definierter Zeitdauer (Magnetfeldimpulse) wird dabei die makroskopische Magnetisierung um beliebige Drehwinkel um die Achsen des rotierenden Koordinatensystems gedreht.

Übungsaufgabe: Die Larmorfrequenz von Protonen bei einer Feldstärke von 7 Tesla beträgt 300 MHz. Ein π -Impuls dauert 10 μs . Wie stark ist das transversale Magnetfeld?

2.5 Die Blochgleichungen — Relaxation

Die Blochschen Gleichungen beschreiben phänomenologisch die Bewegung magnetischer Momente im Magnetfeld. Im rotierenden Koordinatensystem $\{x, y, z\}$ (beachte die von den vorigen Kapiteln verschiedene Bezeichnung der Achsen!) lauten sie:

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta t}\mu_x &= \gamma(B_0 + \frac{\omega}{\gamma})\mu_y + \boxed{-\frac{1}{T_2}\mu_x}, \\ \frac{\delta}{\delta t}\mu_y &= -\gamma(B_0 + \frac{\omega}{\gamma})\mu_x + \gamma B_1\mu_z + \boxed{-\frac{1}{T_2}\mu_y}, \\ \frac{\delta}{\delta t}\mu_z &= -\gamma B_1\mu_y + \boxed{-\frac{1}{T_1}(\mu_z - \mu_0)}.\end{aligned}\tag{23}$$

Von den eingerahmten Termen abgesehen, sind die Bloch-Gleichungen nichts anderes als die bereits oben hergeleitete Bewegungsgleichung für das magnetische Moment (Gl. (20), hier in Komponentenschreibweise), die die Präzessionsbewegungen um die verschiedenen Magnetfelder beschreibt. Die eingerahmten Zusatzterme beschreiben die Rückkehr des Systems in den Gleichgewichtszustand $\boldsymbol{\mu} = \mu_0\hat{z}$:

- die transversalen Komponenten verschwinden exponentiell mit einer Gleichgewichtskonstanten T_2 , der transversalen oder Spin-Spin-Relaxationszeit,
- die z -Komponente strebt exponentiell gegen den Gleichgewichtswert μ_0 mit einer Zeitkonstanten T_1 , der longitudinalen oder Spin-Gitter-Relaxationszeit.

2.6 Der FID

In der NMR-Spektroskopie wird die transversale Magnetisierung direkt im rotierenden Koordinatensystem detektiert. Die gemessene Frequenz ω (im kHz-Bereich) entspricht daher der Differenz zur Anregungsfrequenz, die in der Nähe der Larmorfrequenz (Größenordnung 100 MHz) liegt. Das Spektrum wird als Funktion dieser offset-Frequenz dargestellt, so dass sich die Frequenzachse nur über einen Bereich von plus/minus maximal einigen Hundert kHz und nicht über MHz erstreckt.

Die x - und y -Komponente werden der Einfachheit halber zu einem komplexen Zeitsignal zusammengefasst. Das zeitabhängige Messsignal nach einem 90° -Impuls ist dann, im Fall einer einheitlichen Resonanzfrequenz, von der Form:

$$f(t) = I_0 \exp(i\omega t) \exp(-t/T_2).\tag{24}$$

Liegen in der Probe Kernspins mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen (z. B. infolge unterschiedlicher chemischer Verschiebungen) vor, so ist dieser Ausdruck durch eine entsprechende Summe der Einzelsignale zu ersetzen.

Der Vorfaktor I_0 in Gl. (24) hängt unter anderem von der Anzahl der Spins in der Probe ab. Mit ω wird im folgenden die offset-Frequenz (Differenz zur Anregungsfrequenz) bezeichnet. Das Signal entsteht durch die freie Larmorrotation der Spins (d. h. ohne Einwirkung eines transversalen Feldes), die einen Strom in der NMR-Spule induziert.

Es nimmt im Laufe der Zeit infolge der Relaxation der Spins ab. Man bezeichnet das Zeitsignal als *Bloch-Zerfall* (*Bloch Decay*) oder als *Freien Induktionszerfall* (*Free Induction Decay, FID*). Durch Fouriertransformation des FID erhält man das Spektrum.

2.7 Fouriertransformation

Die Fouriertransformation spielt in verschiedenen Gebieten der Mathematik und Naturwissenschaften eine wichtige Rolle. Sie wird angewendet bei der Lösung von Differentialgleichungen, bei der Analyse von Schwingungsvorgängen, in der IR- und NMR-Spektroskopie sowie bei Streumethoden (Röntgendiffraktion, Lichtstreuung, Neutronenstreuung). Im folgenden sollen die mathematischen Grundlagen und für die Anwendung wichtige Eigenschaften der Fouriertransformation erläutert werden.

Eine periodische Funktion $f(t)$ mit der Periode T (d.h. $f(t + T) = f(t)$) kann als Fourierreihe dargestellt werden, wenn $f(t)$ beschränkt und stückweise stetig ist:

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{a_0}{2} + a_1 \cos(\omega t) + a_2 \cos(2\omega t) + \dots + a_k \cos(k\omega t) + \dots \\ &\quad + b_1 \sin(\omega t) + b_2 \sin(2\omega t) + \dots + b_k \sin(k\omega t) + \dots \\ &= \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos(k\omega t) + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin(k\omega t) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\text{mit } \omega = \frac{2\pi}{T}$$

Die *Fourierkoeffizienten* sind gegeben durch:

$$a_k = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) \cos(k\omega t) dt, \quad (26)$$

$$b_k = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) \sin(k\omega t) dt, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (27)$$

Man kann dies durch Multiplikation von Gleichung (25) mit $\cos(l\omega t)$ bzw. $\sin(l\omega t)$ und Integration der resultierenden Gleichung von $-T/2$ bis $T/2$ zeigen.

In komplexer Schreibweise lauten die Bezeichnungen für die Fourierreihe:

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \exp(ik\omega t) \quad (28)$$

mit

$$c_k = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) \exp(-ik\omega t) dt = \begin{cases} \frac{1}{2}(a_k - ib_k) & \text{für } k > 0, \\ \frac{a_0}{2} & \text{für } k = 0, \\ \frac{1}{2}(a_{-k} + ib_{-k}) & \text{für } k < 0. \end{cases} \quad (29)$$

Eine nicht-periodische Funktion lässt sich als Funktion mit unendlicher Periode auffassen. Die Fourierreihe geht dann in das *Fourierintegral*¹ über:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s(\omega) \exp(i\omega t) d\omega. \quad (30)$$

¹Man erhält das Fourierintegral aus der Fourierreihe, indem man die Größen $\omega_k = \frac{2\pi k}{T}$ und $\Delta\omega_k = \omega_{k+1} - \omega_k = \frac{2\pi}{T}$ in Gleichungen (28) und (29) einführt und dann den Limes $T \rightarrow \infty$ bildet. $\Delta\omega_k$ wird dann zu $d\omega_k$ und die Summe geht in ein Integral über.

Den Koeffizienten c_k in Gleichung (28) entspricht das Integral

$$s(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (31)$$

das als *Fouriertransformierte* von $f(t)$ bezeichnet wird.

Die Entwicklung einer periodischen Funktion in eine Fourierreihe entspricht ihrer Darstellung in Form einer Summe von harmonischen Schwingungen mit den Kreisfrequenzen $\omega_k = k \frac{2\pi}{T}$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) (diskretes Spektrum). Eine nicht periodische Funktion dagegen wird durch ein Integral über Schwingungen mit stetig variierender Frequenz ω wiedergegeben, und ihr Spektrum ist kontinuierlich.

Die Anwendung der mathematischen Operation "Fouriertransformation" (FT) auf $f(t)$ liefert die Funktion $s(\omega)$. Umgekehrt liefert die inverse Fouriertransformation (IFT), angewandt auf $s(\omega)$, wieder $f(t)$. Es gilt also (vgl. Gleichung (30)):

$$f(t) \xrightarrow{FT} FT(f(t)) = s(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (32)$$

$$s(\omega) \xrightarrow{IFT} IFT(s(\omega)) = f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s(\omega) \exp(+i\omega t) d\omega \quad (33)$$

Mitunter wird der Faktor $\frac{1}{2\pi}$ aus Symmetriegründen als $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ auf beide Operationen verteilt. Stellt man das Spektrum nicht als Funktion der Kreisfrequenz ω , sondern der Frequenz ν dar, so gilt:

$$\text{FT:} \quad s(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt \quad (34)$$

$$\text{IFT:} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} s(\nu) \exp(i2\pi\nu t) d\nu \quad (35)$$

In der NMR-Spektroskopie erfolgt die Fouriertransformation zwischen Zeit- und Frequenzdomäne. Bei Streuexperimenten dagegen sind Ortsvektor \vec{x} und Streuvektor \vec{q} mit dem Betrag $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ (Streuwinkel θ) die konjugierten Variablen.

Funktionen und ihre Fouriertransformierten werden als *Fouriertransform-Paare* bezeichnet. Ein für die Spektroskopie wichtiges Beispiel für ein solches Paar sind die abfallende Exponentialfunktion, $f(t) = \exp(-t/T)$ (für $t \geq 0$, sonst $f(t) = 0$) und ihre Fouriertransformierte,

$$s(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-t/T) \exp(-i\omega t) dt \quad (36)$$

$$= \frac{T}{1 + \omega^2 T^2} - i \frac{\omega T^2}{1 + \omega^2 T^2}. \quad (37)$$

die als Lorentzfunktion bezeichnet wird. Ihr Realteil, $\text{Re}\{s(\omega)\} = \frac{T}{1 + \omega^2 T^2}$, ist rein absorptiv und ihr Imaginärteil, $\text{Im}\{s(\omega)\} = \frac{-\omega T^2}{1 + \omega^2 T^2}$, rein dispersiv.

Für die Anwendung der Fouriertransformation, z. B. bei der FT-NMR-Spektroskopie oder der FT-IR-Spektroskopie, ist die Kenntnis ihrer Eigenschaften wichtig. Die wichtigsten sind im folgenden genannt. Dabei sind $f(x)$, $g(x)$, $h(x)$, ... Funktionen und $F(y)$, $G(y)$, $H(y)$, ... ihre jeweiligen Fouriertransformierten. a , b , c , x_0 sind Konstanten.

1. *Linearität.* Die Fouriertransformation ist eine lineare Operation. Daher gilt:

$$FT\{af(x) + bg(x)\} = aF(y) + bF(y). \quad (38)$$

2. *Verschiebungstheorem.*

$$FT\{f(x - x_0)\} = F(y) \exp(-i\omega x_0) \quad (39)$$

3. *Faltungstheorem.* Unter dem Faltungsprodukt (Konvolution) zweier Funktionen $F(y)$ und $G(y)$ versteht man das Integral:

$$F(y) \star G(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u)G(u - y)du. \quad (40)$$

Beispiel ist die Faltung einer Gaußfunktion $\exp(-ax^2)$ mit der Deltafunktion $\delta(x - x_0)$. Ergebnis ist eine um x_0 verschobene Glockenkurve.

Das Faltungstheorem besagt, dass die Fouriertransformierte eines Produktes zweier Funktionen durch das Faltungsprodukt der beiden Fouriertransformierten der einzelnen Funktionen gegeben ist:

$$FT\{f(x)g(x)\} = cF(y) \star G(y) = c \int_{-\infty}^{+\infty} F(u)G(u - y)du. \quad (41)$$

4. Im Fall der *diskreten Fouriertransformation* (von der zu transformierenden Funktion sind nur die Werte an einer endlichen Zahl von äquidistanten Stützstellen bekannt) ist das Spektrum auf einen Bereich innerhalb von $\pm\omega_{\max}$ beschränkt. Diese maximale Frequenz bezeichnet man als *Nyquist-Frequenz*.

3 Experimentelle Übungen

Der Versuch wird an einem 300 MHz-Spektrometer der Firma Tecmag durchgeführt. An einer Probe werden die Aufnahme-Parameter (Akquisitionsparameter) variiert und die Auswirkungen auf das Spektrum beobachtet. Für jede Messung wird ein Spektrum gespeichert und es werden Zahl der Datenpunkte, Akquisitionszeit, Zeitinkrement (Dwell Time), Spektralbereich und 01 notiert. Protokollieren Sie außerdem die Verarbeitungsparameter (Phasenkorrekturwinkel, LB, Left Shifts, Zerofilling etc.).

1. Für die voreingestellten Parameter wird ein Datensatz gemessen. Das Zeitsignal wird abgespeichert und danach fouriertransformiert. Durch Phasenkorrektur nullter Ordnung wird ein rein absorptives Spektrum erzeugt. Notieren Sie den Wert der Phasenkorrekturparameter. Speichern Sie das Spektrum unter einem neuen Dateinamen. Wie ändert sich das Spektrum, wenn Sie den Phasenkorrekturparameter um 90, 180 bzw. 270° erhöhen?
2. Variieren Sie die Dwell Time, so dass das Zeitsignal nicht auf Null, sondern nur auf etwa ein Drittel der Anfangsintensität abfällt. Speichern Sie das phasenkorrigierte Spektrum.

3. Lesen Sie das Zeitsignal aus der vorherigen Messung erneut ein. Führen Sie vor der Fouriertransformation eine Multiplikation mit einer abfallenden Exponentialfunktion durch. Wie wirkt sich die Variation des Parameters LB auf die Linienform aus? Speichern Sie das Spektrum mit der optimalen Linienform.
4. Ändern Sie den Parameter 01. Damit wird die Anregungsfrequenz um den Wert von 01 verändert. Wie wirkt sich das auf den FID und das Spektrum aus? In welchem Bereich können Sie 01 maximal verändern? Speichern Sie ein Spektrum mit dem maximalen Wert von 01.
5. Lesen Sie den Datensatz (FID) aus der ersten Messung erneut ein. Probieren Sie die Wirkung eines Zerofilling aus (Verdopplung bzw. Vervierfachung der Zahl der Datenpunkte durch Anhängen von Nullen an das Messsignal). Wodurch ist die digitale Auflösung (Hz/Punkt) gegeben?
6. Lesen Sie den Datensatz (FID) aus der ersten Messung erneut ein. Speichern Sie das nicht phasenkorrigierte Spektrum. Lesen Sie den FID erneut ein. Löschen Sie die ersten 6 Datenpunkte (Left Shifts). Vergleichen Sie das Spektrum (wiederum ohne Phasenkorrektur) mit dem vorherigen. Versuchen Sie, die Linienform durch Phasenkorrektur nullter und erster Ordnung zu optimieren.

Plotten Sie die erzeugten Spektren zu den sechs Aufgaben und fügen Sie diese Ihrem Protokoll bei. Erklären Sie Ihre Beobachtungen mit den Eigenschaften der Fouriertransformation (Shift-Theorem, Faltungs-Theorem, Nyquistfrequenz der diskreten Fouriertransformation). Wie hängen Dwell Time und Spektrenbreite miteinander zusammen? Erläutern Sie, wie die Aufnahmeparameter gewählt werden müssen, um ein optimales Spektrum zu erhalten. Wie können Sie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch Wahl der Akquisitionsparameter bzw. durch die Spektrenverarbeitung optimieren? Welche Akquisitionsparameter wirken sich auf die echte Auflösung aus? Wie kann die digitale Auflösung verbessert werden? Wodurch ist die Ortsauflösung bei einem Streuexperiment bestimmt? Wodurch ist die spektrale Auflösung bei der FT-IR bestimmt?

4 Versuch

Die Aufgabenstellung wird bei Versuchsbeginn bekannt gegeben.

Versuch 3.2, Instrumentelles Praktikum

Cholesterische Flüssigkristalle: Eindimensionale photonische Kristalle

Motivation

In diesem Versuch wird die Beugung elektromagnetischer Strahlung an einer räumlich periodischen Struktur untersucht. Das Prinzip kennen Sie von der Röntgenstrukturanalyse, wo das Beugungsmuster von Röntgenstrahlen an festen Kristallen analysiert wird. Dort liegen die Gitterkonstante und die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung 1 Angström. Hier verwenden wir hingegen einen Flüssigkristall, dessen räumliche Periodizität einige 100 nm beträgt. Daher treten Beugungserscheinungen mit sichtbarem Licht auf.

Theoretische Grundlagen

a) Flüssigkristalle

Flüssigkristalle [1,2] bestehen aus stäbchen- oder scheibenförmigen Molekülen. Im Temperaturbereich zwischen dem kristallinen und dem „normalen“ flüssigen Zustand bilden diese Materialien weitere flüssigkristalline Phasen (Mesophasen) aus, die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Material zwar flüssig ist, aber dennoch richtungsabhängige optische Eigenschaften besitzt. In der nematischen Phase sind die Schwerpunkte der Moleküle zwar beweglich, aber die Achsen der Moleküle sind vorzugsweise parallel orientiert. Die lokale Vorzugsrichtung am Ort \mathbf{r} kann durch einen Einheitsvektor, den Direktor $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ beschrieben werden. Besteht die nematische Phase aus chiralen Molekülen oder wird ihr ein chiraler Stoff zugesetzt, so bildet das Direktorfeld $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ eine verdrillte Struktur (Abb. 1). Die Ganghöhe p dieser Helixstruktur kann zwischen 100 nm und unendlich liegen. Aus historischen Gründen wird diese chiral-nematische Phase auch als cholesterische Phase bezeichnet: Sie wurde vor mehr als hundert Jahren an Cholesterylverbindungen beobachtet. Ihrem auffälligen optischen Verhalten ist vermutlich die Entdeckung der Flüssigkristalle zu verdanken. Neben der nematischen Phase gibt es zahlreiche weitere flüssigkristalline Phasen, z. B. smektische oder kolumnare Phasen, in denen die Moleküle (zusätzlich zu ihrer Parallelorientierung) in Schichten bzw. Säulen angeordnet sind.

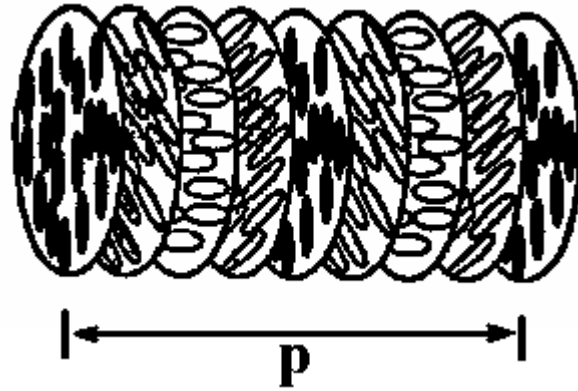


Abb. 1: Cholesterische Phase: Die Vorzugsrichtung der Moleküle ändert sich kontinuierlich entlang der Helixachse und variiert innerhalb der Ganghöhe p um 360° .

b) Doppelbrechung

Der Brechungsindex einer chemischen Verbindung hängt von der elektrischen Polarisierbarkeit der Moleküle ab. Flüssigkristallmoleküle besitzen eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit (Anisotropie) der Polarisierbarkeit. In der normalen, isotrop flüssigen Phase ist diese Eigenschaft makroskopisch nicht beobachtbar, da die Orientierung der Moleküle statistisch verteilt ist. In der nematischen Phase aber bewirkt die Parallelorientierung der Moleküle, dass auch der Brechungsindex davon abhängt, wie die Polarisations Ebene des Lichts in Bezug auf den Direktor orientiert ist. Ist die elektrische Feldstärke \mathbf{E} des Lichts senkrecht zum Direktor \mathbf{n} orientiert, so tritt der Brechungsindex n_{\perp} in Erscheinung, für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}$ beobachtet man hingegen den Brechungsindex n_{\parallel} . In der cholesterischen Phase (Abb. 1) weisen die Ebenen senkrecht zur Helixachse diese Doppelbrechung auf. Entlang der Helixachse ist die effektive Polarisierbarkeit sinusförmig moduliert. Ist die Ganghöhe der cholesterischen Phase sehr klein (in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts), so besitzt der effektive Brechungsindex für Licht, das sich entlang der Helixachse ausbreitet, den Wert

$$n_o = (n_{\parallel}^2/2 + n_{\perp}^2/2)^{1/2}. \quad (1)$$

Der effektive Brechungsindex für Licht, dessen Polarisations Ebene parallel zur Helixachse liegt, entspricht dann $n_e = n_{\perp}$.

c) Braggsche Gleichung

Wegen der periodischen Modulation der Polarisierbarkeit verhält sich die cholesterische Phase wie eine eindimensionale Gitterstruktur mit der Gitterkonstante $a = p/2$. Nach der

Braggschen Gleichung können Strahlen, die an benachbarten, um a verschobenen Netzebenen reflektiert werden, genau dann konstruktiv interferieren, wenn gilt

$$\lambda_i = \lambda_B/n = 2 a \sin \Theta. \quad (2)$$

Dabei sind λ_i die Wellenlänge des Lichts im Innern des Flüssigkristalls, λ_B die Bragg-Wellenlänge außerhalb des Flüssigkristalls, $n \approx n_0$ ein mittlerer Brechungsindex und Θ der Einfallswinkel des Lichts relativ zur Oberfläche.

d) Photonische Kristalle und photonische Bandlücke

In einem nicht-periodischen Dielektrikum führt jede Anregung mit einer bestimmten Frequenz ν zur Ausbreitung einer Welle mit der Wellenlänge $\lambda = c / \nu$. Dieser einfache Zusammenhang wird oft in Form der **Dispersionsrelation** $\omega = c k$ zum Ausdruck gebracht, wobei $\omega = 2\pi \nu$ und $k = 2\pi / \lambda$. Zwischen der Kreisfrequenz ω und der Kreiswellenzahl k des Lichts besteht also ein linearer Zusammenhang; beide Größen können kontinuierlich entsprechende Werte annehmen. Photonische Kristalle [3] sind Strukturen, deren Dielektrizitätskonstante mit einer Gitterkonstante von einigen 100 nm periodisch variiert (Abb. 2). Anders als nicht-periodische Dielektrika besitzen sie ein Intervall „verbotener“ Frequenzen des Lichts. Diese photonische Bandlücke tritt auf, wenn ein Strahl, der sich senkrecht zu den dielektrischen Schichten (Netzebenen) ausbreiten möchte ($\sin \Theta = 1$), die Bragg-Bedingung $\lambda_i = \lambda/n = 2 a$ erfüllt: Einfallender und reflektierter Strahl überlagern sich dann und bilden eine stehende Welle (anstelle einer propagierenden Welle). Dabei lässt die Symmetrie des Systems zwei Moden zu:

a) Die Amplitude der stehenden Welle befindet sich an den Orten mit der kleinen Brechzahl n_1 . Dann ist die Kreisfrequenz $\omega_1 = \pi c / (n_1 a)$.

b) Die Amplitude der stehenden Welle befindet sich an den Orten mit der großen Brechzahl n_2 . Dann ist die Kreisfrequenz $\omega_2 = \pi c / (n_2 a)$.

In einem solchen Medium kann keine propagierende Welle auftreten, deren Kreisfrequenz zwischen den beiden Werten ω_1 und ω_2 liegt. Trifft ein Strahl auf die Probe, dessen Frequenz in dem verbotenen Intervall liegt, so wird er reflektiert [4,5].

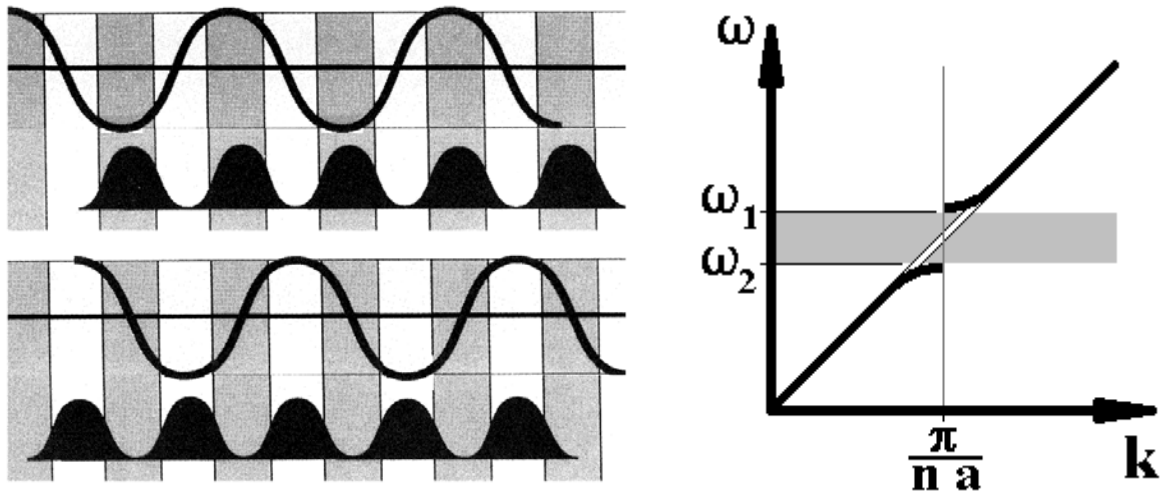


Abb. 2: Links: Stehende Wellen in einem eindimensionalen photonischen Kristall, der aus alternierenden Schichten mit niedrigem Brechungsindex (grau) und hohem Brechungsindex (weiß) besteht. Bei Erfüllung der Bragg-Bedingung kann die Feldstärke (jeweils oben) so verteilt sein, dass die Maxima der Intensität (jeweils darunter) entweder genau in den Bereichen mit niedrigem oder mit hohem Brechungsindex liegen. Rechts: Dispersionsrelation für einen photonischen Kristall (dunkle Kurve) bzw. für ein unstrukturiertes Dielektrikum (helle Gerade).

e) Cholesterische Phase: Bandlücke, Polarisation und optische Rotationsdispersion

Im Fall der cholesterischen Phase besitzen die beiden Grenzfrequenzen die Werte $\omega_1 = \pi c / (n_{\perp} a)$ und $\omega_2 = \pi c / (n_{\parallel} a)$. Die entsprechenden Grenzwellenlängen außerhalb der Probe sind $\lambda_1 = 2 n_{\perp} a$ und $\lambda_2 = 2 n_{\parallel} a$. Die Reflexionsbande der cholesterischen Phase besitzt daher eine spektrale Breite $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 \approx 50 \text{ nm}$, für die gilt:

$$\Delta\lambda / \lambda_B = (n_{\parallel} - n_{\perp}) / n. \quad (3)$$

Gegenüber anderen photonischen Kristallen zeigt die cholesterische Phase eine Besonderheit: Hier ist der Mittelwert des Brechungsindex überall in der Probe gleich. Es variiert nur die Orientierung der Hauptachsen, die den Werten n_{\parallel} und n_{\perp} entsprechen. Wegen der Helixstruktur des Direktorfeldes wird hier **zirkular polarisiertes Licht** selektiv reflektiert, d. h. der Vektor der elektrischen Feldstärke präzediert um die Ausbreitungsrichtung des Lichts (anders als bei linear polarisiertem Licht, wo der Vektor der Feldstärke in einer Ebene fixiert ist). An einer rechtshändigen Helixstruktur wird bei der Bragg-Wellenlänge rechts zirkular polarisiertes Licht reflektiert, während links zirkular polarisiertes Licht derselben Wellenlänge die Probe ungehindert durchdringt [6].

Anwendungen cholesterischer Flüssigkristalle

Die Selektivreflexion cholesterischer Flüssigkristalle ist vielfach anwendbar:

- In Mischungen, die im Temperaturbereich unterhalb der cholesterischen Phase eine smektische Phase zeigen, nimmt die Ganghöhe mit abnehmender Temperatur sehr stark zu (warum wohl?). Die Farbe der Selektivreflexion zeigt dann eine sehr starke Temperaturabhängigkeit (thermochromes Verhalten). Solche Mischungen finden in einfachen Thermometern Anwendung.
- Proben mit einem kontinuierlichen Gradienten der Ganghöhe können Selektivreflexion im gesamten sichtbaren Spektralbereich zeigen. So lassen sich Spiegel herstellen, die einen metallischen Glanz zeigen, aber dennoch aus organischem Material bestehen.
- Wegen der Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion werden Farbpigmente aus cholesterischen Polymeren hergestellt und Lacken zugesetzt.
- In polymer-stabilisierten cholesterischen Texturen (PSCT) lässt sich die Selektivreflexion durch elektrische Spannungspulse ein- und ausschalten. Auf diesem Effekt beruhen bestimmte reflektive Flüssigkristalldisplays.

Aufgabenstellung

Zeigen Sie, dass die Winkelabhängigkeit und die spektrale Breite der Selektivreflexion der cholesterischen Phase durch die Bragg'sche Gleichung und die Beziehung $\Delta\lambda/\lambda \approx \Delta n/n$ beschrieben werden. Bestimmen Sie für eine cholesterische Mischung aus 75 mol-% Cholesterylnonanoat (CN, 562,9 g/mol) und 25 mol-% Cholesterylchlorid (CC, 405,1 g/mol) die Temperaturabhängigkeit der Bragg-Wellenlänge und der Ganghöhe zwischen 45°C und 75°C in Schritten von 5°C.

Durchführung und Auswertung

1. Bestimmen Sie für 75, 70, 65, 60, 55, 50 und 45°C die Brechungsindizes n_o und n_e der CN/CC-Mischung mit einem Abbé-Refraktometer (ein horizontal/vertikal orientierter Folienpolarisator vor dem Okular ist dabei hilfreich). Tragen Sie $n_e = n_{\perp}$, n_o und n_{\parallel} gegen die Temperatur auf.
2. Messen Sie die optische Transmission der CN/CC-Mischung für 75, 70, 65, 60, 55, 50 und 45°C. Dazu wird ein Tropfen der Probe auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Leichtes Scheren des Deckgläschens erhöht die optische Qualität des Films. Der Probenfilm wird mit einem Mikroskopheiztisch temperiert, mit Weißlicht aus

einer Kaltlichtquelle durchstrahlt und das transmittierte Spektrum mit einem Spektrometer detektiert. Begründen Sie im Protokoll, warum es sich empfiehlt, mit der hohen Temperatur zu beginnen.

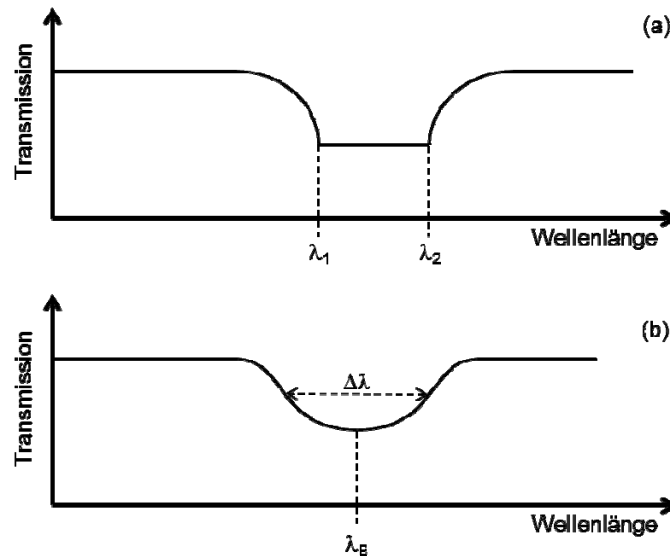


Abb. 3: Transmission einer cholesterischen Monodomäne (a) und einer ungeordneten Probe (b).

Ein defektfreier Film zeigt eine Transmissionskurve mit scharf konturiertem Bereich der Selektivreflektion (Abb. 3a); dies ist bei unserer simpel präparierten Probe nicht zu erwarten, eher ein konturloses Transmissionsminimum (Abb. 3b). Zum Überprüfen der Beziehung $\Delta\lambda/\lambda_B \approx \Delta n/n$ werden für $\Delta\lambda$ und λ_B behelfsweise die Halbwertsbreite und die Lage des Transmissionsminimum verwendet. Bestimmen Sie die Helixganhöhe als Funktion der Temperatur.

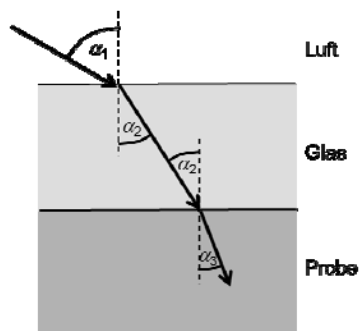


Abb. 4: Brechung bei schrägem Einfall auf die Probe.

3. Überprüfung der Bragg-Gleichung: Zur Messung der Winkelabhängigkeit der Selektivreflexion wird eine bei Zimmertemperatur stabile cholesterische Probe mit weißem Licht einer Kaltlichtquelle beleuchtet und das transmittierte Licht mit einem Spektrometer analysiert. Der Probenfilm wird, beginnend mit Einfallswinkel 0° (senkrechter Lichteinfall),

in 5°-Schritten gedreht und jeweils die Transmission gemessen. Der Probenfilm befindet sich zwischen beschichteten Glassubstraten, welche eine homogene Orientierung des Direktors an der Filmoberfläche erzwingen. Das ergibt eine nahezu defektfreie cholesterische Ordnung und scharf konturierte Transmissionskurven (ähnlich Abb. 3a).

Bei der Überprüfung der Bragg-Gleichung (Gl. 2) ist zu beachten, dass das einfallende Licht gebrochen wird und deshalb der abgelesene Winkel und der Einfallswinkel innerhalb der Probe nicht übereinstimmen (Abb. 4). An den Grenzflächen Luft/Glass und Glass/Probe findet jeweils Brechung statt, beschrieben durch das Snellius-Gesetz:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_{\text{Glas}}}{n_{\text{Luft}}} \text{ bzw. } \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_3} = \frac{n_{\text{Probe}}}{n_{\text{Glas}}} . \quad (4)$$

α_1 , α_2 , α_3 sind die in Abb. 4 skizzierten Ein- und Ausfallswinkel. Daraus ergibt sich als Zusammenhang zwischen abgelesenem Winkel α_1 und Einfallswinkel α_3 in der Probe

$$\sin \alpha_3 = \frac{1}{n_{\text{Probe}}} \sin \alpha_1 \quad (5)$$

(mit der Näherung $n_{\text{Luft}} = 1$). Weiter ist zu beachten, dass der Einfallswinkel θ in der Bragg-Gleichung relativ zur Filmebene gemessen ist, während der Winkel α_3 relativ zur Flächennormalen gemessen ist. Mit der Beziehung $\sin(90^\circ - \alpha) = \cos(\alpha)$ lässt sich die Bragg-Gleichung in der Form

$$\lambda_B = 2an_{\text{Probe}} \cos \alpha_3 \quad (6)$$

schreiben. Der Brechungsindex n_{Probe} , der eigentlich winkel- und polarisationsabhängig ist, wird durch den Brechungsindex n_o (Gl. 1) angenähert; der Flüssigkristall besitzt bei Zimmertemperatur die Brechungsindices $n_{\parallel} = 1,768$ und $n_{\perp} = 1,532$. Zur Überprüfung der Bragg-Gleichung wird λ_B gegen $\cos \alpha_3$ aufgetragen.

Anmerkungen und weiterführende Literatur

- [1] H. Stegemeyer: „Liquid Crystals“, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1994.
- [2] P. G. de Gennes, J. Prost: “The Physics of Liquid Crystals”, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [3] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn : “Photonic Crystals : Molding the Flow of Light”, Princeton University Press, Chichester, 1995

[4] Der Ableitung der Braggschen Gleichung liegt die **kinematische Beugungstheorie** zugrunde. Sie geht davon aus, dass ein einfallender Strahl an den Zentren des „Kristalls“ gestreut wird, dass die Streuwellen sich ungehindert ausbreiten und außerhalb der Probe miteinander interferieren. Die kinematische Theorie sagt scharfe Reflexe voraus, welche die Form einer δ -Funktion besitzen: Nur wenn genau die Bragg-Wellenlänge bzw. der Glanzwinkel vorliegt, wird ein Beugungsmaximum erwartet. Die aufwendigere **dynamische Beugungstheorie** berücksichtigt die Möglichkeit, dass jede gestreute Welle wiederum gestreut wird. Mit der dynamischen Theorie lassen sich auch photonische Bandlücken beschreiben. Eine sehr gute, moderne Beschreibung der Beugungstheorien findet sich in Ref. [5].

[5] J. Als-Nielsen, D. McMorrow: „Elements of Modern X-Ray Physics“, Wiley, Chichester, 2001.

[6] Theorie und weitere interessante Experimente finden sich u. a. bei P. Pieranski: „Classroom Experiments with Chiral Liquid Crystals“, Kap. 2 in „Chirality in Liquid Crystals“, herausgegeben von H.-S. Kitzerow und Ch. Bahr, Springer, New York, 2001.

Anhang: Fehlerrechnung zum Versuch "Dipolmoment"

Die Durchführung des Versuchs besteht darin, am Dipolmeter zuerst Substanzen mit bekannter Permittivität zu vermessen, um daraus eine Kalibriergerade (Skalenteile am Drehkondensator werden Permittivitäten zugeordnet) zu erstellen. Mit dieser Kalibriergeraden werden dann den Messwerten der 6 toluolschen Lösungen wiederum Permittivitäten zugeordnet. Ebenso werden mehrmals die Brechungsindices der 6 toluolschen Lösungen gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt. Anschließend werden die Permittivitäten sowie die Quadrate der gemessenen Brechungsindices über die Molenbrüche der gelösten Substanz in Toluol geplottet und eine gewichtete Regressionsrechnung durchgeführt. Die Differenz der so ermittelten Steigungen wird für die Berechnung des permanenten Dipolmoments benötigt (siehe Herleitung im Praktikumsskript bzw. die Publikation von Czekalla).

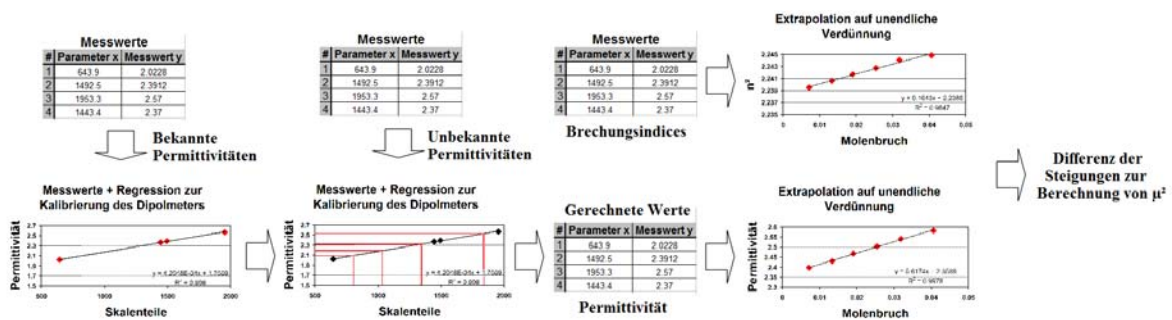


Abb. 1: Schematische Darstellung der einzelnen Mess- und Auswertungsschritte im Versuch "Dipolmoment"

Wie dem Flussdiagramm in Abb. 1 zu entnehmen ist, sind für die Berechnung des Dipolmoments mehrere Regressionsrechnungen durchzuführen. Dies führt dazu, dass die Berechnung der Standardabweichung und des Vertrauensbereichs von μ einiger Überlegungen bedarf.

Berechnung der Kalibriergeraden

Auch wenn laut dem Praktikumsskript davon ausgegangen werden soll, dass zwischen den am Dipolmeter gemessenen Permittivitäten der Kalibriersubstanzen und den abgelesenen Skalentteilen ein linearer Zusammenhang besteht, sollte trotzdem vor der Regressionsanalyse eine Korrelationsanalyse durchgeführt werden. Eine Möglichkeit festzustellen, ob tatsächlich ein linearer Zusammenhang besteht, ist die Berechnung des Korrelationskoeffizienten r .

$$r = \frac{(\sum x_i \cdot y_i) - \frac{1}{N}(\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{\left[(\sum x_i^2) - \frac{1}{N}(\sum x_i)^2 \right] \left[(\sum y_i^2) - \frac{1}{N}(\sum y_i)^2 \right]}} \quad (1)$$

Hierbei stellen x_i und y_i ein zusammengehöriges Wertepaar dar und N gibt die Anzahl der Wertepaare an. Je größer die Anzahl N der Stichproben aus der Grundgesamtheit, je zuverlässiger sind die Aussagen des Korrelationskoeffizienten r über einen linearen Zusammenhang. Dabei gilt:

$r = -1$	antiproportionaler linearer funktionaler Zusammenhang
$-1 < r < 0$	wahrscheinlicher antiproportionaler linearer Zusammenhang
$r = 0$	kein linearer Zusammenhang
$0 < r < 1$	wahrscheinlicher proportionaler linearer Zusammenhang
$r = 1$	proportionaler linearer funktionaler Zusammenhang

Ebenfalls Anwendung (u.a. in Excel) findet das Bestimmtheitsmaß r^2 , welches Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Hier gilt, dass je näher r^2 an 1 liegt, umso wahrscheinlicher ist ein linearer Zusammenhang.

Ist durch die Korrelationsanalyse festgestellt worden, dass tatsächlich ein (annähernd) linearer Zusammenhang vorliegt, so kann eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt werden.

Da davon ausgegangen werden muss, dass die einzelnen Messwerte x_i mit jeweils derselben Messunsicherheit (Standardabweichung s_i) behaftet sind, ist die Methode der linearen Regression ohne Gewichtung der einzelnen Messpunkte zu wählen.

Der verwendete Ansatz stellt eine Geradengleichung der Form

$$y = bx + a \quad (2)$$

dar. Es gilt nun über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Parameter a und b zu bestimmen, sodass die Bedingung

$$f(a, b) = \sum_{i=1}^N (y_i - (a + b \cdot x_i))^2 = \min! \quad (3)$$

erfüllt wird. Dies geschieht durch partielles Ableiten und Nullsetzen der erhaltenen Ausdrücke.

$$\frac{\partial f(a, b)}{\partial a} = -2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - a - b \cdot x_i) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial f(a, b)}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N x_i (y_i - a - b \cdot x_i) = 0 \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) bilden ein Gleichungssystem von Normalgleichungen

$$\left| \begin{array}{l} a \cdot N + b \cdot \sum x_i = \sum y_i \\ a \cdot \sum x_i + b \cdot \sum x_i^2 = \sum x_i \cdot y_i \end{array} \right|$$

welches als Lösung die gesuchten Parameter a und b liefert:

$$a = \frac{(\sum x_i^2) \cdot (\sum y_i) - (\sum x_i) \cdot (\sum x_i \cdot y_i)}{N \cdot (\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (6)$$

$$b = \frac{N \cdot (\sum x_i \cdot y_i) - (\sum x_i) \cdot (\sum y_i)}{N \cdot (\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (7)$$

Die so erhaltene Ausgleichsgerade besitzt eine Restvarianz $s_{y,x}^2$, deren Wurzel die Standardabweichung ist und durch die Gleichung

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \sum (y_i - a - bx_i)^2} \quad (8)$$

gegeben ist. Somit entspricht die Quadratwurzel der Restvarianz dem Standardfehler der Voraussage. Mit diesem lassen sich die Standardabweichungen der Steigung b und des Achsenabschnittes a berechnen:

$$s_b = \sqrt{\frac{N}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}} \cdot s_{yx}^2 \quad (9)$$

$$s_a = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}} \cdot s_{yx}^2 \quad (10)$$

Berechnung der unbekannt Permittivitäten

Mit der so erhaltenen Regressionsgeraden sollen nun den in Form von Skalenteilen erhaltenen Permittivitäten der toluolschen Lösungen von Substanz A oder B tatsächliche Permittivitätswerte zugeordnet werden. Dies geschieht zunächst durch Einsetzen der Messwerte x_i in die soeben erhaltene Regressionsgleichung. Allerdings sind die so erhaltenen Werte natürlich mit einer Unsicherheit behaftet, die ebenfalls berechnet werden muss.

Der Vertrauensbereich für jeden einzelnen Punkt der Regressionsgerade muss einzeln berechnet werden, und zwar über die geschätzte Standardabweichung s_y an jeder Stelle x .

Dies geschieht durch die Beziehung

$$s_y = s_{yx} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}} \quad (11)$$

Die Berechnung von s_y ist für jede der sechs vermessenen toluolschen Lösungen von Substanz A oder B durchzuführen, da für die weitere Auswertung neben den Werten für die Permittivitäten auch deren Standardabweichungen benötigt werden.

Um zu verdeutlichen, dass die anhand der Kalibrierfunktion berechneten Permittivitäten unterschiedliche Standardabweichungen aufweisen, bietet sich die Berechnung des Vertrauensbereichs der Regressionsgleichung an. Die Intervallbreite B_x des Vertrauensbereichs an der Stelle x ist gegeben durch die Gleichung

$$B_x = \sqrt{2 \cdot F_{(2N-2P)} \cdot s_y^2} \quad (12)$$

Der Faktor $F_{(2;N-2;P)}$ ist hier der entsprechende Wert der F-Verteilung für $N - 2$ Wertepaare und eine Wahrscheinlichkeit von P . Führt man diese Rechnung für alle x Werte im Wertebereich durch, so erhält man die Regressionsgerade mitsamt Konfidenzintervall (siehe Abb. 2).

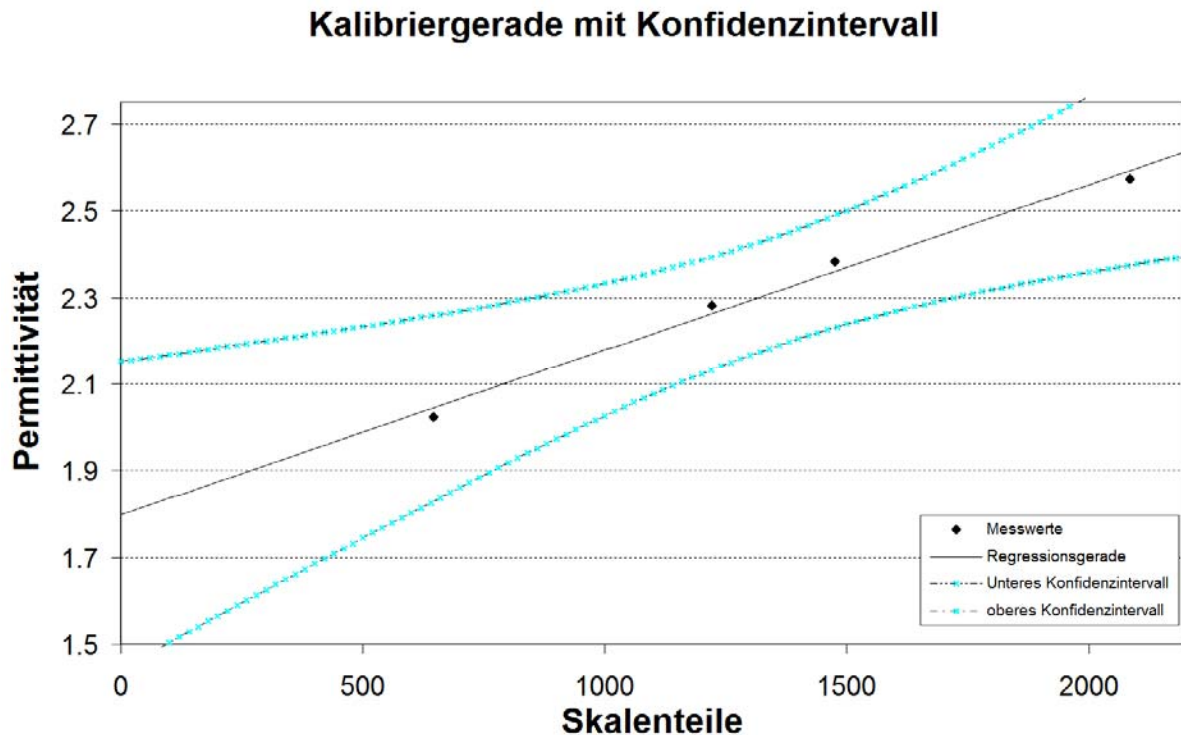


Abb. 2: Graphische Darstellung von Messwerten, berechneter Regressionsgerade und Konfidenzintervall

Berechnung der mittleren Brechungsindices

Die Berechnung der mittleren Brechungsindices \bar{n} erfolgt als arithmetisches Mittel der einzelnen Messwerte n_i über die Beziehung

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (13)$$

Die Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes ist gegeben durch die Beziehung

$$s_x = \sqrt{\frac{N \cdot (\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}{N \cdot (N - 1)}} \quad (14)$$

Berechnung von $\left(\frac{ds}{dk}\right)$ und $\left(\frac{dn^2}{dk}\right)$: Lineare Regression mit Gewichtung

Für die Auswertung nach Czekalla werden die Differentialquotienten $\left(\frac{ds}{dk}\right)$ sowie $\left(\frac{dn^2}{dk}\right)$ benötigt. Diese werden als gemittelte Differenzenquotienten aus den einzelnen Messwerten berechnet, d. h. sind durch die Steigung der entsprechenden Regressionsgeraden gegeben. Allerdings sind die in diese Regression eingehenden Werte mit Messunsicherheiten (Standardabweichungen) behaftet, die in der Regressionsrechnung berücksichtigt werden müssen. Dies geschieht durch Durchführung einer gewichteten Regression, welche die Bedingung

$$f(a, b) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - (a + b \cdot x_i))^2}{s_i^2} = \min \quad (15)$$

erfüllen muss. Es findet also eine Gewichtung der einzelnen Messwerte mit der reziproken Varianz statt. Analog zur ungewichteten Regression werden durch partielle Ableitung von $f(a, b)$, Nullsetzen und anschließendes Lösen des Systems an Normalgleichungen die Parameter a und b erhalten.

Sei der Gewichtungsfaktor w_i gegeben durch $w_i = \frac{1}{s_i^2}$, dann gilt für die Parameter a und b

$$a = \frac{(\sum w_i \cdot x_i^2) \cdot (\sum w_i \cdot y_i) - (\sum w_i \cdot x_i) \cdot (\sum w_i \cdot x_i \cdot y_i)}{\sum w_i \cdot (\sum w_i \cdot x_i^2) - (\sum w_i \cdot x_i)^2} \quad (16)$$

$$b = \frac{\sum w_i \cdot (\sum w_i \cdot x_i \cdot y_i) - (\sum w_i \cdot x_i) \cdot (\sum w_i \cdot y_i)}{\sum w_i \cdot (\sum w_i \cdot x_i^2) - (\sum w_i \cdot x_i)^2} \quad (17)$$

Die Varianzen für Steigung und Achsenabschnitt der Regressionsgleichungen sind gegeben durch

$$s_a^2 = \frac{(\sum w_i \cdot x_i^2)}{\sum w_i \cdot (\sum w_i \cdot x_i^2) - (\sum w_i \cdot x_i)^2} \quad (18)$$

$$s_b^2 = \frac{\sum w_i}{\sum w_i \cdot (\sum w_i \cdot x_i^2) - (\sum w_i \cdot x_i)^2} \quad (19)$$

Berechnung des Dipolmoments: Gauß'sche Fehlerfortpflanzung

Die Berechnung des Dipolmoments nach Czekalla erfolgt nach der im Skript angegebenen Gleichung mit der Form

$$\mu = C \cdot \sqrt{\left[\left(\frac{ds}{d\xi} \right)^2 - \left(\frac{dn^2}{d\xi} \right)^2 \right]} \quad (20)$$

Um die Unsicherheit des berechneten Dipolmoments zu bestimmen, muss der Fehler mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet werden.

Dieses lautet für $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ allgemein

$$\Delta y = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (21)$$

Praktikumsordnung der Physikalischen Chemie

1. Teilnahme

Teilnahmeberechtigt sind nur Studierende, die an der Sicherheitseinweisung zum Praktikum teilgenommen haben und das Bachelorstudium erfolgreich abgeschlossen haben. Studierende, die an der Sicherheitseinweisung nicht teilgenommen haben, aber dennoch am Praktikum teilnehmen wollen, müssen die Sicherheitseinweisung in Form einer mündlichen Prüfung bei dem Praktikumsleiter/dem Sicherheitsbeauftragten nachholen.

2. Durchführung

- a) Die Versuche sind nach Absprache mit den Betreuern innerhalb der Vorlesungszeit durchzuführen und einschließlich der Protokolle abzuschließen.
- b) Die Studierenden müssen pünktlich zum Versuchstermin erscheinen.
- c) Alle Versuche müssen bearbeitet werden.
- d) Vor Beginn des Versuchs überprüft der Betreuer in einem Antestat, ob sich die Studierenden ausreichend auf den Versuch vorbereitet haben. Im gesamten Praktikum dürfen Antestate maximal dreimal wiederholt werden. Ein Antestat gilt als nicht bestanden, wenn ein neuer Termin für die Versuchsdurchführung festgesetzt wird. Wiederholungen des Antestats am selben Tag bleiben ohne Konsequenz. Die Art der Wiederholung hängt von der Leistung der Studierenden ab. Ist das Antestat auch nach dem dritten Versuch nicht erfolgreich bestanden, wird der Versuch mit 5,0 gewertet, d.h. das Praktikum muss wiederholt werden.
- e) Der experimentelle Teil der Versuche endet mit einer Besprechung der Studierenden mit dem Betreuer, bei der das Messprotokoll abgezeichnet und die ordnungsgemäße Beendigung des Versuchs überprüft wird.

3. Protokolle

- a) Die Protokolle sollen folgende Gliederung besitzen:
 1. Motivation und Ziel des Versuchs (max. drei Sätze).
 2. Prinzipieller Versuchsaufbau und Grundlagen der Auswertung. Dieser Abschnitt soll keine Abschrift der Versuchsvorschrift enthalten, sondern anhand einer Skizze und der wichtigsten Formeln den Versuch beschreiben; möglichst knapp, aber so ausführlich, dass die Zusammenhänge nachvollziehbar sind.

3. Versuchsdurchführung (In welchen Schritten wurde die Messung durchgeführt; wo traten Schwierigkeiten auf?)
 4. Auswertung und Ergebnisse
 5. Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse
 6. Anhang: Vom Betreuer abgezeichnetes Messprotokoll
- b) Das Protokoll muss spätestens zwei Wochen nach Versuchsdurchführung abgegeben werden, wenn keine Gründe vorliegen, die vom Versuchsbetreuer akzeptiert werden. Wird eine dieser Fristen nicht eingehalten, wird dieser Versuch mit 5,0 bewertet. Maximal ein Versuch darf mit 5,0 bewertet werden.

4. Verstöße

Bei Verstößen gegen diese Praktikumsordnung kann der/die jeweilige Betreuer/in Sanktionen anordnen, z. B. die Vergabe einer Sonderaufgabe oder die Wiederholung des Versuchs. Schwere Verstöße können zum Ausschluss aus dem Praktikum führen; hierüber entscheidet der Praktikumsleiter.

5. Notenvergabe

Die Note des Praktikums wird aus dem arithmetischen Mittel der Protokollnoten gebildet.

Sicherheitsunterweisung - Instrumentelles Praktikum

1. Vor Praktikumsbeginn muss jedem Praktikumssteilnehmer die Laborordnung bekannt sein.
2. Vor Versuchsbeginn muss sich jeder Praktikumssteilnehmer Kenntnis über die Funktion und Bedienung der Versuchsapparaturen aneignen. Darüber hinaus müssen Sie sich über die chem. Substanzen, mit denen Sie arbeiten, und deren Gefahrenpotential informieren. Hierzu geben einerseits die H- und P-Sätze der Hersteller Auskunft, zum anderen finden Sie Informationen in den gelben Sicherheitsordern im Labor
3. Elektrische Schaltungen, die vor Versuchsbeginn von Studierenden vorgenommen werden, dürfen erst nach Prüfung durch den Assistenten in Betrieb genommen werden.
4. Nach Versuchsende ist die Versuchsapparatur zu reinigen. Unter den Abzügen im Praktikumsraum befinden sich Abfallkanister für halogenierte und nicht-halogenierte Lösemittel, ebenso gibt es blaue Feststofftonnen für kontaminierte Verbrauchsmaterialien.
5. Im Labor müssen Schutzkittel und Schutzbrille getragen werden.
6. Bei Arbeiten mit Flüssigstickstoff muss aus Vorsorge vor Kälteverbrennungen Handschmuck abgelegt werden, darüber hinaus müssen Handschuhe, festes geschlossenes Schuhwerk und eine Schutzbrille getragen werden.
7. Druckgasflaschen sind gegen Umfallen gesichert. Sie dürfen nicht aus ihren Halterungen genommen werden.
8. Bei Arbeitsunfällen benachrichtigen Sie bitte den Versuchsbetreuer, dies gilt auch bei Verschütten größerer Mengen Chemikalien.
9. Der Notruf 112 ist über alle Telefone erreichbar. Informieren Sie sich über Brandfallmaßnahmen bei den aushängenden Alarmplänen und über Feuerlöscherstandorte.
10. Essen, Trinken und Rauchen sind im Labor verboten.
11. Schwangere Personen haben keinen Zutritt zu den Laborräumen.

Laborordnung für den Bereich der Physikalischen Chemie

- 1) Experimentelle Arbeiten dürfen generell nur durchgeführt werden, wenn sich mindestens zwei Personen in einem Raum oder in Ruf- bzw. Sichtweite aufhalten.
- 2) Dabei muss für die Personen Zugang zu den Feuerlösch- und Erste-Hilfe-Einrichtungen bestehen.
- 3) Ferner ist sicherzustellen, dass Zugang zu einem Feuermeldekopf und zu einem Telefon mit Anschluss an das Ortsnetz besteht, um im Gefahrenfalle Hilfe anzufordern. Notruf für Krankenwagen, Feuerwehr, Polizei: 112.
- 4) Bei allen Arbeiten in den Laboratorien ist den Anordnungen der Aufsichtsführenden nachzukommen. Die speziellen Sicherheitsvorschriften und Betriebsanweisungen sind zu beachten.
- 5) Schwangere Personen haben keinen Zutritt zu den Laboratorien.
- 6) Vor erstmaliger Benutzung der Laboranlagen und Messgeräte ist eine Einweisung durch eine fachkundige Person erforderlich.
- 7) Rauchen, Essen und Trinken sind im Labor grundsätzlich verboten.
- 8) Unfälle sind sofort dem zuständigen Versuchsbetreuer zu melden.
- 9) Schäden an Geräten oder Anlagen sind umgehend dem dafür zuständigen Mitarbeiter anzuzeigen (siehe Liste der Zuständigkeiten).
- 10) Das Entfernen von Sicherheitseinrichtungen (z. B. Schutzhauben, Schutzschalter) ist nicht zulässig.
- 11) Bei Tätigkeiten im Bereich von Laserstrahlen ist den Anweisungen des Laserschutzbeauftragten Herrn Dr. Andreas Hoischen (Raum NW1.884, Tel. 5760) nachzukommen.

- 12) Vor der Bestellung von Chemikalien muss geprüft werden, ob die dazugehörigen Sicherheitsdatenblätter bereits vorhanden sind. Diese müssen andernfalls mitbestellt werden.
- 13) In den Chemielaboren K1.07, K1.14, K1.15, K1.26 und K1.28 sind immer Schutzbrille und Schutzkittel zu tragen.
- 14) Bei Arbeiten mit leicht entflammaren Stoffen darf keine offene Flamme im Labor vorhanden sein.
- 15) Nach Beendigung der Versuche ist der Laborplatz in ordentlichem Zustand zu verlassen. Geräte sind zu säubern.
- 16) Abfälle, Säuren und Lösungsmittel sind nur in die dafür vorgesehenen Behälter zu geben.