Universität Stuttgart

Prof. Dr. Frank Gießelmann

Institut für Physikalische Chemie
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart

Telefon
(0711) 685-64460
Telefax
(0711) 685-62569
e-mail
f.giesselmann@ipc.uni-stuttgart.de

PC V: Physikalische Chemie der Festkörper

Vorlesung im WS 2008/09

1 Einführung
Inhalt und Zielsetzung der Vorlesung, Kristallsymmetrie und physikalische Eigenschaften (Neumannsches Prinzip)

2 Thermodynamik fester Körper
Wiederholung und Erweiterung der phänomenologischen Thermodynamik (thermodynamische Potentiale, Flüsse, Kräfte und Suszeptibilitäten), thermodynamische Behandlung des elastischen Festkörpers im elektrischen Feld, thermodynamische Behandlung von Phasenumwandlungen, Kritik der Ehrenfestschen Klassifikation

3 Dielektrische Eigenschaften
Polarisierbarkeit und Dipolmoment, induzierte Polarisation (inneres Feld, Clausius-Mosotti-Beziehung, Debye-Gleichung), Dispersion und Absorption (quasielastisch gebundenes Elektron, Debye-Relaxation, Orientierungs-, Atom- und elektronische Polarisation, dielektrische Spektroskopie, Kramers-Kronig-Relation), spontane Polarisation (Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika, Landau-Theorie ferroelektrischer Phasenumwandlungen)

4 Grenzflächeneigenschaften
Thermodynamik der Grenzflächen, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Benetzung, zweidimensionale Oberflächenfilme, Adsorption an Festkörperoberflächen (Physi- und Chemisorption, Langmuir-, Freundlich- und BET-Isotherme, isostere Adsorptionsenthalpie)

5 Festkörperelektrochemie
Elektrisch geladene Phasengrenzen, elektrische Doppelschichten (Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern), Elektrokapillarität, Ionenleitung in Festelektrolyten, Impedanzspektroskopie, Protonenleitung, Brennstoffzellen

Literatur:

– *Lehrbücher der Physikalischen Chemie*
– St. Elliott: *The Physics and Chemistry of Solids*, Chichester (Wiley) 1998.
– Ch. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, München (Oldenbourg) 1988. Dielekt
– A. R. West: *Solid State Chemistry and its Applications*, Chichester (Wiley) 1984.
– J. F. Nye Physical Properties of Crystals, Oxford University Press 1985

1. Einführung

1.1 Kristallsymmetrie

Festkörper
- amorph (Gläser, Polymere, ...)
- kristallin: regelmäßiger 3D Aufbau
  (+ charakteristische Defekte)

⇓

Kristallsymmetrie

⇓

Anisotropie und Symmetrie physikalischer Eigenschaften

moderne Definition des Symmetriebegriffs: (H. Weyl)

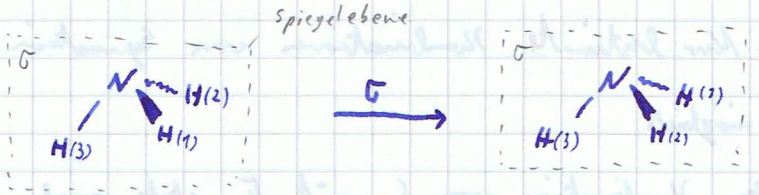
„Symmetrisch ist ein Objekt (Molekül, Kristall, physikalisches Gesetz, ..), wenn man es transformieren kann (spiegeln, drehen, ..) und im Ergebnis dasselbe erhält, womit man begonnen hat."

Invarianz (eines Objekts) bzgl. bestimmter Transformationen (Symmetrieoperationen)

Symmetrieelement: Achse, Spiegelebene — Punkte die ihre Position bei Symmetrieoperation nicht ändern

Symmetrieelement:

Menge der Punkte, die bei der Symmetrieoperation ihre Lage im Raum nicht ändert.



Insgesamt 7 verschiedene Symmetrieoperationen bzw. -elemente

Identitätsoperation	E	„elementare Symmetrieoperationen"
Drehung	C_n ← im Kristalle $n = 2, 3, 4, 6$ (Raumerfüllung); Quasikristalle $n=5$ möglich	
Spiegelung	σ	
Inversion	i	
Drehspiegelung	S_n	„zusammengesetzte Symmetrieoperationen"
Gleitspiegelung (Translation + Spiegelung)	$\bar{\sigma}$	
Schraubung (Translation + Drehung)	$\bar{C}_n$	

E, C_n, σ, i, S_n : Punktsymmetrieoperationen, da mindestens 1 Punkt (Kristallschwerpunkt) raumfest bleibt

$\bar{\sigma}, \bar{C}_n$: Raumsymmetrieoperationen, da zusätzlich zur Punktsymmetrie eine Verschiebung im Raum

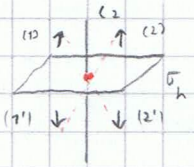
=> Punktgruppe: Kombination aller Punktsymmetrieoperationen eines Objekts

=> 32 kristallographischen Punktgruppen (Kristallklassen) [Hessel 1830]

Raumgruppe: Kombination aus Punktgruppe und Translationsoperationen

=> 230 kristallographische Raumgruppen [Fedorov, Schönflies 1891]

Anmerkung

1.) 

σ_h ← horizontal

↳ Nur bestimmte Kombinationen von Symmetrien möglich

Bsp. Kombination von C_2 mit σ_h stets auch ein Symmetriezentrum i erforderlich

2. Aufeinanderfolgende Ausführungen zweier Symmetrieop. einer Gruppe liefert stets wieder eine Symmetrieop. dieser Gruppe ("Abgeschlossenheit")

1.2 Kristallsymmetrie u. physik. Eigenschaften

Franz Neumann (Königsberg 1933)

erstes Symmetrieprinzip der modernen Physik

Die Symmetrieelemente jeder physikalischen Eigenschaft müssen alle Symmetrieelemente der Punktgruppe des Kristalls einschließen

oder: $\mathbb{K} \subseteq \mathbb{P}$

Kristall — physikalische Eigenschaft

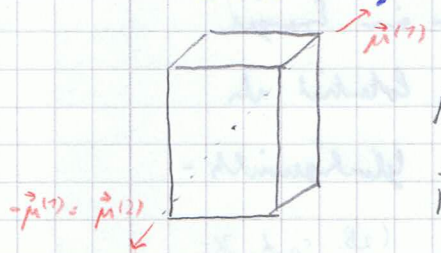
Menge der Symmetrieelemente

(i) nur Punktsymmetrie, da physikalische Eigenschaften translationsinvariant

(ii) physik. Eigenschaft darf höhere Symmetrie als die Kristallstruktur aufweisen

Beispiele:

(i) zentrosymmetrische Kristalle können keine spontane elektr. Polarisation besitzen (Pyro- oder Ferroelektrika)



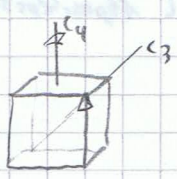
$\vec{\mu}(1) \xrightarrow{i} \vec{\mu}(2) = -\vec{\mu}(1)$

$\vec{P}_s = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i \equiv 0$ für alle zentrosymmetrischen Kristalle

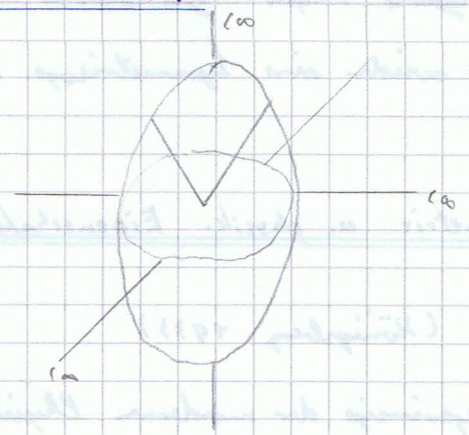
kubische Kristalle sind optisch isotrop!

Rest ist doppelbrechend

(ii) optische Isotropie kubischer Kristalle



Raumdiagonalle



Indikatrix

Kugel → isotrop

Ellipsoid → doppelbrechend

$C_2, C_3, C_4 \subseteq C_\infty$

Kristall physik. Eigenschaften

Eigenschaftssymmetrie höher als Kristallsymmetrie

Tensor 2 Stufe → isotrop (Wärmeausdehnung ...)

(iii) thermischer Ausdehnungskoeffizient eines kubischen Kristalls muss in allen Richtungen gleich sein, sonst würde der Kristall bei einer Erwärmung seine kubische Symmetrie sofort verlieren
$(a=b=c)$

2. Thermodynamik fester Körper

2.1 Thermodynamische Potentiale, Kräfte und Suszeptibilitäten

(verally. Darstellung, vgl. PC Ia)

4

Thermodynamische Potentiale ($U, H, F, G, \dots$)

- extensive Zustandsgrößen, ~~dürfen~~ mit der Dimension einer "Energie"
- charakteristische thermodynamische Funktion, d.h. ein Potential als Funktion seiner natürlichen Variablen bekannt => alle Gleichgewichtseigenschaften des thermodynamischen Systems zugänglich (z.B. c_p, α, κ

Arbeitskoeffizient intensiv

1. Hauptsatz: $U = Q + W$

$dU = \delta Q + \delta W$ ← Arbeit $\delta W = F \cdot dl$

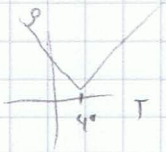
extensiv

Arbeitskoordinate

2. Hauptsatz: $(\delta Q)_{rev} = T\,dS$ ↳ $\delta W = \sum_i \lambda_i \, dl_i$

λ_i: Arbeitskoeffizient (intensiv) — generalized force — thermodynamische Kraft

l_i: Arbeitskoordinate (extensiv) — generalized displacement — thermodynamische Verschiebung (Zhg, irreversibel)



Arbeitsform	λ_i	l_i
mech (Druck-Volumen)	$-p\ [Nm^{-2}]$	$V\ [m^3]$
mech (Elastizität)	$\sigma\ [Nm^{-2}]$	$\varepsilon_V = V\cdot\varepsilon\ [m^3]$
magn.	$\vec{B}\ [Vsm^{-2}]$	$\vec{M}_V = V\cdot\vec{M}$ — $\sum \mu_i$ Summe aller magnetischen Momente $[Am^2]$
elektr.	$\vec{E}\ [Vm^{-1}]$	$\vec{P}_V = V\vec{P}$ — $P = \frac{1}{V}\sum \mu_{el}\ [Asm]$
chem.	$\mu_j\ [Jmol^{-1}]$	$n_j\ [mol]$

thermodynamisch konjugierte Größen

Produkt hat Dimension Energie

<u>1. Hauptsatz</u>:

$$dU = TdS + \underbrace{\sigma}_{\text{elastisch}}\,d\varepsilon_V + \underbrace{\vec{E}}_{\text{elektrisch}}\,d\vec{P}_V + \underbrace{\vec{B}}_{\text{magnetisch}}\,d\vec{M}_V + \underbrace{\sum_{j=1}^{l}\mu_j\,dn_j}_{\text{chemisch}} + \dots$$

isotrop → enthält $-pdV$

$U(S, \varepsilon_V, P_V, M_V, n_j)$ natürliche Variablen

<u>weitere Potentiale</u>:

Enthalpie: $H \equiv U - \sum \lambda_i l_i$ (vgl. $H = U + pV$)

Freie Energie: $A \equiv U - TS$

Freie Enthalpie: $G \equiv H - TS$

$= U - \lambda_i l_i - TS$

Betrachte isotropen FK (Glas, polykristallin FK), der nur Volumenarbeit mit seiner Umgebung austauscht.

$dV \neq 0 \quad dP = 0 \quad dM = 0 \quad dn_j = 0$

Innere Energie: $dU = TdS - pdV \Rightarrow U = U(S,V)$

$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

natürliche Variablen von U

$U(T,p)$ möglich, aber nicht alle anderen Thermodynamischen Größen bestimmen ↳ kein Potential

Enthalpie: $H \equiv U - \lambda_i l_i \overset{\text{hier}}{\rightsquigarrow} H \equiv U + pV$

$\hookrightarrow \quad dH = dU + pdV + Vdp = \underbrace{TdS - \cancel{pdV}}_{dU} + \cancel{pdV} + Vdp$

$$dH = TdS + Vdp \quad \Rightarrow \quad H = H(S,p)$$

$U(S,V) \longrightarrow H(S,p)$ Kontakttransformation

$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ = Steigung Legendre - Transformation

Variable wird durch Steigung ersetzt

Freie Energie: $F \equiv U - TS$ ↗ statistische Thermodynamik

$dF = dU - TdS - SdT = \underbrace{\cancel{TdS} - pdV}_{dU} - \cancel{TdS} - SdT$

$$dF = -pdV - SdT \quad \Rightarrow \quad F = F(V,T)$$

$F = kT \ln Q$ ← Zustandssumme

Freie Enthalpie: $G \equiv H - TS$

$dG = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT$

$$dG = Vdp - SdT \quad \Rightarrow \quad G = G(\underbrace{p}_{},T)$$

exp. leicht zugängliche Zustandsvariablen

thermod

$\underbrace{U(S,V),\ H(S,p),\ F(T,V),\ G(T,p)}$ ... werden als

thermodynamische Potentiale oder charakteristische thermodynamische Funktion bezeichnet, wenn sie als Funktion ihrer jeweiligen natürlichen Variablen bekannt sind.

⇒ enthalten vollständige thermodynamische Information!

$G(T,V)$ möglich aber <u>kein</u> chemisches Potential!

generalisierte Kräfte: $\lambda_i \sim \left(\frac{\partial \phi}{\partial l_i}\right)$ (extensiv / extensiv; λ_i intensiv)

generalisierte Verschiebung: $l_i \sim \left(\frac{\partial \phi}{\partial \lambda_i}\right)$ (l_i extensiv; extensiv / intensiv)

} 1. Ableitungen eines thermodynamischen Potentials

$$dU = T\,dS - \underbrace{p}_{\text{Kraft}}\,dV$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{\text{Verschiebung}} dV$$

für ein einfaches System:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

generalisierte Kräfte — generalisierte Verschiebung

generalisierte Suszeptibilitäten

Änderung einer Verschiebung l_i durch eine konjugierte Kraft

$$\chi_i \sim \left(\frac{\partial l_i}{\partial \lambda_i}\right) = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \lambda_i^2}\right) \qquad \left(\frac{\partial l_i}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial \phi}{\partial \lambda_i}\right)$$

Ausdehnung, Kompressibilität, ...

2. Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach generalisierten Kräften

Beispiele:

- **Kompressibilitäten**

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \left(V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right) \quad \text{isotherm} \quad = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad \left(V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right) \quad \text{adiabatisch} \quad = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S$$

mechanisch

- **Wärmekapazitäten**

$$c_p = \underbrace{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p}_{T\,dS} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\underbrace{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p}_{-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p} > 0$$

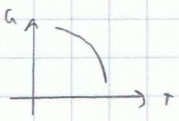
$c_p > 0$ sonst Wärmefluss → niedrigere T

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\underbrace{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V}_{-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V} > 0$$

thermisch

→ stärkere Wärmeflüsse

→ Nullpunkt



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S < 0 \qquad \underbrace{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) < 0}_{\text{konkave Krümmung}}$$

· **Thermische Ausdehnung**

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p}\right)$$

$= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

gemischte 2. Ableitung

thermomechanisch

Suszeptibilitäten sind charakteristische Materialeigenschaften!

Maxwell-Beziehungen

Potentiale $U, H, F, G, \ldots$ sind Zustandsfunktionen

⇝ Satz von Schwarz: Reihenfolge gemischter Ableitungen vertauschbar!

$$U(S,V)\quad \left[\frac{\partial}{\partial V}\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{T}\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-p}\right]_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad \underline{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}$$

analog:

- aus $H(S,p)$ $\quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
- aus $G(T,p)$ $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- aus $F(T,V)$ $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

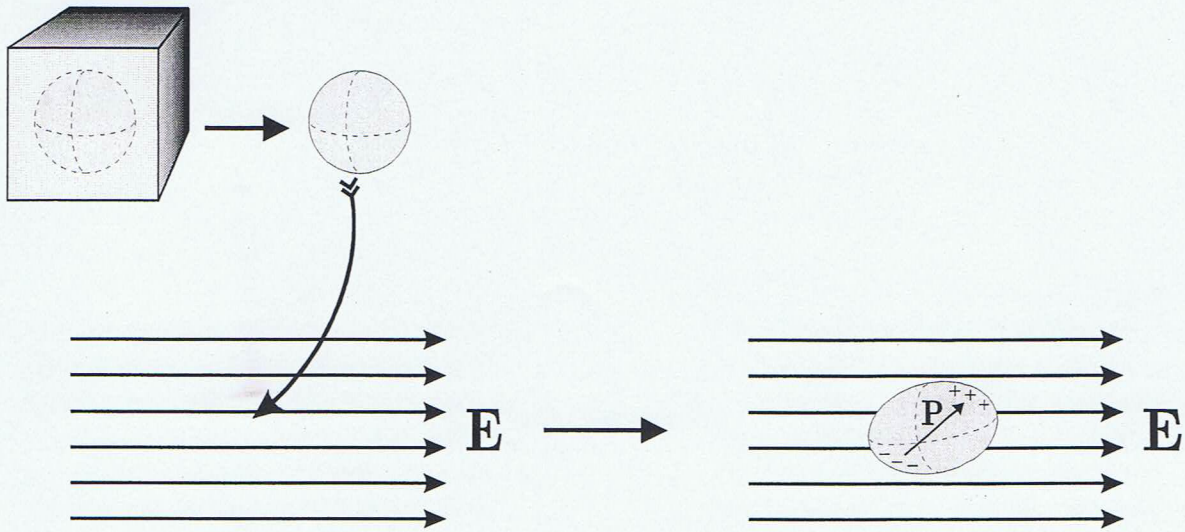
Bsp.: Wie ändert sich die Entropie S eines Gases bei isobarer Druckerhöhung?

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \underline{\underline{-\alpha_p V}}$$

⇝ Messung von α

2.2 Thermodynamik des polarisierten elastischen Festkörpers

- **Feldeffekte:**



(a) Elektrische Polarisation

(b) Gestaltsänderung

  i. *isotrope* Volumenänderung: "Elektrostriktion" $\propto E^2$

  ii. *anisotrope* Deformation: "Piezoelektrizität" $\propto E$

(c) Temperaturänderung (adiabatischer Elektrisierung) bzw. Entropieänderung (isotherme Elektrisierung)

- **Elektrische Arbeit**

$$\mathrm{d}W = V E_i \, \mathrm{d}P_i$$

E_i: elektr. Feldvektor *(äußeres* Feld)
P_i: elektr. Polarisationsvektor
V: Volumen

- **Mechanische Arbeit**

$$\mathrm{d}W = V \sigma_{ij} \, \mathrm{d}\varepsilon_{ij}$$

σ_{ij}: Spannungstensor
ε_{ij}: Dehnungstensor

- **Wärme**

$$\mathrm{d}Q = T \, \mathrm{d}S$$

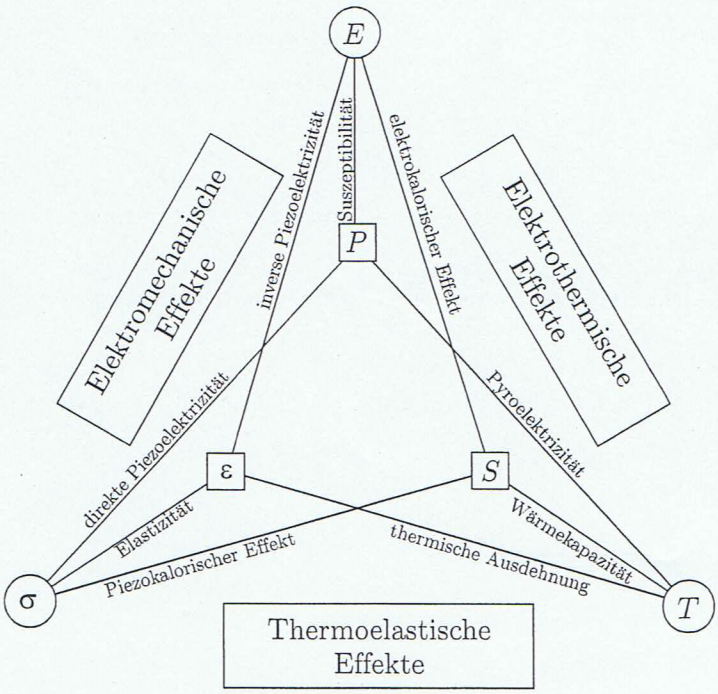
T: Temperatur
S: Entropie

- **Unabhängige Zustandsgrößen:**
  Arbeitskoeffizienten E_i, σ_{ij} und Temperatur T **(intensiv)**
- Änderungen der Arbeitskoordinaten ε_{ij}, P_i und der Entropie S **(extensiv)**:

$$\mathrm{d}\varepsilon_{ij} = \underbrace{\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{E,T}}_{\text{Elastizität}} \mathrm{d}\sigma_{kl} + \underbrace{\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T}}_{\text{inverser Piezoeffekt}} \mathrm{d}E_k + \underbrace{\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E}}_{\text{thermische Ausdehnung}} \mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}P_i = \underbrace{\left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_{E,T}}_{\text{direkter Piezoeffekt}} \mathrm{d}\sigma_{jk} + \underbrace{\left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{\sigma,T}}_{\text{elektrische Suszeptibilität}} \mathrm{d}E_j + \underbrace{\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E}}_{\text{Pyroelektrizität}} \mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}S = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T}}_{\text{piezokalorischer Effekt}} \mathrm{d}\sigma_{ij} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T}}_{\text{elektrokalorischer Effekt}} \mathrm{d}E_i + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,E}}_{\text{Wärmekapazität}} \mathrm{d}T$$



vgl.: J. F. Nye: *"Physical Properties of Crystals"*, Oxford (Clarendon) 1985.

- **Thermodynamisches Potential:**
  - Verallgemeinerte Gibbs'sche Hauptgleichung:

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + V\sigma_{ij}\,\mathrm{d}\varepsilon_{ij} + VE_i\,\mathrm{d}P_i}$$

  - Verallgemeinerte Definition der Freien Enthalpie:

$$G = U - \sum_i \lambda_i l_i - TS \qquad \begin{array}{ll} \lambda_i: & \text{Arbeitskoeffizienten} \\ l_i: & \text{Arbeitskoordinaten} \end{array}$$

hier:

$$G = U - V\sigma_{ij}\varepsilon_{ij} - VE_iP_i - TS$$

  - Volumendichte der Freien Enthalpie $\hat{G} = \lim\limits_{V\to 0} \frac{G}{V}$:

$$\hat{G} = \hat{U} - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij} - E_iP_i - T\hat{S}$$

  - Legendre Transformation mit $\mathrm{d}\hat{U} = T\,\mathrm{d}\hat{S} + \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\varepsilon_{ij} + E_i\,\mathrm{d}P_i$:

$$\boxed{\mathrm{d}\hat{G}(T, \sigma_{ij}, E_i) = -\hat{S}\,\mathrm{d}T - \varepsilon_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij} - P_i\,\mathrm{d}E_i}$$

- **Partielle Ableitungen des Potentials:**

$$\hat{S} = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial T}\right)_{\sigma,E} \qquad \hat{c}_p = T\left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial T}\right)_{\sigma,E} = -T\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T\,\partial T}\right)_{\sigma,E}$$

Entropie — Wärmekapazität

$$\varepsilon_{ij} = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E} \qquad s_{ijkl} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{T,E} = -\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{kl}\,\partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E}$$

Dehnungstensor — elast. Konstanten

$$P_i = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial E_i}\right)_{T,\sigma} \qquad \chi_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{T,\sigma} = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial E_j\,\partial E_i}\right)_{T,\sigma}$$

Polarisationsvektor — elektr. Suszeptibilitäten

- **Maxwell-Beziehungen:**

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_{E,T} = -\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{jk}\,\partial E_i} = -\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial E_k\,\partial \sigma_{ij}} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T} = d_{ijk}$$

direkter Piezoeffekt — inverser Piezoeffekt

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E} = -\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T\,\partial \sigma_{ij}} = -\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{ij}\,\partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T} = \alpha_{ij}$$

thermische Ausdehnung — piezokalorischer Effekt

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E} = -\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T\,\partial E_i} = -\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial E_i\,\partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T} = \gamma_i$$

Pyroelektrizität — elektrokalorischer Effekt

- **Zustandsgleichungen:**

mechanisch:	$\mathrm{d}\varepsilon_{ij}$	$=$	$s_{ijkl}\,\mathrm{d}\sigma_{kl}$	$+$	$d_{ijk}\,\mathrm{d}E_k$	$+$	$\alpha_{ij}\,\mathrm{d}T$
			Elastizität		inverser Piezoeffekt		thermische Ausdehnung
elektrisch:	$\mathrm{d}P_i$	$=$	$d_{ijk}\,\mathrm{d}\sigma_{jk}$	$+$	$\chi_{ij}\,\mathrm{d}E_j$	$+$	$\gamma_i\,\mathrm{d}T$
			direkter Piezoeffekt		elektrische Suszeptibilität		Pyroelektrizität
	$\mathrm{d}\hat{S}$	$=$	$\alpha_{ij}\,\mathrm{d}\sigma_{ij}$	$+$	$\gamma_i\,\mathrm{d}E_i$	$+$	$\frac{\hat{c}_p}{T}\,\mathrm{d}T$
			piezokalorischer Effekt		elektrokalorischer Effekt		Wärmekapazität

Koeffizientenmatrix ist symmetrisch.

- **Unabhängige Materialgrößen:**

Zweite Ableitungen des thermodynamischen Potentials
- verallgemeinerte Suszeptibilitäten
- *"thermodynamic response functions"*
- Materialgrößen

Ableitung des thermodyn. Potentials	*Suszeptibilität*	*unabhängige Komp. (max.)*
$-T\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T\,\partial T}\right)_{\sigma,E} = \hat{c}_p$	Wärmekapazität	1
$-\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{kl}\,\partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E} = s_{ijkl}$	elastische Konstanten	21
$-\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial E_j\,\partial E_i}\right)_{T,\sigma} = \chi_{ij}$	elektrische Suszeptibilitäten	6
$\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T\,\partial \sigma_{ij}}\right)_{E} = \left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{ij}\,\partial T}\right)_{E} = \alpha_{ij}$	Ausdehnungs-koeffizienten	6
$\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T\,\partial E_i}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial E_i\,\partial T}\right)_{\sigma} = \gamma_i$	Pyroelektrische Koeffizienten	3
$\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{jk}\,\partial E_i}\right)_{T} = \left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial E_k\,\partial \sigma_{ij}}\right)_{T} = d_{ijk}$	Piezomoduln	18

maximale Anzahl unabhängiger Materialgrößen: 55 <1

triklin

- **Symmetriereduktion**

Beispiel: Gas oder Flüssigkeit (isotrop)

Suszeptibilität	*Reduktion*	*unabhängige Komp. (max.)*
Wärmekapazität	$\hat{c}_\sigma \longrightarrow \hat{c}_p$	1
elastische Konstanten	$s_{ijkl} \longrightarrow \varkappa$ (Kompressibilität)	1
elektrische Suszeptibilitäten	$\chi_{ij} \longrightarrow \chi$	1
Ausdehnungskoeffizienten	$\alpha_{ij} \longrightarrow \alpha$	1
Pyroelektrische Koeffizienten	$\gamma_i \longrightarrow 0$ (Symmetrieverbot) Symmetriezentrum	0
Piezomoduln	$d_{ijk} \longrightarrow 0$ (Symmetrieverbot)	0
Anzahl unabhängiger Materialgrößen:		**4**

triklin, C_1 *(1)*	55	unabhängige Materialgrößen (Suszeptibilitäten)
	$\downarrow$	
monoklin, C_{2v} *(mm2)*	22	
	$\downarrow$	
Flüssigkeit, Gas *(isotrop)*	4	

2.2 Thermodynamik des elastischen Festkörpers im elektrischen Feld

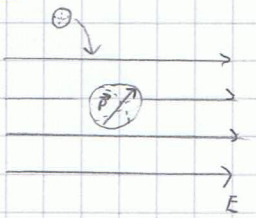
$\vec{P} = \chi \vec{E}$

Bringe zunächst kugelförmige Probe eines dielektrischen Festkörpers in ein homogenes elektrisches Feld E.

$\propto E^2$

da isotropes ΔV

↳ Änderung der Richtung von E ändert ΔV nicht



$T, E_i, \sigma_{ij} = \text{const}$

⇒ Eldeffekte:

a) elektrische Polarisation des Festkörpers

↳ elekt. Arbeit $dW = V E_i \, dP_i$ (Tensor 1. Stufe) $\left[P = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i\right]$ $\left(\vec{P} = \chi_{el} \vec{E}\right)$ isotroper Fall

b) elastische Gestaltsänderung

- isotrope Volumenänderung Elektrostriktion $\sim E^2$ / unabhängig von Richtung von E
- anisotrope Deformation Piezoelektrizität $\sim E$ → richtungsabhängig

↳ mech. Arbeit $dW = V \sigma_{ij} \, de_{ij}$ (Tensoren 2. Stufe)

c) Temperatur- bzw. Entropieänderung

(adiabatische bzw. isotherme Elektrisierung)

↳ Wärme $dQ = T \, dS$

+ Kreuzeffekte

↳ a) thermodynamische Beschreibung aller auftretenden Effekte?

b) Anzahl unabhängiger Materialparameter?

Wähle als unabhängige Zustandsvariable die Arbeitskoeffizienten σ_{ij}, E_i, T

↳ ε_{ij} P_i S

↳ Änderungen der extensiven Arbeitskoordinaten ε_{ij}, P_i und S jeweils als Fkt. von σ_{ij}, E_i und T

18 Komponenten

$$d\varepsilon_{ij} = \underbrace{\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{k,l}}\right)_{E,T}}_{\text{Elastizität}} d\sigma_{k,l} + \underbrace{\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T}}_{\text{inverse Piezoelektrizität}} dE_k + \underbrace{\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E}}_{\text{therm. Ausdehnung}} dT$$

$$dP_i = \underbrace{\left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{j,k}}\right)_{E,T}}_{\text{Piezoelektrizität}} d\sigma_{j,k} + \underbrace{\left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{\sigma,T}}_{\text{elekt. Suszeptibilität}} dE_j + \underbrace{\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E}}_{\text{Pyroelektrizität}} dT$$

direkte Effekte auf Hauptdiagonale

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T}}_{\text{piezokalorischer Effekt}} d\sigma_{ij} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T}}_{\text{elektrokalorischer Effekt}} dE_i + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,E}}_{\text{Wärmekapazität}} dT$$

elektromechanische — elektrothermische Effekte } Kreuzeffekte

thermoelastische

Hauptdiagonale: „direkte Effekte"

thermodynamisch konjugierte Variablen, Elastizität (σ-ε), elekt. Suszeptibilität (E-P), Wärmekapazität (T-S)

Nebendiagonalen: „Kreuzeffekte"

- elektromechanischer Effekt
  (direkte und inverse Piezoelektrizität)
- elektrothermischer Effekt
  (Pyroelektrizität, elektrokalorischer Effekt)
- thermoelastischer Effekt
  (therm. Ausdehnung, piezokalorischer Effekt)

Formulierung über thermodynamisches Potential

1. HS $\quad dU = TdS + \sum \lambda_i \, dl_i \leftarrow$ elast. + elekt. Anteil

$\hookrightarrow \quad dU = TdS + V\sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij} + VE_i\, dP_i$

Volumendichte der inneren Energie: $\hat{U} = \lim\limits_{V\to 0} \frac{U}{V} \qquad \hat{S} = \frac{S}{V}$

$\hookrightarrow \quad d\hat{U} = T\, d\hat{S} + \sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij} + E_i\, dP_i$

$\hat{U}(\hat{S}, \varepsilon_{ij}, P_i)$ $\qquad$ wollen T, σ_{ij}, E_i

$\hookrightarrow$ gesucht $\phi(T, \sigma_{ij}, E_i)$

$\hookrightarrow$ Legendre-Transformation nach $\hat{G}(T, \sigma_{ij}, E_i)$:

verallg. $G = \underbrace{U - \sum \lambda_i l_i}_{H} - TS$

$$\hat{G} = \hat{U} - \sum \lambda_i \hat{l}_i - T\hat{S} = \hat{U} - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij} - E_i P_i - T\hat{S}$$

$\hookrightarrow \quad d\hat{G} = d\hat{U} - \sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}\, d\sigma_{ij} - E_i\, dP_i - P_i\, dE_i - T\, d\hat{S} - \hat{S}\, dT$

mit $d\hat{U} = T\, d\hat{S} + \sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij} + E_i\, dP_i$

$\hookrightarrow \quad \underline{d\hat{G}(T, \sigma_{ij}, E_i) = -\hat{S}\, dT - \varepsilon_{ij}\, d\sigma_{ij} - P_i\, dE_i}$

$\hookrightarrow$ partielle Ableitungen

1. Ableitungen (Verschiebungen)

$$\hat{S} = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial T}\right)_{\sigma_{ij}, E_k}$$

$$\varepsilon_{ij} = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E}$$

$$P_i = -\left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial E_i}\right)_{T,\sigma}$$

2. Ableitungen (Suszeptibilitäten)

$$\hat{c}_p = T\left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial T}\right)_{\sigma,E} = -T\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial T^2}\right)_{\sigma,E}$$

elast. Konstante

$$S_{ijkl} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{T,E} = -\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{kl}\, \partial \sigma_{ij}}\right)_{T,E}$$

$$\chi_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{T,\sigma} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_j\, \partial E_i}\right)_{T,\sigma}$$

elektrische Suszeptibilität

Maxwell-Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}\right) = -\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \sigma_{jk}\,\partial E_i}\right) = -\left(\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial E_i\,\partial \sigma_{jk}}\right) = \left(\frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial E_k}\right) = d_{ijk}$$

$-\left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)$

direkter Piezoeffekt — inverser Piezoeffekt — piezoelektr. Konstanten

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right) = \dots = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right) = \alpha_{ij}$$

therm. Ausdehnung — piezokalorischer Effekt — therm. Ausdehnungskoeffizienten

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E} = \dots = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T} = \gamma_i$$

Pyroelektrizität — elektrokalorischer Effekt — pyroelektrischer Koeffizient

2 elastomech.
2 elektromech.
2 thermoelast.

Effekte: jeweils gleiche Materialsusceptibilitäten

↳ Zustandsgleichungen

mechanisch: $d\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \cdot d\sigma_{kl} + d_{ijk} \cdot dE_i + \alpha_{ij}\, dT$

elektrisch: $dP_i = d_{ijk} \cdot d\sigma_{jk} + \chi_{ij} \cdot dE_j + \gamma_i\, dT$

kalorisch: $d\hat{S} = \alpha_{ij} \cdot d\sigma_{ij} + \gamma_i\, dE_i + \frac{\hat{c}_p}{T}\, dT$

Koeffizientenmatrix ist symmetrisch!

$$\begin{pmatrix} \varepsilon \\ P \\ S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s & d & \alpha \\ d & \chi & \gamma \\ \alpha & \gamma & \frac{\hat{c}_p}{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma \\ E \\ T \end{pmatrix}$$

Antwortfunktion — Kontrollvariablen

Tensor 1. Stufe → 1 × 3 Matrix $\begin{pmatrix} x \\ x \\ x \end{pmatrix}$ 3 unabh. Komponenten

2. Stufe → 3 × 3 Matrix $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$ 6 unabh. Komponenten

3. Stufe → 3 × 6 Matrix

$$d_{ijk} \qquad \begin{array}{c|c} & \xrightarrow{jk} \\ i \downarrow & \begin{array}{cccccc} xx & xy & xz & yy & yz & zz \end{array} \\ \begin{array}{c} x \\ y \\ z \end{array} & \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \end{array}$$

18 unabh. Komponenten

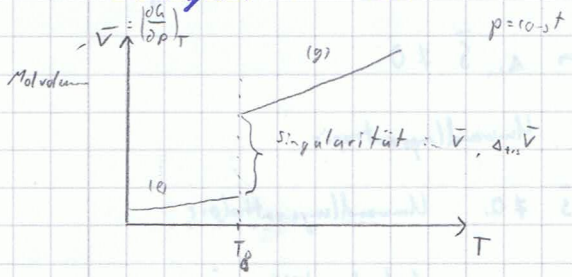
4. Stufe → 6 × 6 Matrix

$$\begin{array}{c|c} & \xrightarrow{kl} \\ ij \downarrow & \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & \cdot & \cdot \\ & & & & & \cdot \end{pmatrix} \end{array}$$

21 unabh. Komponenten

2.3 Phasenumwandlungen

Flüssigkeit $\overset{T_b}{\rightleftharpoons}$ Gas



α-Sn $\overset{286K,\ 1bar}{\rightleftharpoons}$ β-Sn

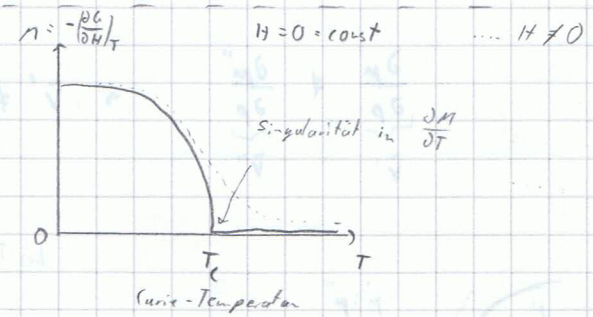
(kubisch, grau) Tetragonal, weiß

Ferromagnet $\rightleftharpoons$ Paramagnet

Superfluid $\overset{T_\lambda}{\rightleftharpoons}$ Fluid

(^4He-II) (^4He-I)

Supraleiter $\overset{T_c}{\rightleftharpoons}$ Ohmscher Leiter



Phasenumwandlungen <u>reiner Stoffe</u> sind durch singuläre Änderungen

- in der mikroskopischen Ordnung / Struktur sowie
- der makroskopischen Eigenschaften

gekennzeichnet

thermodynamisches GG zweier Phasen am Umwandlungspunkt (stabiles Koexistenz)

$$\mu_1(p,T) = \mu_2(p,T) \quad , \quad d\mu_1(p,T) = d\mu_2(p,T)$$

↳ i) alle Phasenumwandlungen stetig im chem. Potential (alle thermodynamischen Potentiale)

ii) Singularitäten auf 1. oder höhere Ableitungen von $\mu(p,T)$ beschränkt

⇒ <u>Ehrenfest - Klassifikation</u>

Unstetigkeit ab der n-ten Ableitung von $\mu(p,T)$ am Umwandlungspunkt

↳ Umwandlung n-ter Ordnung

2.3.1 Umwandlungen 1. Ordnung

$T = T_{tr}$

per Definition: $\underbrace{\frac{\partial \mu'}{\partial T}}_{-\bar{S}'} \neq \underbrace{\frac{\partial \mu''}{\partial T}}_{-\bar{S}''}$ (Phase I, Phase II) $\rightarrow \bar{S}' \neq \bar{S}'' \rightarrow \Delta_{tr}\bar{S} \neq 0$

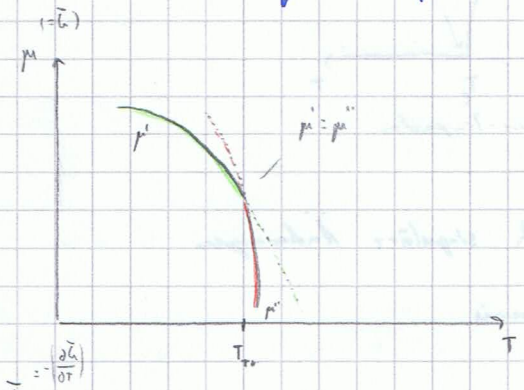
Umwandlungsentropie

↳ $\Delta_{tr}\bar{H} = T\,\Delta_{tr}\bar{S} \neq 0$ Umwandlungsenthalpie

„Latente Wärme"

$\underbrace{\frac{\partial \mu'}{\partial p}}_{\bar{V}'} \neq \underbrace{\frac{\partial \mu''}{\partial p}}_{\bar{V}''} \rightarrow \bar{V}' \neq \bar{V}'' \rightarrow \Delta_{tr}\bar{V} \neq 0$ Volumen bzw. Dichtesprung

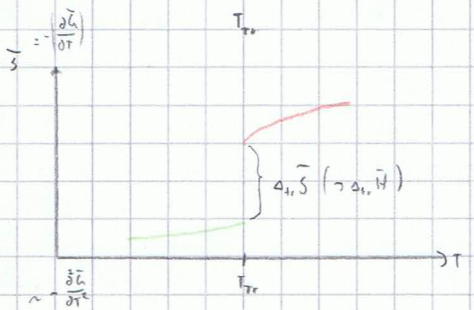
bei T_{tr} $d\mu' \neq d\mu''$

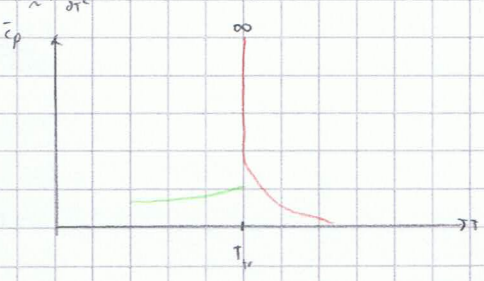


$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{c_p}{T}$

↳ $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right) < 0$

↳ konkave Krümmung





$\left.\begin{array}{l} \bar{c}_p \rightarrow \infty \\ \kappa_T \rightarrow \infty \\ \alpha \rightarrow \infty \end{array}\right\}$ wegen $\bar{S}$ bzw. $\bar{V}$ - Sprung

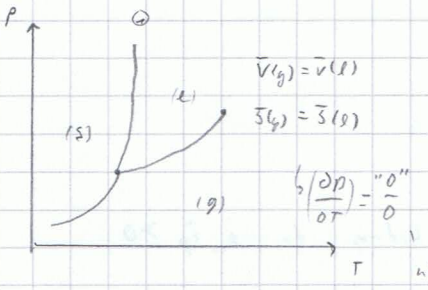
Koexistenzlinie (→ Phasendiagramm) aus $\mu'(p,T) = \mu''(p,T)$ bzw $d\mu' = d\mu''$

$$\bar{V}' dp - \bar{S}' dT = \bar{V}' dp - \bar{S}'' dT$$

$$(\bar{S}'' - \bar{S}') dT = (\bar{V}'' - \bar{V}') dp$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{Koex.}} = \frac{\Delta_{tr} \bar{S}}{\Delta_{tr} \bar{V}} = \frac{\Delta_{tr} \bar{H}}{T \Delta_{tr} \bar{V}}$$ Clausius - Clapeyronsche

S U V
H X A
p G T



Koexistenzlinien:

- stabile Koexistenz zweier unterscheidbarer Phasen $\bar{V}' \neq \bar{V}''$ $\bar{S}' \neq \bar{S}''$

① kein kritischer Punkt, da immer noch unterscheidbar z.B. Beugung → andere Struktur
↳ kein Kristall ist kugelsymmetrisch wie Flüssigkeit

2.3.2 Umwandlungen 2. Ordnung

1. Ableitungen stetig $\frac{\partial \mu'}{\partial T} = \frac{\partial \mu''}{\partial T}$ → $\bar{S}' = \bar{S}''$ $T = T_{tr}$

↳ $\Delta_{tr} \bar{S} \equiv 0$ → $\Delta_{tr} \bar{H} = T \Delta_{tr} \bar{S} \equiv 0$
↳ keine latente Wärme

$\frac{\partial \mu'}{\partial p} = \frac{\partial \mu''}{\partial p}$ ↳ $\Delta_{tr} \bar{V} \equiv 0$

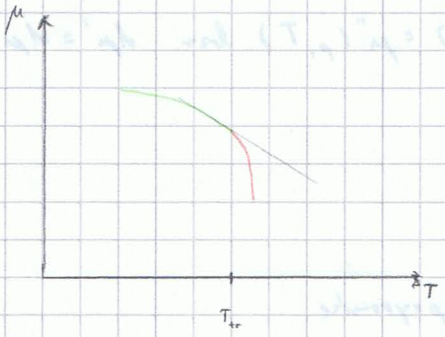
2. Ableitungen unstetig bei $T = T_{tr}$

$$\underbrace{\frac{\partial^2 \mu'}{\partial T^2}}_{-\frac{\bar{c}_p'}{T}} \neq \underbrace{\frac{\partial^2 \mu''}{\partial T^2}}_{-\frac{\bar{c}_p''}{T}} \rightarrow \bar{c}_p' \neq \bar{c}_p'' \rightarrow \Delta_{tr} \bar{c}_p \neq 0$$

$$\underbrace{\frac{\partial^2 \mu'}{\partial p^2}}_{\bar{V}' \kappa_T'} \neq \underbrace{\frac{\partial^2 \mu''}{\partial p^2}}_{\bar{V}'' \kappa_T''} \rightarrow \kappa_T' \neq \kappa_T'' \rightarrow \Delta_{tr} \kappa_T \neq 0$$

$$\rightarrow \alpha' \neq \alpha'' \rightarrow \Delta_{tr} \alpha \neq 0$$

Diskontinuierliche Suszeptibilitäten

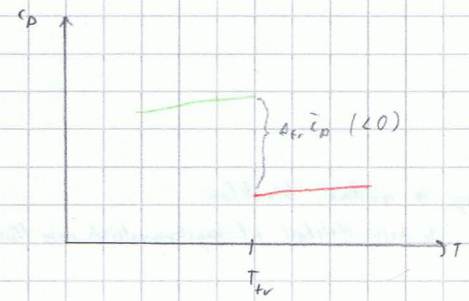


keine Unterkühlung / Überhitzung möglich!

da gleiche Steigung bei $T = T_{tr}$

?

ist nicht so steil?



Umwandlung ≠ 2. Ordnung da $\Delta_{tr}\bar{c}_p > 0$

Clausius-Clapeyron: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{koex.} = \frac{\Delta_{tr}\bar{s}}{\Delta_{tr}\bar{v}} = \frac{0}{0}$

↳ für Umwandlungen 2. Ordnung nicht definiert!

↳ Ehrenfestsche Gleichungen

wegen Stetigkeit der Entropie:

$$ds'(p,T) = ds''(p,T)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{s}'}{\partial p}\right)_T dp + \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{s}'}{\partial T}\right)_p}_{\frac{\bar{c}_p'}{T}} dT = \left(\frac{\partial \bar{s}''}{\partial p}\right)_T dp + \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{s}''}{\partial T}\right)_p}_{\frac{\bar{c}_p''}{T}} dT$$

$$\underbrace{-\left(\frac{\partial \bar{v}'}{\partial T}\right)_p}_{-\bar{v}'\alpha_p'} \qquad -\bar{v}''\alpha_p''$$

$$\underbrace{\bar{v}' = \bar{v}'' = \bar{v}}_{\text{wegen Stetigkeit von } \bar{v}}$$

$$\underbrace{(\alpha_p'' - \alpha_p')}_{\Delta_{tr}\alpha_p}\bar{v}\, dp = \frac{1}{T}\underbrace{(\bar{c}_p'' - \bar{c}_p')}_{\Delta_{tr}\bar{c}_p} dT$$

↳ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{\Delta_{tr}\bar{c}_p}{T\,\bar{v}\,\Delta_{tr}\alpha_p}$ 1. Ehrenfestsche Gleichung

analog zur Stetigkeit von $\bar{V}$ am Übergang: $d\bar{V}'(p,T) = d\bar{V}''(p,T)$

$$\hookrightarrow \quad \underline{\underline{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{\Delta_{tr}\, \alpha_p}{\Delta_{tr}\, \kappa_T}}} \qquad \text{2. Ehrenfestsche Gleichung}$$

Kombination beider Gleichungen liefert:

$$\frac{\Delta_{tr}\, \bar{c}_p}{T\bar{V}\, \Delta_{tr}\, \alpha_p} = \frac{\Delta_{tr}\, \alpha_p}{\Delta_{tr}\, \kappa_T}$$

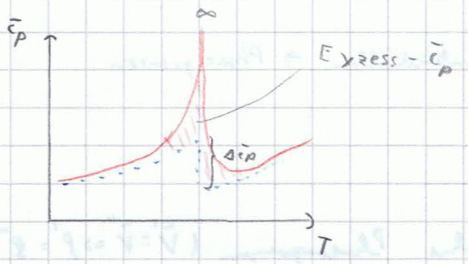
$$\hookrightarrow \quad \underline{\underline{\Delta_{tr}\, \bar{c}_p = \frac{T\bar{V}\, \Delta_{tr}\, \alpha_p^2}{\Delta_{tr}\, \kappa_T}}} \qquad \rightarrow \text{nur 2 unabhängige Sprunggrößen}$$

Umwandlungspunkte 2. Ordnung immer zeitliche Limits (Fluktuationen) → Schwierigkeiten

- allgemeine Beziehung zwischen den "Sprunggrößen" am Übergang 2. Ordnung
- ~~mögliche~~ exp. Überprüfung schlägt für die meisten Umwandlungen, die nicht 1. Ordnung sind, fehl!

=> Nutzlose Ehrenfest Klassifikation

(ii) <u>λ-Übergang</u>



Ursache: „kritische Fluktuationen"

Phasen nicht mehr unterscheidbar

Übergänge, die nicht 1. Ordnung sind ($\Delta_{tr} H = 0$), nennen sich zumeist als "λ-Übergänge", d.h.: $c_p \to \infty$ (logarithmische Divergenz) statt $\Delta\bar{c}_p$-Sprung!

(iii) <u>Ehrenfest-Gleichungen</u>

wegen (i) endliche $\Delta\bar{c}_p$, $\Delta\alpha_p$ und $\Delta\kappa_T$-Sprünge nicht definiert

=> Ehrenfest-Gleichungen nicht anwendbar

(iii) Übergänge höherer Ordnung (>2)

formal möglich, aber nie gefunden

↳ Moderner Gebrauch der Ehrenfestklassifikation (M.E. Fisher 1967)

- Übergänge, unstetig in $\bar{S}, \bar{V}$, usw. → 1. Ordnung
- " stetig in $\bar{S}, \bar{V}$, usw. → 2. Ordnung

2.3.3 Umwandlungen 2. Ordnung als kritische Phänomene

Bedingungen am Umwandlungspunkt 2. Ordnung

thermischer Ggw. $T' = T''$
mech. Gl. $p' = p''$
chem. Gl. $\mu' = \mu''$

Gibbsche Phasenregel
$F = K - P + 2$
$= 1 - 2 + 2 = 2$

zusätzliche Bedingungen für 2. Ordnung $\bar{V}' = \bar{V}''$, $\bar{S}' = \bar{S}''$

⇒ Beide Phasen am Umwandlungspunkt identisch bzw. Unterscheidbar
⇒ kritische Phänomene

↳ Gibbsche Phasenregel nicht anwendbar!

bei 3. Ordnung: 8 Bedingungen
↳ nicht erfüllbar

Phasenumwandlung 2. Ordnung: Phase geht kontinuierlich in andere Phase über

1. Ordnung: Lebensdauer am Umwandlungspunkt → Unterscheidbar → Phasengrenze

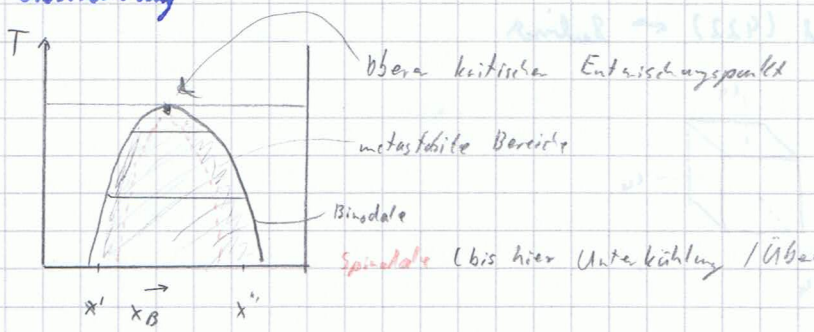
Folgerung daraus:

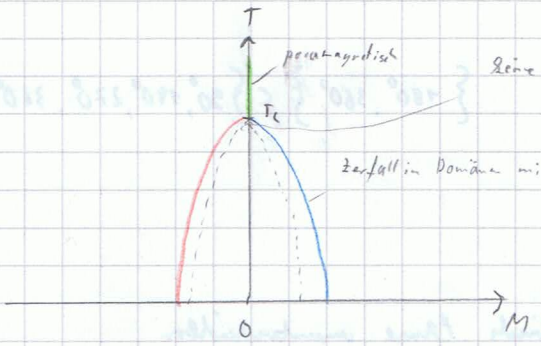
1.) System am Umwandlungspunkt homogen, d.h. ohne Phasengrenzen ($\bar{V}' = \bar{V}'' \Rightarrow \rho' = \rho''$)
↳ „einphasiger kontinuierlicher Übergang"

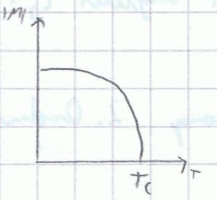
2.) Umwandlungspunkt 2. Ordnung ist stets ein kritischer Punkt
(wegen Ununterscheidbarkeit beider Phasen)

Analogie

Entmischung







↳ kritische Fluktuationen => c_p - Anomalie

(1)

3.) keine Metastabilität

(2)

Überhitzung / Unterkühlung ausgeschlossen, da sich Binodale und Spinodale im kritischen Punkt berühren!

gleiche Steigung

↳ keine Extrapolation

4.) auch bei Mischungen (K > 2) kein Dreiphasengleichgewicht

Symmetriebetrachtungen (Landau 1937) Landau - Reyehn

1.) Symmetrieänderung / -brechung am Übergangspunkt 2. Ordnung zwingend notwendig (↳ Symmetriewechsel stets singulär!)

2.) Symmetrieelemente der geordneten Phase sind Untergruppen der Symmetrieelemente der ungeordneten Phase

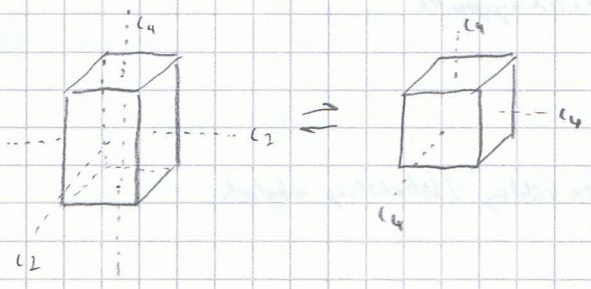
geordnet — ungeordnet

Eis — Wasser

< Kugelsymmetrie

Beispiele

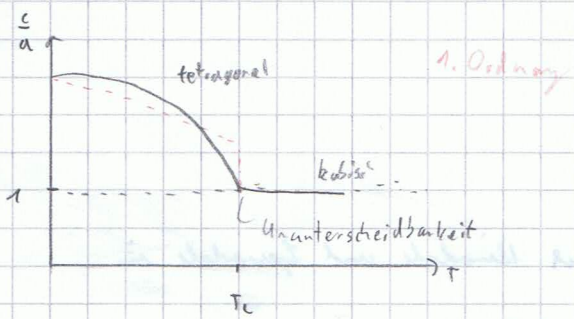
i) Umwandlung tetragonal (422) ⇄ kubisch



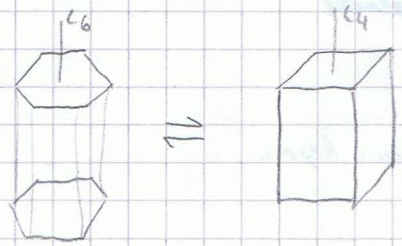
C_4 enthält zugleich C_2: $C_2 \subset C_4$ $\{180°, 360°\} \subset \{90°, 180°, 270°, 360°\}$

↳ Übergang 2. Ordnung erlaubt

⇒ für $c \to a$ werden tetragonal und kubisch ohne unterscheidbar



ii) Umwandlung hexagonal ⇄ tetragonal



C_6 und C_4 schließen einander aus. $\{90°, 180°, 270°, 360°\} \not\subset \{60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360°\}$

↳ nur Übergänge 1. Ordnung möglich!

Eigenschaften von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung

Phasenumwandlung	**1. Ordnung**	**2. Ordnung**
Thermodynamik	$\Delta_{\mathrm{tr}}\overline{H} \neq 0$ (Umwandlungsenthalpie)	$\Delta_{\mathrm{tr}}\overline{H} = 0$ und: $\Delta_{\mathrm{tr}}\overline{C}_p \neq 0$ (Ehrenfest) $\Delta_{\mathrm{tr}}\overline{C}_p \to \infty$ (λ-Umw.)
Phasenkoexistenz	räumliche Koexistenz unterscheidbarer Phasen: $\longrightarrow$ Phasengrenzen $\longrightarrow$ zweiphasig	Phasen am Umwandlungspunkt *un*unterscheidbar (kritischer Punkt): $\longrightarrow$ keine Phasengrenzen $\longrightarrow$ einphasig
Ordnungsparameter	unstetig "diskontinuierlicher Übergang"	stetig "kontinuierlicher Übergang"
Metastabilität	Überhitzung bzw. Unterkühlung möglich	Überhitzung bzw. Unterkühlung nicht möglich
Symmetrie (Landau-Regeln)	Symmetrieänderung am Übergang nicht notwendig, aber möglich	Symmetrieänderung am Übergang notwendig, Symmetrieelemente einer Phase sind Teilmenge (Untergruppe) der Symmetrieelemente der anderen Phase

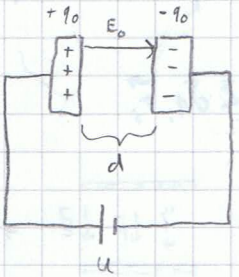
3. Dielektrische Eigenschaften

„Dielektrikum": Isolatoren, die in einem E-Feld polarisiert werden

(→ Ladungstrennung)

Einige Grundbegriffe aus der Elektrostatik:

Plattenkondensator:



$$D_0 = \sigma_0 = \frac{q_0}{A} = \varepsilon_0 E \quad \text{Ladungsdichte}$$

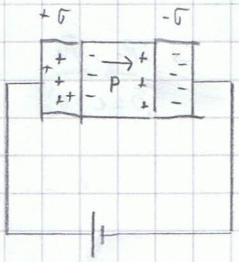
Dielektrische Verschiebung

Dielektrizitätskonstante des Vakuums (elekt. Permittivität)

$$C_0 = \frac{q_0}{U} = \frac{\sigma_0 A}{E \cdot d}$$

ε_0

↳ $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$



Verschiebung:

"Polarisation"

$$D = \sigma = \sigma_0 + P$$

$$C = \frac{q}{U} = \frac{\sigma_0 + P}{E} \cdot \frac{A}{d} = \left(\underbrace{\frac{\sigma_0}{E}}_{\varepsilon_0} + \underbrace{\frac{P}{E}}_{\varepsilon_0 \chi}\right) \frac{A}{d} = (\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \chi) \frac{A}{d}$$

χ dielektrische Suszeptibilität

$$= \underbrace{(1+\chi)}\varepsilon_0 \frac{A}{d} = \varepsilon C_0$$

ε dielektrische Konstante → $\varepsilon = \frac{C}{C_0}$

↳ rel. DK

Maxwell

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\varepsilon \cdot \mu}$$

$\mu \approx 1$ für Isolatoren

↳ $n^2 = \varepsilon_{opt}$

$\varepsilon = f(T, f)$

↳ elektrische und optische Eigenschaften

<u>Problem:</u> Abhängigkeit makroskopischer Größen wie P, χ, ε, n von mikroskopischem Aufbau des Dielektrikum / Temperatur / Frequenz?

3.1 Dipolmoment und Polarisierbarkeit

WW zwischen beliebigen Ladungsverteilungen und elektrischen Feldern:

„Multipolentwicklung"

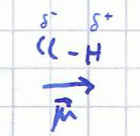
„Monopol" ⊕ Ladung q (Skalar) Na^+-Ion

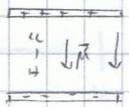
„Dipol"

$\sum q_i = 0$ aber: el. Dipolmoment $\vec{\mu} = \delta q \cdot \vec{r}$

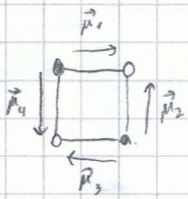
$\vec{\mu} = \sum \delta q_i \vec{r}_i$

polare Moleküle



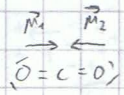


$\rightarrow \vec{\mu} \parallel \vec{E}$

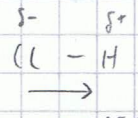
„Quadrupol" 

$\sum \vec{\mu}_i = 0$

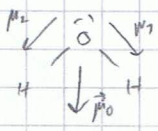
aber: el. Quadrupolmoment $D_{ij} \neq 0$
(Tensor 2. Stufe)



permanentes Dipolmoment μ_0: auch ohne el. Feld vorhandenes Dipolmoment polarer Moleküle



$\mu = 1{,}08\,D$ $1\,\text{Debye} = 3{,}336 \cdot 10^{-30}\,\text{Cm}$



$\vec{\mu}_0 = 1{,}85\,D$

induzierter Dipolmoment μ_{ind}: wird durch Ladungstrennung im el. Feld hervorgerufen

$(\mu_{ind} = 0$ für $|E| = 0)$

Bsp.: He-Atom

oder 3,5
da μ richtungsabhängig

Verschiebung $\sim E$

$\vec{\mu} = 0$ (Kugelsymmetrie) $\vec{\mu}_{ind} = \delta q \cdot \vec{r}\,(E)$

„Proportionalitätskonstante": Polarisierbarkeit α

↳ $\mu_{ind} = \alpha \cdot E_{loc}$ – E-Feld an der Stelle des Atoms wirksam ist

↳ sehr großes $\vec{\mu}$

α abhängig von Richtung

↳ α ist Tensor 2. Stufe

$$\vec{\mu} = \underset{\alpha_{ij}}{\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}} \vec{E}_{loc}$$

Achtung: für nicht-kubische Moleküle ist α ein Tensor 2. Stufe

↳ mittlere Polarisierbarkeit: $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})$

bei isotropen Phasen anisotropen Moleküle

$\vec{\mu} = \sum \delta_{q_i} \vec{r}_i$

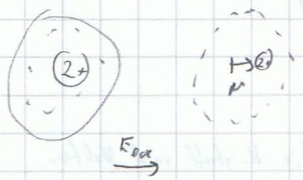
permanent: μ_0

induziert: $\mu_{ind} = \delta_q \, r_{ind} \; (\sim E)$

$\mu_{ind} = \alpha \; E_{loc}$

Mechanismen der elektrischen Polarisierbarkeit

a) <u>Elektronenpolarisation</u>



elektronische Polarisierbarkeit α_{el}

b) <u>Ionen- und Atompolarisation</u>

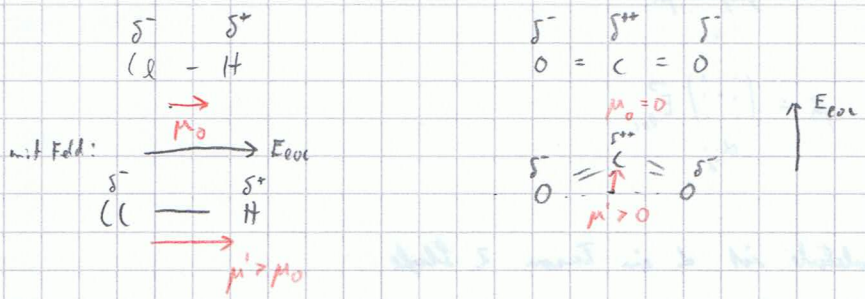
pos. und negative Ladungsschwerpunkt fallen zusammen => $\mu = 0$

relative Verschiebung von Kationen- und Anionengitter im E-Feld => $\mu_{ind} \neq 0$

↳ Beitrag zur Polarisierbarkeit α_{ion}

in Kovalenten und Molekülkristallen:

Änderung von Bindungslängen und -winkeln im E-Feld:



↳ Beitrag α_{at}

↑ alle 3 Mechanismen Temperaturunabhängig!

nur Coulomb WW

c) <u>Orientierungspolarisation</u>

Bsp.: Kristall aus polaren Molekülen

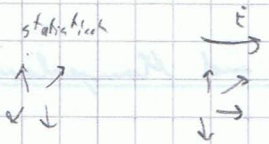
$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$

$\sum \vec{\mu}_0 = 0$ Umorientierung → Beitrag in Feldrichtung → $\mu > 0$

↳ Symmetriebruch (kein Inversionszentrum)

($\vec{E}_{ext}$ hat kein Inv.Z → es bleiben nur Symmetrien, die Kristall und Vektor gemeinsam sind ! (Curie'sches ? Prinzip)

↳ keine Verschiebung, sondern nur eine Umorientierung



Beitrag: α_{or} (temperaturabhängig)

↳ rückstreibende Kraft

3.2 Induzierte Polarisation

mikroskopisch | makroskopisch

molekulare Polarisierbarkeiten

α_{el}, α_{ion}, α_{at} } α_v Verschiebungspolarisierbarkeit

α_{or} Orientierungspolarisierbarkeit

$\overset{?}{\longleftrightarrow}$ P_{ind}

$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}_{loc}$

$P_{ind} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}$ $\hat{=} \varepsilon_0 \chi \vec{E}$

Zusammenhang:

$\vec{P}_{ind} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i$

$\hat{=}$ Mittelwertbildung aus Statistik

aber: Zusammenhang $E \leftrightarrow E_{loc}$

3.2.1 Problem der lokalen Felder

Fremdstoffteilchen ändern χ in E

↳ Fremdstoffteilchen im Kristall → E_{loc} am Fremdstoff

lokales Feld durch Messung nicht zugänglich (Sonde << Atom)

↳ klass. theoretische Herleitung: "Lorentz-Feld"

→ Feld verstärkt im Hohlraum $E_L = \frac{P}{\varepsilon_0 3}$

↳ $E_{loc} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0}$ streng nur für isotrope oder kubische Dielektrika

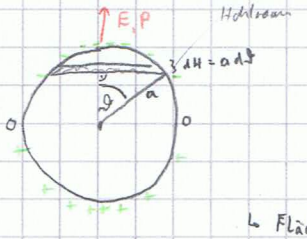
allg.: $\vec{E}_{loc} = \vec{E} + N \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$

Entelektrisierungstensor

55,85

12,01

Ableitung des Lorentz-Feldes:



$r = a$

gleiche Ladungsdichte auf Kreisring

$r_{Kreisring} = a \sin\vartheta$

↳ Fläche des Kreisringes: $dA = 2\pi r \cdot dh$

$$dA = 2\pi a \sin\vartheta \; a \, d\vartheta = 2\pi a^2 \sin\vartheta \, d\vartheta$$

Ladungsdichte:

$$\sigma(\vartheta) = -P \cos\vartheta$$

↳ Coulomb — nur z-Komponente entscheidend

Ladung des Kreisrings: $dq = \sigma \, dA = -2\pi a^2 P \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta$

Feld E_i: erzeugt durch Punktladung q auf dem Oberfläche (Coulomb, r=a) (im Zentrum der Hohlkugel)

$$E_i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q}{a^2} \qquad dE_i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{a^2} \, dq$$

$E = \frac{U}{d}$

↳ $U = -\frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r}$; $d = r$

deren z-Komponente:

$$dE_i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\cos\vartheta}{a^2} \, dq$$

↳ $$dE_i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\cos\vartheta}{\cancel{a^2}} \, 2\pi \cancel{a^2} P \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta$$

↳ $$dE_i = \frac{P}{2\varepsilon_0} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta$$

↳ Integration: $$E_L = \frac{P}{2\varepsilon_0} \underbrace{\int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta}_{\frac{2}{3}} = \frac{P}{3\varepsilon_0}$$

Verbesserung: Onsager, Kirkwood-Fröhlich

3.2.2 Clausius - Mosotti - Gleichung

(i) einfaches (isotropes, lineares) Dielektrikum, ohne permanente Dipole ($\mu_{or} = 0$) z.B. Glas

(ii) E_{loc} gemäß Lorentz

allg.: $\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i$

für N gleichgerichtete Dipole $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \dots = \vec{\mu}_N = \vec{\mu}$ bzw. $\bar{\mu}$

Mittelwert z.B. im flüssigen

↳ $\vec{P} = \underbrace{\frac{1}{V} N}_{\bar{N}} \cdot \vec{\mu}$

$\bar{N}$ = Anzahldichte

↳ $P = \bar{N} \cdot \mu$ isotrop

mit $\mu_{ind} = \alpha \cdot E_{loc}$

↑ zunächst nur α_v, nicht α_{or}

Gase: $E = E_{loc}$

↳ $P = \bar{N} \alpha \cdot E_{loc}$ → mit E_{loc} aus Lorentz-Näherung

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} = E + \frac{\varepsilon_r - 1}{3} E = E \left(\frac{2 + \varepsilon_r}{3} \right)$$

$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E$

bei $\varepsilon_r = 4$

↳ $2E$!

↳ nicht vernachlässigbar

↳ $P = \bar{N} \alpha \cdot \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \cdot E$

$\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E$

↳ $\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\bar{N}}{3\varepsilon_0} \alpha$

Drücke $\bar{N}$ durch meßbare Größen aus:

$$\bar{N} = \frac{N}{V} = \frac{n \cdot N_A}{V} = \frac{\overset{\frac{m}{M}}{n} \cdot N_A \cdot \rho}{m} = \frac{N_A \rho}{M}$$

mit sogenannter Molpolarisation $P_M = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha$

↳ $$P_M = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha$$ Clausius - Mosotti - Gleichung

↳ $\varepsilon_r = f(T)$ obwohl $\alpha \neq f(T)$ da nur α_v und $\alpha_{or} = 0$

wegen $\rho = f(T)$ aber schwach

(i) α über messbare makroskopische Größen (ε_r, M, ρ) zugänglich

(ii) Wenn $\alpha \neq f(T)$ (nur Verschiebungspolarisation $\alpha = \alpha_v$) dann sind $\varepsilon_r(T)$ ausschließlich durch T-abhängige Dichte $\rho(T)$ bestimmt

(iii) Zusatzteil aus verschiedenen Atomen / Ionen j, jeweils mit $\bar{N}_j$, α_j:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_j \bar{N}_j \alpha_j$$

3.2.3 Lorentz - Lorenz - Gleichung

Wechselfeld $E = E_0$ im nit im Frequenzbereich des opt. Lichts ($\sim 10^{14}$ Hz): nur noch elektronische Polarisierbarkeit aktiv (↗ 3.4)

↳ $\alpha_v \to \alpha_{el}$ $\qquad \varepsilon \to n^2$

↳ $$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha_{el}$$

bzw: $$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_j \bar{N}_j \cdot \alpha_{el,j}$$ (Anzahldichte) L-L-Gleichung

(i) Berechnung von Brechungsindizes aus elektronischen Polarisierbarkeiten

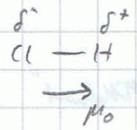
(ii) $n_D^{20} = 1{,}3124$ (λ, $T/°C$) Brechungsindex Dichte sehr genau (5 Stellen) bestimmbar

↳ $n = f(\lambda, T)$ (Dispersion, Dichte $= f(T)$)

$n(T)$ resultiert allein aus $\rho(T)$, da α_{el} temperaturunabhängig

3.2.4 Orientierungspolarisation

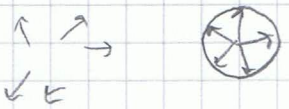
Polare Moleküle



permanentes Dipolmoment

in isotropen Phase:

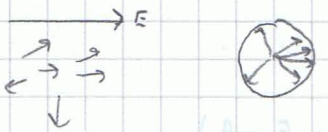
a) ohne Feld ($E=0$)



statistische Verteilung $\sum \vec{\mu}_{0_i} = 0$

$\Rightarrow P = 0$

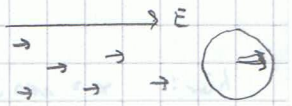
b) mit Feld $E>0$:



$\left| \sum \vec{\mu}_{0_i} \right| > 0$

Orientierungspolarisation

c) $E \to \infty$



$\sum \vec{\mu}_{0_i} = N \cdot \mu_0$

1% trotzdem größter Beitrag

Beitrag zur Orientierungspolarisation durch Komponente μ_z in Feldrichtung z

$\mu_z = \mu_0 \cos\vartheta$

für N Dipole: $\left| \sum_1^N \mu_{0_i} \right| = N \cdot \langle \mu_z \rangle = N \langle \mu_0 \cos\vartheta \rangle = N \mu_0 \underbrace{\langle \cos\vartheta \rangle}_{f(E,T)}$

mittlerer Dipol in z-Richtung

$\bar{\mu}_z$ – zeitlich

im Gleichgewicht gleich

Grenzwerte:

$$\lim_{E \to 0} \langle \cos\vartheta \rangle = 0$$

$$\lim_{E \to \infty} \langle \cos\vartheta \rangle = 1$$

Problem: Verteilung der Dipolanordnung $\langle \cos\vartheta \rangle$ bei endlichem Feld E

Ansatz:

1.) "Boltzmann-Verteilung"

Gesamtzahl der Dipole

potentielle Energie des Dipols im Feld

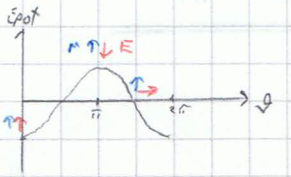
$$N_i(\cos\vartheta) = A \cdot N \cdot \exp\left[-\frac{E_{pot}(\cos\vartheta)}{kT} \right]$$

$\sum N_i = N \rightarrow$ Normierungskonstante

2.) Potentielle Energie des Dipols μ_0 im Feld E

$$E_{pot} = -(\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}) = -\mu_0 E \cdot \cos\vartheta$$

Skalarprodukt



3) Berechnung des Mittelwertes einer Eigenschaft x, bei bekannter Verteilungsfunktion $f(x)$

$$\langle x \rangle = \frac{\int x \cdot f(x)\, dx}{\int f(x)\, dx}$$ 1. Moment der Verteilung „Mittelwert"

$$\langle x^n \rangle = \frac{\int x^n \cdot f(x)\, dx}{\int f(x)\, dx}$$ 2. Moment der Verteilung quadratischer Mittelwert

n. Moment

hier: $x = \cos\vartheta$

$$f(x) = A \cdot N \cdot \exp\left(+\frac{\mu_0 E \cos\vartheta}{kT}\right)$$

$$\hookrightarrow \langle \cos\vartheta \rangle = \frac{\int_{-1}^{1} \cos\vartheta \cdot \cancel{AN} \exp \frac{\mu_0 E \cos\vartheta}{kT}\, d(\cos\vartheta)}{\int_{-1}^{1} \cancel{AN} \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos\vartheta}{kT}\right) d(\cos\vartheta)}$$

setze $x = \cos\vartheta$ $\quad a = \frac{\mu_0 E}{kT}$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-1}^{1} x\, e^{ax}\, dx}{\int_{-1}^{1} e^{ax}\, dx} = \underbrace{\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}}}_{\coth a} - \frac{1}{a} = \coth a - \frac{1}{a} \equiv \mathcal{L}(a)$$

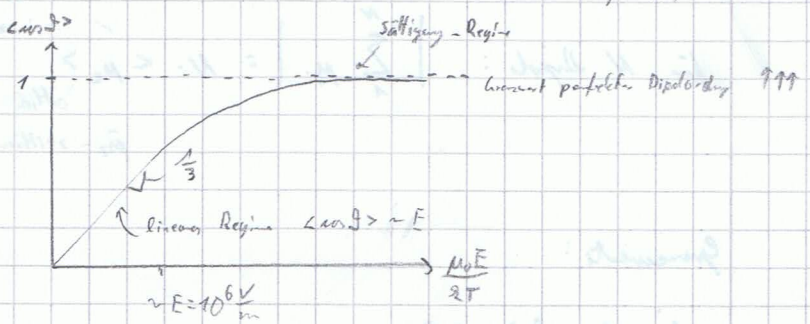
Langevin-Funktion

Langevin 1900

Paramagnetismus

Rücksubstitution:

$$\langle \cos\vartheta \rangle = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 E}{kT}\right)$$



↳ Näherung für lineare Region:

$$\langle \cos\vartheta \rangle \approx \frac{1}{3} \frac{\mu_0 E}{kT} \quad \text{für} \quad \frac{\mu_0 E}{kT} \ll 1 \quad \text{bzw.} \quad \underset{\text{elekt}}{\mu_0 E} \ll \underset{\text{therm.}}{kT}$$

Energie

↳ mittlerer induzierter Dipolmoment in Feldrichtung z:

$$\langle \mu_z \rangle_{ind} = \mu_0 \langle \cos\vartheta \rangle = \mu_0 \frac{\mu_0 E}{3kT} = \underbrace{\frac{\mu_0^2}{3kT}}_{\alpha_{or}} E_{loc} \qquad \nearrow \mu_{ind} = \alpha_{or} E_{loc}$$

↳ $\alpha_{or} = \frac{\mu_0^2}{3kT}$ P. Debye Orientierungspolarisation T-abhängig

Beitrag der Orientierungspolarisation zur gesamten Molpolarisation

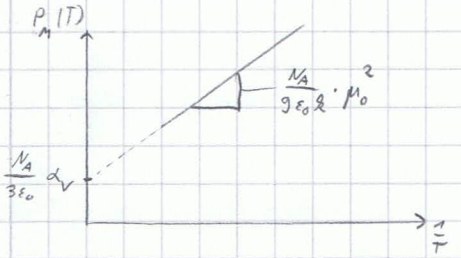
(vgl. Clausius - Mossotti - Gleichung):

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{\rho}{M} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \overbrace{\left(\alpha_v + \underbrace{\frac{\mu_0^2}{3kT}}_{\alpha_{or}} \right)}^{\alpha_{ot}}$$

Debye-Gleichung ($\mu_0 E \ll kT$)

Problem bei nanoskaligen

↳ Bestimmung von Polarisierbarkeit α_v und Dipolmoment μ_0 aus T-abhängigen Messungen der Molpolarisation $P_m(T) = \frac{\varepsilon(T) - 1}{\varepsilon(T) + 2} \frac{\rho(T)}{M}$



Messung von Lorentz-Lorenz

Elektronenpolarisation

Separation aller Polarisierbarkeitsbeiträge:

Messung: $\rho(T), \varepsilon(T) \longrightarrow P_m(T) \xrightarrow{\text{Debye}} \mu_0, \alpha_{or}$, $\alpha_v = \alpha_{el} + \alpha_{at}$

$\rho(T), n(T) \longrightarrow R_m(T) \xrightarrow{\text{Lorentz-Lorenz}} \alpha_{el}$

Molrefraktion $\frac{n-1}{n+2} \frac{\rho}{M}$

$\alpha_v - \alpha_{el} = \alpha_{at}$

3.3 Dispersion und Absorption

Erweiterung auf zeitlich veränderliche, insbesondere periodische, elektrische Felder

$E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega t)$ oder in komplexer Darstellung: $\tilde{E}(t) = E_0 \cdot e^{-i\omega t}$

$= E_0 (\cos \omega t - i \sin \omega t)$

↳ Frequenzabhängigkeit dielektrischer Eigenschaften

3.3.1 Komplexe dielektrische Funktion

Zeitlich veränderliches Feld $\tilde{E} = E_0 e^{-i\omega t}$ induziert eine zeitlich periodische Polarisation, gegebenenfalls aber mit Phasenverschiebung δ:

$$\tilde{P}(t) = P_0 \cdot e^{-i(\omega t + \delta)} = P_0 e^{-i\omega t} \cdot e^{-i\delta}$$

Zusammenhang: $\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \tilde{E}(t)$

komplexe dielektrische Suszeptibilität $\tilde{\chi}(\omega)$

$$\hookrightarrow \tilde{\chi} = \frac{\tilde{P}(t)}{\varepsilon_0 \tilde{E}(t)} = \underbrace{\frac{P_0}{\varepsilon_0 E_0}}_{\chi} \frac{e^{-i\omega t} \cdot e^{-i\delta}}{e^{-i\omega t}} = \chi e^{-i\delta} = \chi (\cos\delta - i \sin\delta) = \overset{\text{Dispersion}}{\chi'} - i \underset{\text{Absorption}}{\chi''}$$

$$= \overbrace{\chi \cos\delta}^{\chi'} - i \overbrace{\chi \sin\delta}^{\chi''}$$

$\tilde{\chi} = \chi' - i\,\chi''$

χ' ... im Dielektrikum gespeicherte Energie

χ'' ... dissipierte Energie (Wärmeverluste)

analog: $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\chi} + 1 = \underbrace{(\chi' + 1)}_{\varepsilon'} - i\,\underbrace{\chi''}_{\varepsilon''}$

$\hookrightarrow \tilde{P}(t) = \underbrace{[\chi'(\omega) - i\,\chi''(\omega)]}_{\tilde{\chi}(\omega)}\,\tilde{E}(t)$

Klausur 2

3.3 Dispersion und Absorption

Erweiterung auf zeitlich veränderliche, insbesondere periodische elektrische Felder:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

oder in komplexer Darstellung: $\tilde{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t} = E_0 (\cos(\omega t) - i\sin(\omega t))$

=> Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften:

3.3.1 Komplexe dielektrische Funktion

Zeitlich veränderliches Feld: $\tilde{E} = E_0 e^{-i\omega t}$ <u>induziert</u> zeitlich periodische Polarisation, ggf. aber mit Phasenverschiebung δ:

$$\tilde{P}(t) = P_0 e^{-i(\omega t + \delta)} = P_0 \cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{-i\delta}$$

Zusammenhang: $\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \tilde{E}(t)$

↳ komplexe dielektrische Suszeptibilität $\tilde{\chi}(\omega)$

$$\Rightarrow \tilde{\chi} = \frac{\tilde{P}(t)}{\varepsilon_0 \tilde{E}(t)} = \underbrace{\frac{P_0}{\varepsilon_0 E_0}}_{\chi} \frac{e^{-i\omega t} e^{-i\delta}}{e^{-i\omega t}} = \chi e^{-i\delta}$$

$$\tilde{\chi} = \chi e^{-i\delta} = \chi(\cos\delta - i\sin\delta) = \underbrace{\chi\cos\delta}_{\chi'} - i\underbrace{\chi\sin\delta}_{\chi''} = \chi' - i\chi''$$

χ': (Realteil) Dispersion → in Dielektrikum gespeicherte Energie
χ'': (Imaginärteil) Absorption → ~ dissipierte Energie

analog: $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\chi} + 1 = \underbrace{(\chi' + 1)}_{\varepsilon'} - i\underbrace{(\chi'')}_{\varepsilon''}$

$$\Rightarrow \tilde{P}(t) = \underbrace{[\chi'(\omega) - \chi''(\omega)]}_{\tilde{\chi}(\omega)} \tilde{E}(t)$$

$\tilde{\chi}(\omega)$: dielektr. Funktion

3.3.2 Frequenzabhängigkeit von Dispersion und Absorption

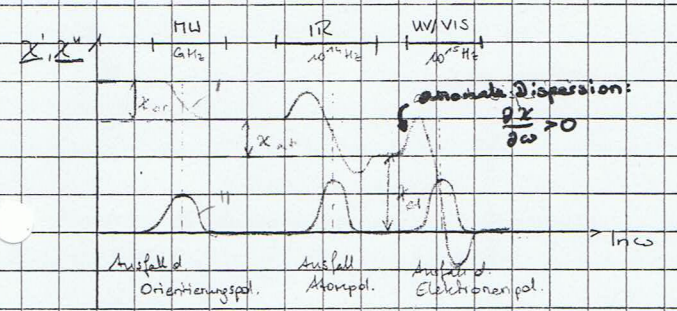
10.12.08

Bei steigender Frequenz fallen Polarisationsmechanismen in der Reihenfolge aus:

1. Orientierungspol. (Moleküle)
2. Atom-/Ionenpol. (Atome)
3. Elektronenpol. (Elektronen)

Trägheit

=> Schematischer Verlauf:



χ_{or}: keine Rücktreibende Kraft => kein Schwingungsfähiges System => keine Resonanz

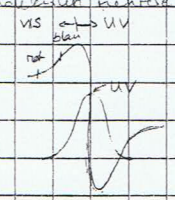
[vgl. Rotations-Spektren, Atom-Schwingungen, Elektronen-Spektren } Spektroskopie => hier wird χ'' beobachtet!

deshalb wird von Absorptionsspektren gesprochen

=> Schema hier Vereinfacht, da bei Molekülen mehrere Linien beobachtet werden]

monotoner Abfall „Relaxation"

Abfall und Resonanzüberhöhung „anomale Dispersion" -> Vgl. Brechung an einem Prisma:



$n \sim \chi$

=> $n_{blau} > n_{rot}$

1) $\chi''(\omega)$ identisch mit Absorptionsspektrum!

(MW/IR/UV-VIS-Spektren)

2) anomale Dispersionsgebiete: $\frac{\partial \chi}{\partial \omega} > 0$

=> n(blaues Licht) > n(rotes Licht) bei Stoffen mit UV-Absorption

3.3.3 Debye-Relaxation

Einfachstes Modell für Ausfall der Orientierungspolarisation

Ansatz:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau}\left[P(t) - P_{eq}\right]$$

zeitl. Änderung der Polarisation

[vgl. Kinetik 1. Ordnung $-\frac{dc}{dt} = k\left[c(t) - c_{eq}\right]$]

τ: Relaxationszeit
$P(t)$: aktuelle Polarisation
P_{eq}: Gleichgewichtswert (statisch)

$$P_{eq} = \varepsilon_0 \chi E$$

$$\Rightarrow P(t) < P_{eq} \Rightarrow \frac{dP}{dt} > 0$$

$$P(t) = P_{eq} \Rightarrow \frac{dP}{dt} = 0$$

$$P(t) > P_{eq} \Rightarrow \frac{dP}{dt} < 0$$

$$\Rightarrow \frac{d\tilde{P}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\left[\tilde{P}(t) - \varepsilon_0 \chi \tilde{E}\right]$$

mit $\tilde{E} = E_0 e^{-i\omega t}$

$$\tilde{P} = P_0 e^{-i\omega t - i\delta}$$

$$\frac{d\tilde{P}}{dt} = -i\omega P_0 e^{-i(\omega t + \delta)} = -i\omega \tilde{P}$$

$$\Rightarrow -i\omega\tilde{P} = -\frac{1}{\tau}\left[\tilde{P} - \varepsilon_0 \chi \tilde{E}\right] \quad |:\tilde{E}$$

$$-i\omega \underbrace{\frac{\tilde{P}}{\tilde{E}}}_{\varepsilon_0\tilde{\chi}} = -\frac{1}{\tau}\left[\underbrace{\frac{\tilde{P}}{\tilde{E}}}_{\varepsilon_0\tilde{\chi}} - \varepsilon_0 \chi\right] \quad |:\varepsilon_0$$

$$-i\omega\tilde{\chi} = -\frac{1}{\tau}\left[\tilde{\chi} - \chi\right] \quad |\cdot\tau$$

$$+i\omega\tau\tilde{\chi} = \tilde{\chi} - \chi$$

$$(1 - i\omega\tau)\tilde{\chi} = \chi$$

$$\boxed{\tilde{\chi} = \frac{\chi_{or}}{1 - i\omega\tau}}$$

Debye-Relaxation (komplex)

χ: stat. Suszeptibilität

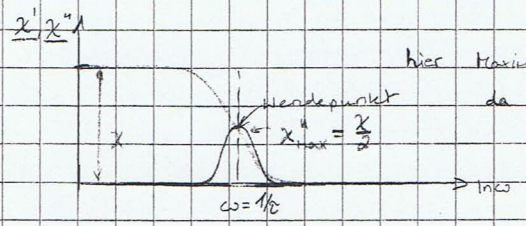
Zerlegung in Real- u. Imaginärteil

$$\tilde{\chi}_{or} = \chi \frac{1}{1 - i\omega\tau} \cdot \frac{1 + i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} = \chi \frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \underbrace{\chi \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}}_{\chi'(\omega)} + i\underbrace{\chi \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}}_{\chi''(\omega)}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \frac{\chi}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \chi''(\omega) &= \frac{\chi\,\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}}$$

Debye-Relaxation (reell)

$\frac{x}{1+x^2}$: Lorentzfunktion



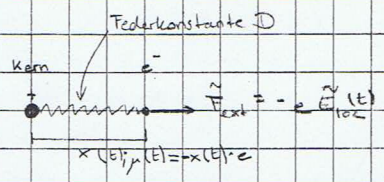
hier Maximum χ'' = Wendepunkt χ'
da hier nur Orientierungspol. betrachtet wird

Polymere: keine einheitl. Relaxationszeit => Verteilung

⇒ Cole-Cole-Relaxation (Relaxationszeitverteilung)

15.12.08

3.3.4 Quasielastisch gebundenes Elektron



beschleunigte Ladung → Abgabe von Energie durch elektromag. Strahlung
→ Dämpfung

Einfachstes klassisches Modell zur Beschreibung der anomalen Dispersion bei Ausfall der e^--Polarisierbarkeit (analog Atom-/Ionenpol.).

DGL (erzwungener harmonischer Oszillator):

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + Dx = -e\tilde{E}_{loc}(t)$$

$m\ddot{x}$: Trägheit
$\gamma\dot{x}$: Dämpfung (Strahlung)
Dx: Rückstellkraft
$-e\tilde{E}_{loc}(t)$: Störterm (WW e^--Feld)

für periodisches Feld: $\tilde{E}_{loc} = E_0 e^{-i\omega t}$

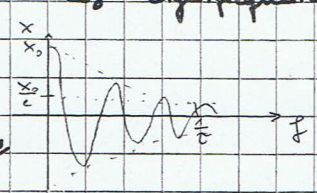
$$\tilde{x}(t) = x_0 e^{-i(\omega t+\delta)}$$

$$\dot{\tilde{x}}(t) = -i\omega x_0 e^{-i(\omega t+\delta)} = -i\omega\tilde{x}(t)$$

$$\ddot{\tilde{x}}(t) = (-i\omega)^2\tilde{x}(t) = -\omega^2\tilde{x}(t)$$

mit: $$\ddot{\tilde{x}} + \underbrace{\frac{\gamma}{m}}_{\frac{1}{\tau}}\dot{\tilde{x}} + \underbrace{\frac{D}{m}}_{\omega_0^2}\tilde{x} = -\frac{e}{m}\tilde{E}_{loc}(t)$$

ω_0^2: Eigenfrequenz (ungedämpft)

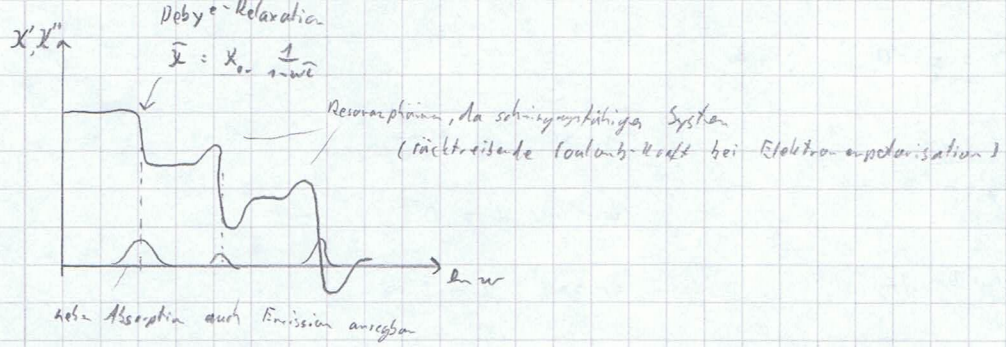


$$\Rightarrow -\omega^2\tilde{x}(t) - \frac{i\omega}{\tau}\tilde{x}(t) + \omega_0^2\tilde{x}(t) = -\frac{e}{m}\tilde{E}_{loc}(t) \quad |\cdot e$$

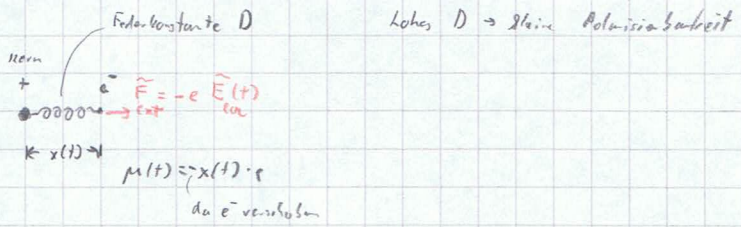
$$(\omega_0^2-\omega^2)\underbrace{\tilde{x}(t)e}_{-\tilde{\mu}} - \frac{i\omega}{\tau}\underbrace{\tilde{x}(t)e}_{-\tilde{\mu}} = -\frac{e^2}{m}\tilde{E}_{loc}$$

$$\tilde{\mu}\left[(\omega_0^2-\omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right] = \frac{e^2}{m}\tilde{E}_{loc} \quad |:\tilde{E}_{loc}, \text{ da } \tilde{\mu} = \tilde{\alpha}\cdot\tilde{E}_{loc}$$

$$\tilde{\alpha}\left[(\omega_0^2-\omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right] = \frac{e^2}{m} \Rightarrow \tilde{\alpha} = \frac{e^2/m}{(\omega_0^2-\omega^2) - i\frac{\omega}{\tau}}$$



3.3.4 Das Quasielastisch gebundene Elektron



Einfaches klassisches Modell zur Beschreibung der anomalen Dispersion bei Vorhalt der e-Polarisierbarkeit (analog Atom-/Ionenpolarisation)

DGL (erzwungener harmonischer Oszillator)

$$m\ddot{x} + \gamma\cdot\dot{x} + Dx = \underbrace{-e\,\tilde{E}_{loc}(t)}_{\text{Störterm (wirk. E-Feld)}}$$

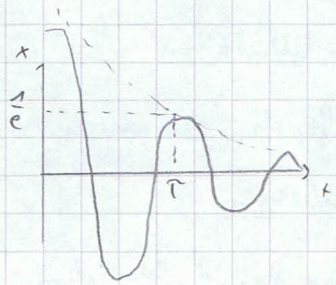
Trägheit — Dämpfung (beschleunigte Ladung → Strahlung → Energieverlust) — Rückstellkraft (Bestreben des Gitter-Atomes)

für periodisches Feld: $\tilde{E}_{loc} = E_0\, e^{-i\omega t}$

$$\tilde{x}(t) = x_0\, e^{-i(\omega t+\delta)}$$

$$\dot{\tilde{x}}(t) = -i\omega x_0\, e^{-i(\omega t+\delta)} = -i\omega\,\tilde{x}(t)$$

$$\ddot{\tilde{x}}(t) = -\omega^2\,\tilde{x}(t)$$



mit:

$$\ddot{\tilde{x}} + \underbrace{\frac{\gamma}{m}}_{\frac{1}{\tau}}\dot{\tilde{x}} + \underbrace{\frac{D}{m}}_{\omega_0^2}\tilde{x} = -\frac{e}{m}\tilde{E}_{loc}(t)$$

ω_0^2 = Eigenfrequenz (ungedämpft)

$$\hookrightarrow\ -\omega^2\tilde{x}(t) - \frac{i\omega}{\tau}\tilde{x}(t) + \omega_0^2\tilde{x}(t) = -\frac{e}{m}\cdot\tilde{E}_{loc} \qquad |\cdot e$$

$$(\omega_0^2-\omega^2)\underbrace{\tilde{x}(t)e}_{-\tilde{\mu}} - \frac{i\omega}{\tau}\underbrace{\tilde{x}(t)e}_{-\tilde{\mu}} = -\frac{e^2}{m}\tilde{E}_{loc}$$

$\mu = \alpha E_{loc}$

$$\tilde{\mu}\left[(\omega_0^2-\omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right] = +\frac{e^2}{m}\tilde{E}_{loc} \qquad |:\tilde{E}_{loc} \qquad \tilde{\alpha} = \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{E}_{loc}}$$

$$\tilde{\alpha}\left[(\omega_0^2-\omega^2) - \frac{i\omega}{\tau}\right] = \frac{e^2}{m}$$

$$\hookrightarrow\ \tilde{\alpha} = \frac{\frac{e^2}{m}}{(\omega_0^2-\omega^2) - i\frac{\omega}{\tau}} \longrightarrow \tilde{\alpha} = \underbrace{\frac{e^2}{m}\cdot\frac{\omega^2-\omega_0^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\frac{\omega^2}{\tau^2}}}_{\alpha'} - i\,\underbrace{\frac{e^2}{m}\frac{\frac{\omega}{\tau}}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\frac{\omega^2}{\tau^2}}}_{\alpha''}$$

klassischer Oszillatorstärke

$\alpha' \to \chi', \varepsilon', n$ (Clausius-Mosotti) $\qquad \alpha'' \to \chi'', \varepsilon''$

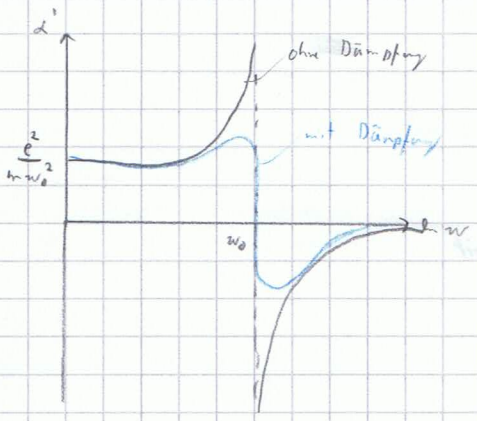
ohne Dämpfung: $\frac{\gamma}{m} = \frac{1}{\tau} = 0 \qquad \tau \to \infty$

$\hookrightarrow \tilde{\alpha} = \alpha' = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$

$\omega \to 0: \alpha' \to \frac{e^2}{m\omega_0^2}$

$\omega \to \infty \quad \alpha' \to 0^-$

$\omega \to \omega_0 \quad \alpha' \to \pm\infty$



$\frac{e^2}{m}$ klassische Oszillatorstärke

QM: $\frac{e^2}{m} \to f_{ij} \sim \langle \psi_i^* \hat{\mu} \psi_j \rangle$ Anregung des e^- in anderen Zustand (= Schwingung)

Zustand 1, Zustand 2

Matrixelement

3.4 Spontane Polarisation

gewöhnliche Dielektrika:

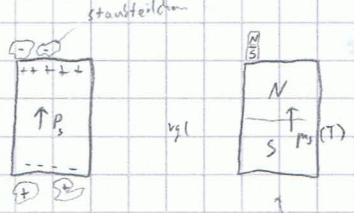
elektrische Polarisation als Folge eines el. Feldes $\to \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right) \neq 0$

Piezoelektrika:

P_{el} als Folge einer mechanischen Spannung: $\to \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}\right) \neq 0$

Pyroelektrika:

spontane el. Polarisation $P_{el} = P_{s\,\text{spontan}}$ auch ohne äußerer Kraftfelder ($E_i = 0$, $\sigma_{jk} = 0$)



keine Kompensation, da keine Monopole

P_s stark T-abhängig → Änderung von T → mehr Ladung an Oberfläche → Nachweis bis Staubteilchen sich wieder anlagern → Zeit

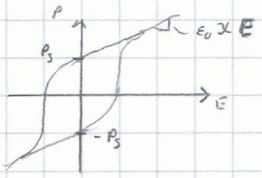
P_s ist i.a. temperaturabhängig

$\hookrightarrow \left|\frac{\partial P_s}{\partial T}\right| > 0$ pyroelektrischer Effekt

Ferroelektrika

→ schaltbar → Koerzitivfeldstärke & Durchschlagfestigkeit

- dielektrische Materialien mit spontaner Polarisation unterhalb einer Curie-Temperatur T_c (identisch mit Pyroelektrika)
- mindestens 2 diskrete energetisch äquivalente Richtungen von P_s möglich sein
- feldinduzierte Umorientierung der P_s-Richtung in einem hysteresebehafteten Umschaltvorgang: $P = \pm P_s + \underbrace{\varepsilon_0 \chi E}_{P_{ind}}$



- Domänenstruktur analog Weißschen Bezirken

Strukturelle Voraussetzung (Pyro- / Ferroelektrizität)

Dipolmoment + polare Kristallklasse

Dielektrika: 32 Kristallklassen

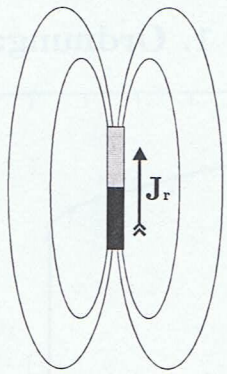
Piezoelektrika: 20 azentrische Kristallklassen

Pyro-/Ferroelektrika: 10 polare Kristallklassen

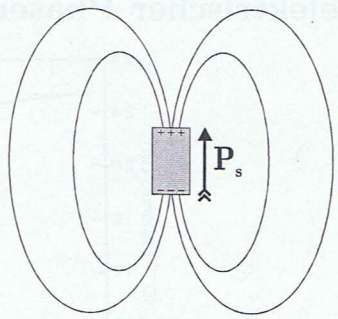
- alle Pyro- u. Ferroelektrika sind Piezoelektrika
  ↳ besonders großer Piezoelektrischer Effekt
- Ferroelektrizität: Pyroelektrizität + Schaltbarkeit
- quantitativ: Landau-Theorie der Ferroelektrizität

Ferroelektrische Festkörper

Ferromagnetismus **Ferroelektrizität**



$\mathbf{H} = 0, T < T_C$



$\mathbf{E} = 0, T < T_C$

spontane (remanente) Magnetisierung $\mathbf{J}_r$

spontane elektrische Polarisation $\mathbf{P}_s$

Table 1.1. Chemical formulas and Curie points of some ferroelectric crystals.

Name of substance	Chemical formula	Curie point
Barium titanate	$BaTiO_3$	120° C
Lithium niobate	$LiNbO_3$	1210° C
Antimony sulfoiodide	SbSI	20° C
Potassium dihydrogen phosphate (KDP)	KH_2PO_4	– 150° C
Ammonium fluoberyllate	$(NH_4)_2BeF_4$	– 98° C
Methylammonium aluminum alum (or sulphate) (MASD)	$CH_3NH_3Al(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	– 96° C
Colemanite	$Ca_2B_5O_{11} \cdot 5H_2O$	– 7° C
Strontium dicalcium propionate	$Ca_2Sr(CH_3CH_2COO)_6$	8.5° C
Rochelle salt (RS)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	– 18° C; 24° C
Triglycine sulphate (TGS)	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49° C
Trisarcosine calcium chloride	$(CH_3NHCH_2COOH)_3 \cdot CaCl_2$	– 146° C
Sodium nitrite	$NaNO_2$	164° C
Lead germanate	$Pb_5Ge_3O_{11}$	180° C

"Multiferoika"

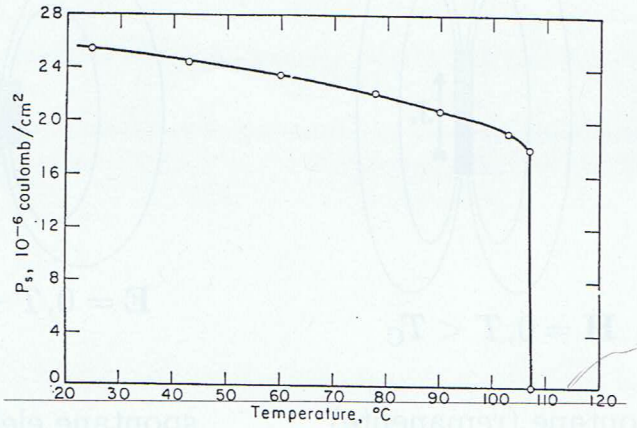
↳ Ferromagnetisch + Ferroelektrisch

↳ Magnetisierung schaltbar über E-Feld

↳ auch Ferroelektrika als Ferromagnetika

Eigenschaften der Ferroelektrika

- **Spontane elektrische Polarisation** P_s unterhalb einer kritischen Temperatur T_C **(Curie-Temperatur)**
  - **Ferroelektrischer Phasenübergang 1. Ordnung:**

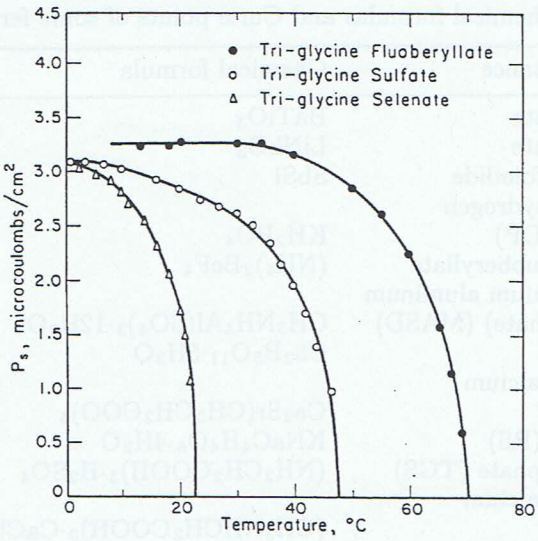


Temperaturverlauf der spontanen Polarisation P_s des Bariumtitanats $BaTiO_3$ [W. J. MERZ, *Phys. Rev.* **91**, 513 (1953)].

$P = \left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)$

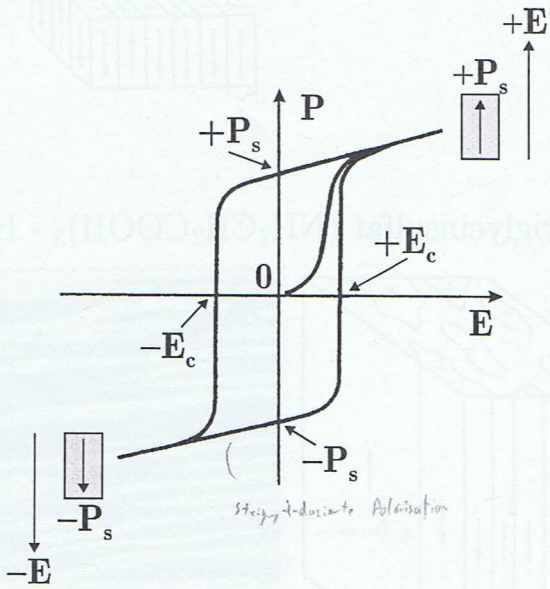
↳ Verschiebung

  - **Ferroelektrischer Phasenübergang 2. Ordnung:**



Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation P_s von Triglycin-sulfat, -selenat und -fluoberyllat [S. HOSHINO, T. MITSUI, F. JONA, AND R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **107**, 1255 (1957)].

- **Polarisationsumkehr** und **Hysterese** im elektrischen Feld:
  - Ferroelektrische **Hystereseschleife**:
    ($\mathbf{P}_s$: spontane Polarisation, $\mathbf{E}_c$: Koerzitivfeldstärke)



  - Beide Schaltzustände ($+\mathbf{P}_s, -\mathbf{P}_s$) sind **energetisch äquivalent**.
  - Temperaturabhängigkeit der Hysterese am ferroelektrischen Phasenübergang (T_C):

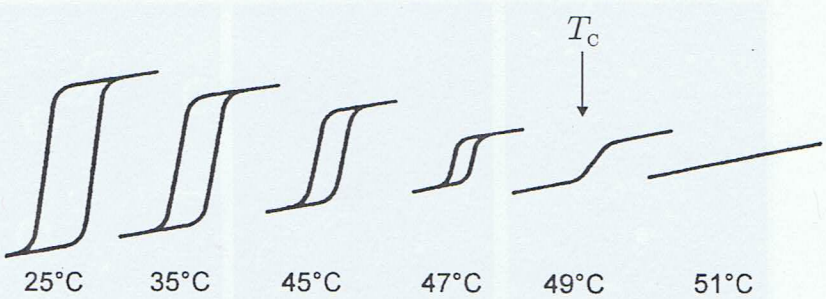
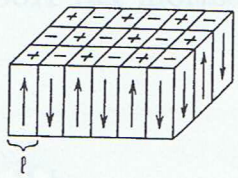
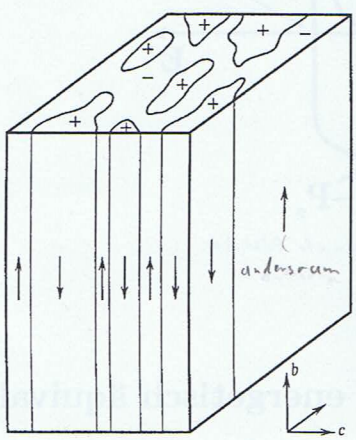


Fig. 1.28. Hysteresis dependence of the polarization of a TGS crystal on electric field in the polar phase at various temperatures at a frequency of 0.1 Hz.

- **Domänenstruktur** ferroelektrischer Kristalle:
  - Kristall zerfällt unterhalb T_C in Bereiche entgegengesetzter Polarisationsrichtungen (**Domänen**):



Beispiel: Triglycinsulfat $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, "TGS"



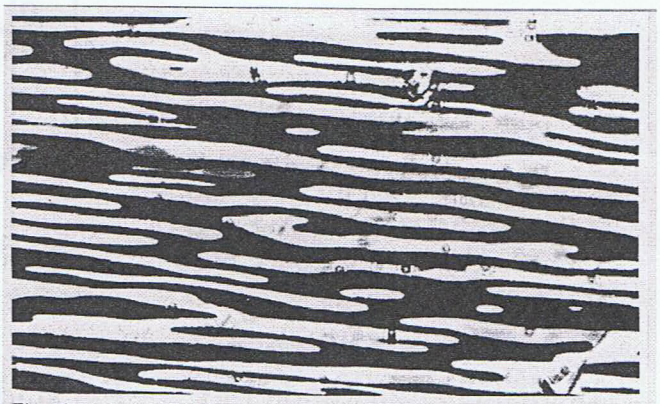
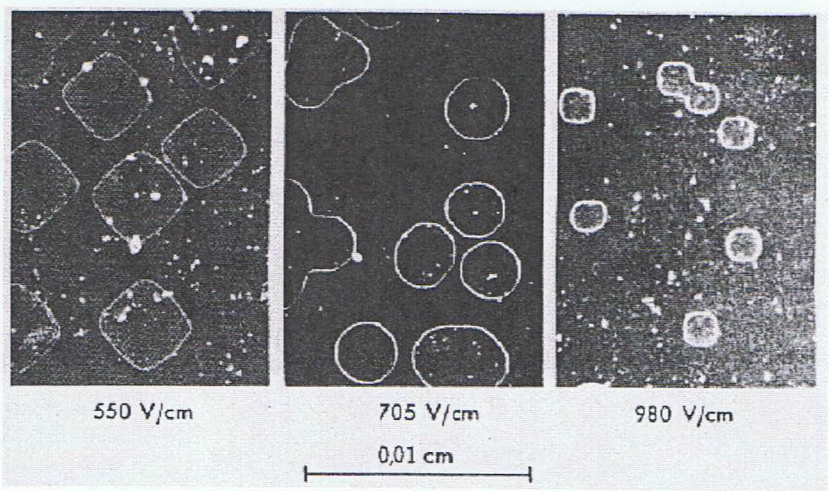


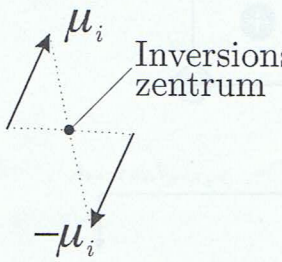
Fig. 10.15. A picture of the domain structure of the TGS crystal (the cross-section is perpendicular to the direction of P_s) [13].

  - **Domänenwandverschiebung** beim Schaltvorgang ($BaTiO_3$):



Struktur und Symmetrie

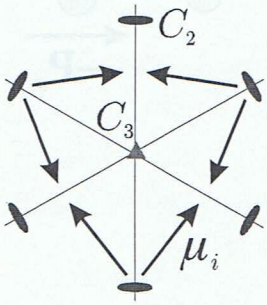
- Spontane Polarisation (Vektor!) ist in Kristallen mit zentrosymmetrischer Punktgruppe ausgeschlossen:



$$\mathbf{P}_s = \frac{1}{V}\sum_V \boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{0}$$

- Nicht alle azentrischen Raumgruppen sind auch polar. Beispiel: Punktgruppe D_3 bzw. *32* (z. B.: α-Quarz)

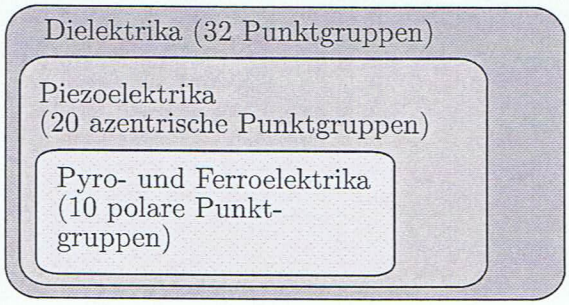
↳ Piezoelektrisch nicht Pyroelektrisch



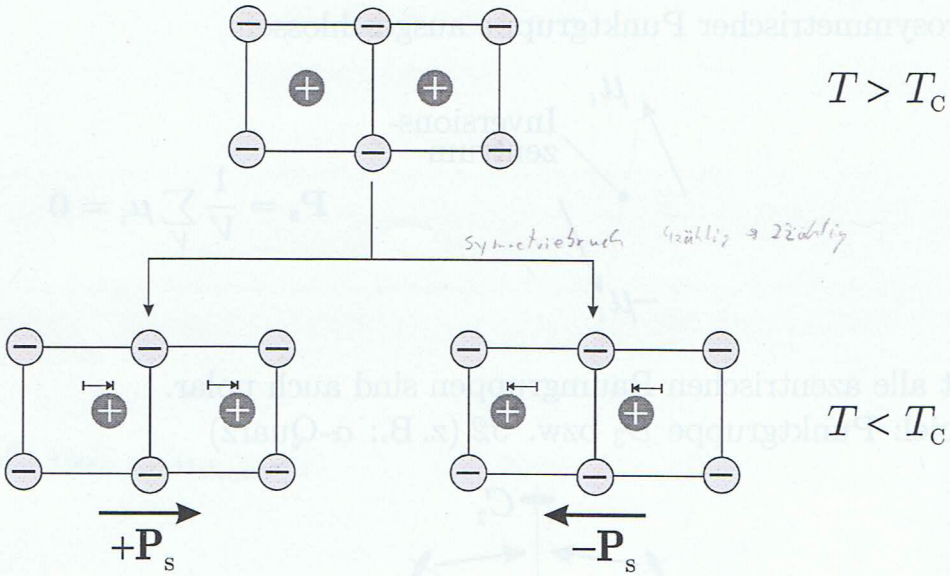
$$\mathbf{P}_s = \frac{1}{V}\sum_V \boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{0}$$

- Verbleibende Punktgruppen mit möglicher spontaner Polarisation: **10 polare Punktgruppen (Kristallklassen)**

Kristallsystem	polare Punktgruppe	
triklin	C_1 (*1*)	
monoklin	C_S (*m*)	C_2 (*2*)
orthorhombisch	C_{2v} (*mm2*)	
triklin	C_3 (*3*)	C_{3v} (*3m*)
tetragonal	C_4 (*4*)	C_{4v} (*4mm*)
hexagonal	C_6 (*6*)	C_{6v} (*6mm*)

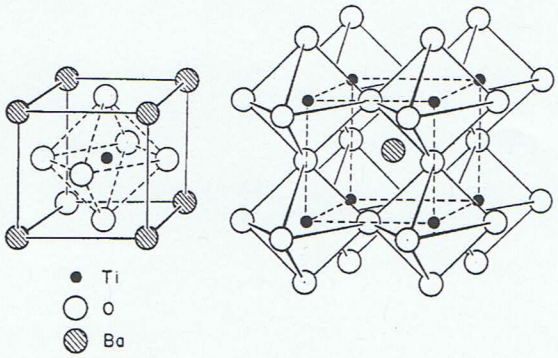


- Ferroelektrische Phasenumwandlung:
  Änderung der Kristallsymmetrie in eine polare Punktgruppe

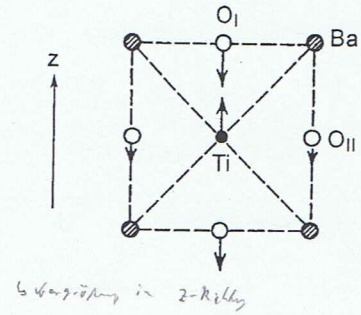


- Beispiel: **Bariumtitanat $BaTiO_3$**

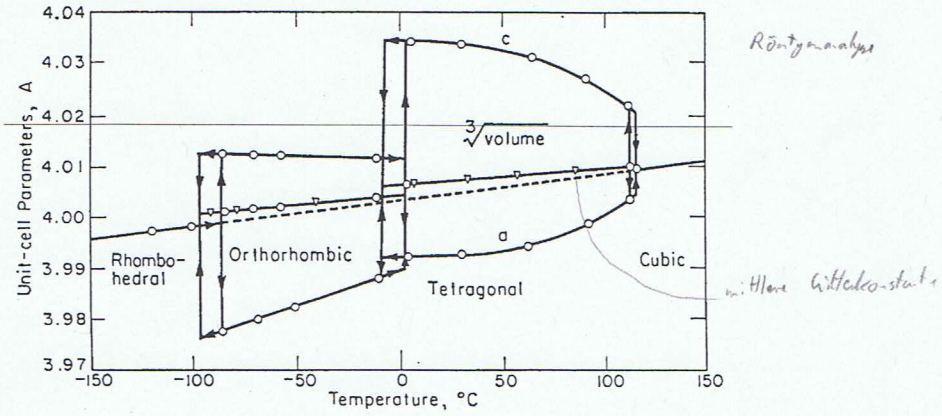
$$\underset{(3m)}{\text{rhomboedrisch}} \overset{-90\,^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons} \underset{(mm2)}{\text{orthorhombisch}} \overset{5\,^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons} \underset{(4mm)}{\text{tetragonal}} \overset{120\,^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons} \underset{(m3m)}{\text{kubisch}}$$

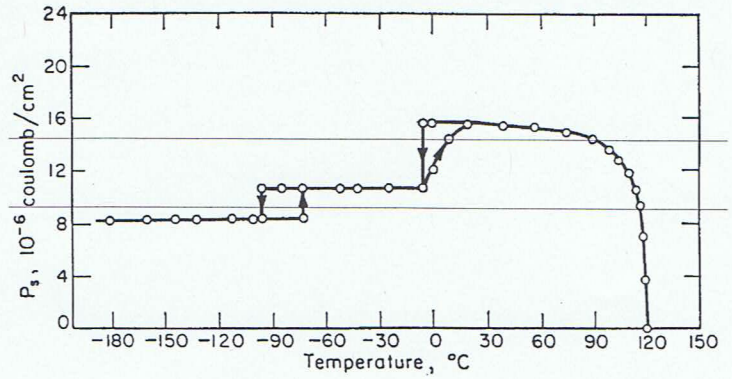


Perovskit-Struktur der kubischen Phase.



Ionenverschiebung am Übergang kubisch → tetragonal.





Landau-Theorie ferroelektrische Phasenumwandlungen

- **Ordnungsparameter:** in Hochtemperatur = ungeordnet muss er exakt 0 sein
  - charakteristisch für Phasenumwandlung
  - nicht eindeutig (→ geschickt wählen!)

Wähle P_s als Ordnungsparameter, M_s (aktuelle ρ − ρ fest) flüssig → gas, Dichte der Cooper-Paare

$P_s = 0$ paraelekt. Phase
$P_s \gtrless 0$ ferroelekt. Phase

} P_s „Maß" für die Dipolordnung

- **Landau-Entwicklung:**

Potenzreihenentwicklung einer thermodynamischen Potentials (hier: $\hat{G}$) nach dem Op um $T = T_c$

$P_s \uparrow = P_s \downarrow$ physikalisch äquivalent → $G(P_s \uparrow) = G(P_s \downarrow)$ → ungerade Reihenglieder weglassen

Bei $E = 0$ wegen $\hat{G}(+P_s) = \hat{G}(-P_s)$

↳ nur gerade Potenzen von P_s:

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \underbrace{\tfrac{1}{2}\alpha(T - T_c)P_s^2}_{\text{nur dieser Teil abhängig von } T} + \tfrac{1}{4} b P_s^4 + \tfrac{1}{6} c P_s^6 + \dots$$

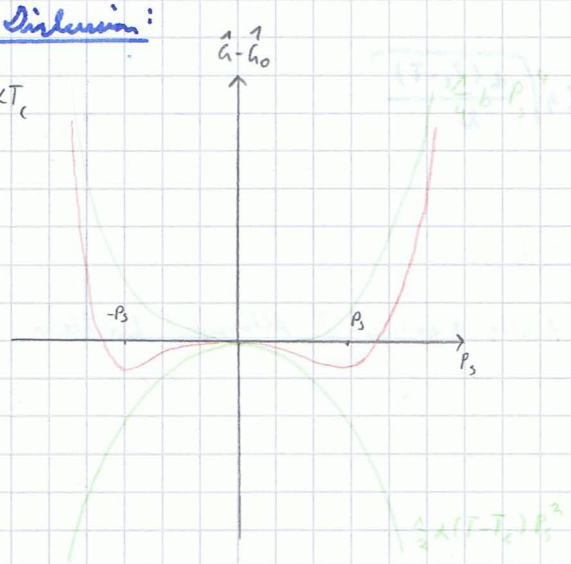
freie Enthalpie der paraelektrischen Phase

letzter Term sollte positiv sein, wegen Stabilität

α, b, c Entwicklungskoeffizienten ($\alpha > 0$, $c > 0$)

Diskussion:

$T < T_c$

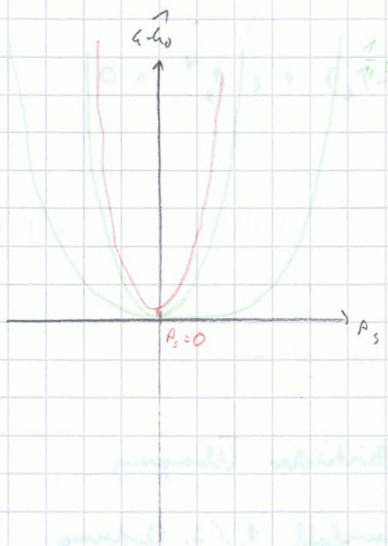


↳ 2 energetisch äquivalente Minima

↳ 2 Domänen mit $P_s \uparrow$ $P_s \downarrow$

↳ ferroelektrische Phase

$T > T_c$



↳ nur paraelektrische Phase, da nur ein Minimum bei $P_s = 0$

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \frac{1}{2}\alpha(T-T_c)P_s^2 + \frac{1}{4}b P_s^4 + \frac{1}{6}c P_s^6$$

GG-Wert von P_s aus Minimierung von $\hat{G}(P_s)$: $\left|\frac{\partial G}{\partial P_s}\right|_T = 0$

↳ $\alpha(T-T_c)P_s + b P_s^3 + c P_s^5 = 0 \qquad | : P_s \neq 0$

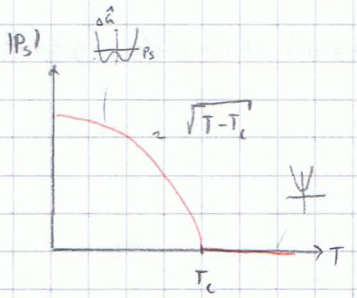
↳ triviale Lösung $\underline{P_s = 0 \text{ für } T > T_c}$

für $P_s \neq 0 \quad (T < T_c)$

$$\alpha(T-T_c) + b P_s^2 + c P^4 = 0$$

(i) $\underline{\alpha > 0,\ b > 0 \quad b \gg c \approx 0}$

$$\alpha(T-T_c) + b P_s^2 = 0 \quad \rightarrow \quad P_s = \pm\sqrt{\frac{\alpha(T_c-T)}{b}}$$



→ kritischer Exponent $= \frac{1}{2}$

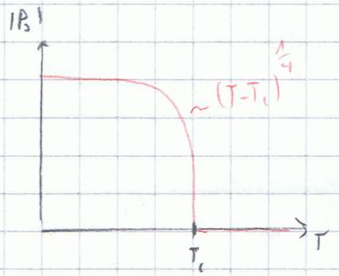
$\alpha, b, c = f(p)$

↳ Phasenumwandlung 1. Ordnung ist bei anderen Drücken 2. Ordnung

↳ ferroelektrische Phasenumwandlung 2. Ordnung $(b > 0)$

(ii) $\underline{\alpha > 0 \quad b = 0 \quad c > 0}$

$$\alpha(T-T_c) + c P_s^4 = 0 \quad \rightarrow \quad P_s = \pm\sqrt[4]{\frac{\alpha(T_c-T)}{b}}$$



→ kritischer Exponent $= \frac{1}{4}$

sehr steiler Anstieg + geringer T-Abhängigkeit bei kleinen T

↳ kritischer Übergang

Grenzfall 1./2. Ordnung

(iii) $\alpha > 0 \quad b < 0 \quad c > 0$

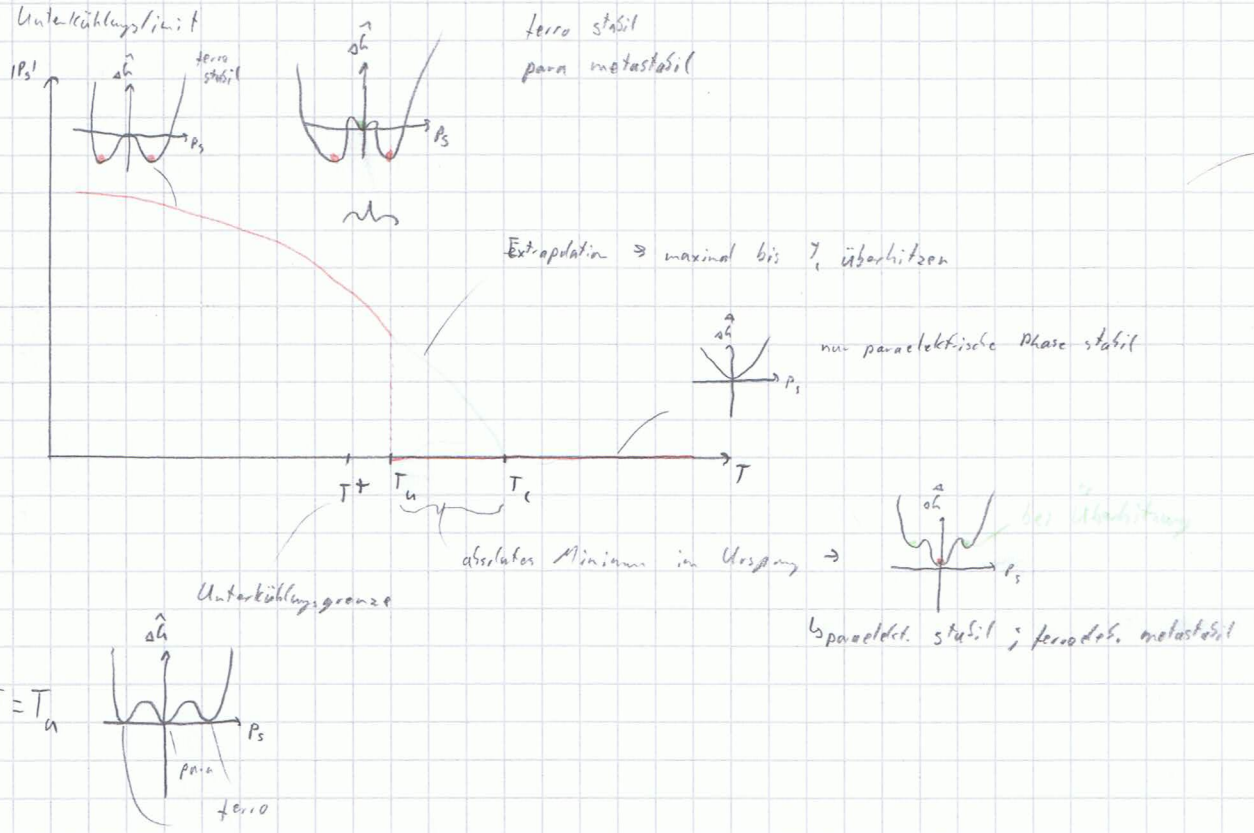
$$\alpha (T - T_c) + b P_s^2 + c P_s^4 = 0$$

$$\frac{\alpha (T - T_c)}{c} + \frac{b}{c} P_s^2 + P_s^4 = 0$$

$$P_s = \pm \sqrt{-\frac{b}{2c} + \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} + \frac{\alpha (T_c - T)}{c}}}$$

$$T_u = T_c - \frac{3b^2}{16 \alpha c}$$

$$T^* = T_c - \frac{b^2}{4 \alpha c}$$



↳ alle 3 Zustände gleiche Energie → stabile Koexistenz der beiden Phasen → 1. Ordnung

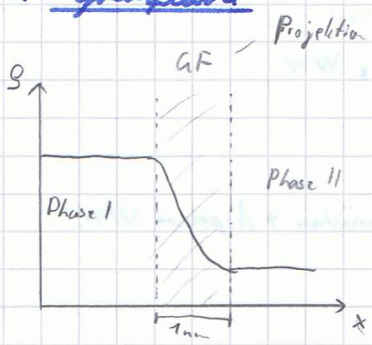
Anmerkungen:

(i) Vorzeichen des Landau-Koeffizienten b bestimmt (bei $\alpha > 0$, $c > 0$) Natur der Phasenumwandlung

(ii) weitere thermodynamische Eigenschaften wie $c_p(T)$, $\chi(T)$, usw. zugänglich (da $G(T)$ bekannt)

(iii) allgemein anwendbar (z.B. Supraleiter, Ferromagnetika, Flüssigkeitskristalle), natürlich qualitativ Ergebnis quantitativ in Nähe von T_c falsch, da 2. Ableitung divergiert zeigt ⇒ Ableitung existiert nicht → Problem bei Taylor

4. Grenzfläche



Grenzfläche: Übergangsbereich zwischen 2 Phasen (s-l, l-l, s-s, ...)

Oberfläche: (streng genommen fest (flüssig) → Vakuum) aber oft auch s-g; l-g

Grenzfläche zwischen einer kondensierten Phase (s, l) und einem Gas / Vakuum

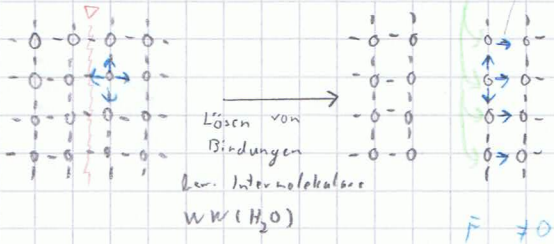
charakteristische Unterschiede in den Eigenschaften Grenzfläche ↔ Volumen

große technische Bedeutung (Benetzung, Klebe, Katalyse, Kolloide, Nanowissenschaft, "Lotus", ...)

↳ Surface Science als eigenständiges Fachgebiet

4.1 Oberflächenspannung

freie Bindungsstellen (↗ größere Reaktivität ↗ Katalyse)
Oberflächenspann., da 2te Kohäsionshalbraum fehlt



$\vec{F}_{res} \neq 0$ ins Innere der Phase

↳ Oberflächenspannung

⇒ spezifische Oberflächenarbeit bzw. Oberflächenspannung:

$$\sigma = \frac{\Delta W_E}{\Delta A}$$

γ

Dimension: $\frac{J}{m^2}$ spezifische Oberflächenarbeit — Skalar

$\frac{N}{m}$ Oberflächenspannung — Vektor

- spezifische Oberflächenarbeit und Oberflächenspannung betragsmäßig gleich, aber "Spannung" gerichtet
- in Festkörpern anisotrop $\sigma_{110} \neq \sigma_{100} \neq \ldots$

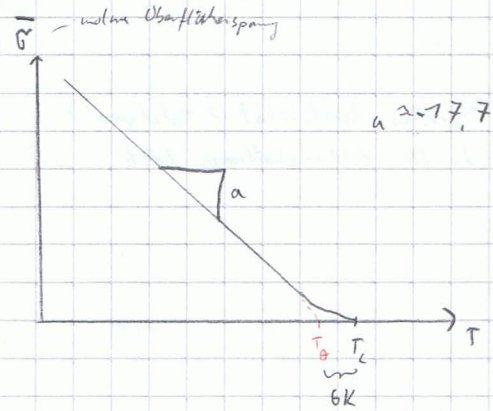
Bsp.:	T/K	σ $\frac{mJ}{m^2}$	
Ar (l)	90	11,9	nur Dispersions WW (von der Waals)
n-Heptan (l)	293	20,1	" "
H_2O (l)	293	72,8	zusätzlich H-Brücken + dipolare WW.
NaCl (l)	1073	114	ionische WW
Hg (l)	293	486	metallische WW
Diamant (s) (111)	298	11400	kovalente WW

↳ σ steigt mit Stärke intermolekularer WW / Bindungen

↳ FK sehr hohes σ !

Oberflächenspannung im Flüssigkeit am kritischen Punkt = 0 da Phasen unterscheidbar (l-g-Gleichw.)

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung



$a \approx -17{,}7 \frac{J}{K\,mol}$ für nichtassoziierte Flüssigkeiten (keine H-Brücken)

Oberflächenspannung von Flüssigkeiten verschwindet am kritischen Punkt T_c

(Unterscheidbarkeit → kein Phasengrenze)

empirischer Zusammenhang: Eötvössche Regel

$$\bar{\sigma} = a \cdot [\underbrace{(T_c - 6K)}_{T_\theta} - T]$$

↑ molare Oberflächenenergie

$$\bar{\sigma} = \sigma \cdot \overbrace{\bar{V}^{\frac{2}{3}} \cdot N_A^{\frac{1}{3}}}^{\text{Platzbedarf von } N_A \text{ Teilchen}} \qquad \left[\frac{J}{mol}\right]$$

σ: $\frac{J}{m^2}$ (in m^2), $\bar{V}^{\frac{2}{3}}$: $\frac{m^2}{mol^{\frac{2}{3}}}$, $N_A^{\frac{1}{3}}$: $\frac{1}{mol^{\frac{1}{3}}}$

1 würfelförmiges Teilchen

Kantenlänge $\sqrt[3]{\frac{\bar{V}}{N_A}}$

$V = \frac{\bar{V}}{N_A}$ ↳ Flächenbedarf: $\left(\frac{\bar{V}}{N_A}\right)^{\frac{2}{3}} = \bar{V}^{\frac{2}{3}} \cdot N_A^{-\frac{2}{3}}$

↳ Flächenbedarf für N_A-Teilchen: $N_A \cdot \bar{V}^{\frac{2}{3}} \cdot N_A^{-\frac{2}{3}} = \bar{V}^{\frac{2}{3}} N_A^{\frac{1}{3}}$

Universelles Verhalten: ↗ Theorem der übereinstimmenden Zustände

$\bar{\sigma} \approx a(T_c - T) \quad | : T_c$

$\frac{\bar{\sigma}}{T_c} = a\left(1 - \underbrace{\frac{T}{T_c}}_{T_r}\right)$

T_r = reduzierte T (dimensionslos)

↳ $\underline{\underline{\frac{\bar{\sigma}}{T_c} = a(1 - T_r)}}$

nicht für Festkörper, da aufgrund von Symmetrie des Festkörpers kein kritischer Punkt im fest-gas-Übergang

Thermodynamische Behandlung

$\Delta W_\sigma = \underset{\frac{J}{m^2}}{\overset{\text{intensiv}}{\sigma}} \cdot \underset{m^2}{\overset{\text{extensiv}}{\Delta A}} \quad [J]$

bei reversibler und infinitesimaler Änderung der Oberfläche dA:

$\delta W_\sigma = \sigma \cdot dA$ isotroper Fall → sonst Tensoren

Arbeitskoordinate

Arbeitskoeffizient

zusätzliche Arbeitsterm in den Fundamentalgleichungen

$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA$

$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA$

$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA$

$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA$

da A als unabhängige Variable gewählt ist, keine Legendre-Transformation des σA-Terms

↳ $\sigma = \left(\frac{dU}{dA}\right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n} = \underline{\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i}$

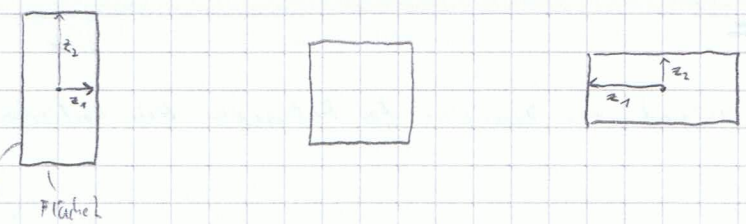
Folgen der Oberflächenspannung

a) Minimierung der Oberflächenenergie

- Flüssigkeiten: kugelförmige Tropfen (↗ Minimaloberfläche)
- Festkörper: J. W. Gibbs:

$$\sum_{\text{Kristallflächen } i} \sigma_i \cdot A_{i\,hkl} = \text{minimal}$$

$\sigma_1 < \sigma_2$ $\qquad$ $\sigma_1 = \sigma_2$ $\qquad$ $\sigma_1 > \sigma_2$



$z_1 < z_2$ $\qquad$ $z_1 > z_2$

Wulff'sches Gesetz: $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{z_1}{z_2} \rightarrow \frac{\sigma_1}{z_1} = \frac{\sigma_2}{z_2} = \frac{\sigma_3}{z_3} = \dots$

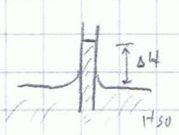
Flächen mit kleinem σ werden am stärksten ausgebildet (kleine Kristallite ↗ Defekte

nur für kleine Einkristalle im GGW mit ihrem Dampf

b) Kapillardruck, erhöhter Dampfdruck kleiner Tropfen

$p_i > p_a$

c) Kapillarität, Benetzung



Kapillaraszension (bei Hg Kapillardepression)

↳ 3 Grenzflächenspannungen

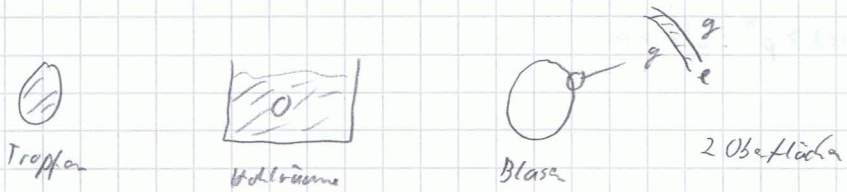
benetzend $\qquad$ unbenetzend

d) Oberflächenaktivität, Spreitungsphänomene, LB-Filme, SAMs

Monolagen

e) Adsorptionsphänomene

5.2 Gekrümmte Grenzflächen



eben: konvex konkav

↳ stets Kraft ins Innere einer kugelförmig gekrümmten Oberfläche

i) Kapillardruck

Tropfen:

$p_i > p_a$

$\Delta p = p_\sigma = p_i - p_a$ Kapillardruck

Betrachte Vergrößerung des Kugelradius um dr. ($r \to r + dr$)

↳ Änderung des Volumens: $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ $dV = 4\pi r^2 dr$ $\left(\frac{dV}{dr} = 4\pi r^2 \right)$

↳ der Oberfläche: $O = 4\pi r^2$ $dO = 8\pi r dr$

treibende Volumenarbeit = aufzuwendende Oberflächenarbeit

$$(p_i - p_a)\, dV = \sigma\, dA$$

$$p_\sigma\, 4\pi r^2 dr = 8\pi r\, dr\, \sigma \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{p_\sigma}} = p_i - p_a = \underline{\underline{\frac{2\sigma}{r}}}$$

Young-Laplace-Gleichung

BRUNNEN

Bsp.: H_2O 293 K $\sigma = 0{,}0781\ \frac{N}{m}$

$r = 1\,nm$ $p_\sigma = 145\ \frac{N}{m^2} = 0{,}00145\ bar$

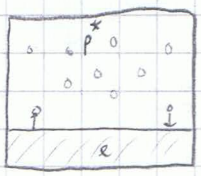
$r = 1\,\mu m$ $p_\sigma = 145.000\ \frac{N}{m^2} = 1{,}45\ bar$ → sehr großer Innendruck (größerer Anteil von p_σ als Atmosphärendruck)

$r = 10\,nm$ $p_\sigma =$ $= 145\ bar$

in Seifenblase: $p_\sigma = 2 \cdot \frac{2\sigma}{r}$

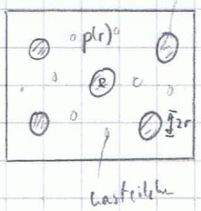
da 2 Oberflächen mit fast gleichem Radius

b) Dampfdruck kleiner Tropfen



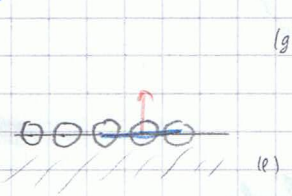
p^* ... Gleichgewichtsdampfdruck über einer ebenen Oberfläche

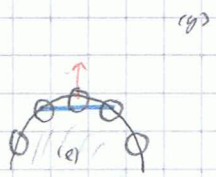
$T = const$



$p(r) > p^* = p(r \to \infty)$

qualitative Erklärung:

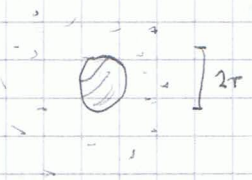




Teilchen sehr leicht in Gasraum verschoben → weniger Energie nötig zur Ablösung → höherer Dampfdruck bei gleicher T (thermische Energie)

quantitative Behandlung

$T = const.$



im Innern des Tropfens:	im Gasraum:
Druck p''	Druck p'
chem. Potential $\mu''(p'', T)$	chem. Potential $\mu'(p', T)$

Young-Laplace: $p'' = p' + \frac{2\sigma}{r}$

thermodyn. Gleichgw.: $d\mu'(p', T) = d\mu''(p'', T)$

$$-\bar{s}'\,dT + \bar{v}'\,dp' = -\bar{s}''\,dT + \bar{v}'\,dp''$$

$dT = 0$:

$$\underbrace{\bar{v}'\,dp' = \bar{v}''\,dp''}$$

Zusammenhang aus Young-Laplace $p'' = p' + \frac{2\sigma}{r}$

$$\hookrightarrow dp'' = dp' + 2\sigma\, d\left(\frac{1}{r}\right)$$

$$\bar{v}'\,dp' = \bar{v}''\left[dp' + 2\sigma\, d\left(\frac{1}{r}\right)\right]$$

$$\frac{\bar{v}' - \bar{v}''}{\bar{v}''}\,dp' = 2\sigma\, d\left(\frac{1}{r}\right)$$

Näherung: $\underset{(g)}{\bar{v}'} \gg \underset{(l)}{\bar{v}''}$ (weit entfernt vom kritischen Punkt)

$\hookrightarrow \bar{v}' - \bar{v}'' \approx \bar{v}'$ und Gasphase ideal: $\bar{v}' = \frac{RT}{p'}$

$$\hookrightarrow \frac{RT}{\bar{v}''} \cdot \frac{dp'}{p'} = 2\sigma\, d\left(\frac{1}{r}\right)$$

Integration: von ebener Grenzfläche $r \to \infty$ mit $p' = p^*$

zu gekrümmter Grenzfläche r $\quad p' = p(r)$

$$\hookrightarrow \frac{RT}{\bar{v}''} \int_{p^*}^{p(r)} \frac{dp'}{p'} = 2\sigma \int_0^{\frac{1}{r}} d\left(\frac{1}{r}\right)$$

$$\hookrightarrow \frac{RT}{\bar{v}''} \ln \frac{p(r)}{p^*} = \frac{2\sigma}{r}$$

$$\hookrightarrow \ln \frac{p(r)}{p^*} = \frac{2\sigma \bar{v}''}{RT\, r} \rightarrow p(r) = p^* \exp\left(\frac{2\sigma \bar{v}''}{RT\, r}\right)$$

mit $\bar{v}'' = \frac{V}{n} = \frac{m}{\rho} \cdot \frac{M}{m} = \frac{M}{\rho}$

$$\hookrightarrow \underline{\underline{p(r) = p^* \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho RT}\,\frac{1}{r}\right)}_{>1}}}$$ Kelvin-Gleichung

$\hookrightarrow p(r) > p^*$ konvex

$p < p^*$ konkav

$r < 0$

Bsp. Wasser 25°C $\sigma = 72\ mN/m^2$ $\bar{V}'' = 18\ cm^3/mol$

r	Kapillardruck p_σ (bar)	$\frac{p(r)}{p^*}$
∞	0	1
1 µm	1,44	1,001
100 nm	14,4	1,011
10 nm	144	1,110
1 nm	1440	2,845

↳ Stabilität von Nebel bei hohen Luftdruck

Keimbildung: kleine Tröpfchen "verdampft" → Unterkühlung

übersättigter Dampf
↳ kleine Tröpfchen
↳ hohe Dampfdruck
↳ verdampft sofort
↳ gestörte Keimbildung

analog für Siedeverzug
↳ kleiner Hohlraum mit erhöhtem Dampfdruck → Kollabieren
↳ Siedeverzug

Teilchenvergröberung Ostwald-Reifung

↳ Minimierung der Oberflächenenergie

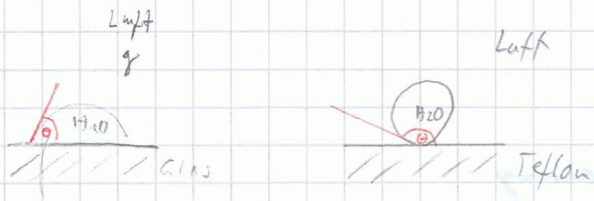
↳ große Teilchen wachsen auf Kosten kleiner Teilchen

↳ analog polykristalline FK

4.3 Benetzung und Kapillarität

Grenzflächengleichgewichte unter Beteiligung von 3 Phasen:
nicht Aggregatzustand!

a) Benetzung fester Oberflächen



Kontaktwinkel / Randwinkel

↳ benetzend $0 \leq \theta \leq 90°$ entnetzend $90° < \theta \leq 180°$

↑

vollständige Benetzung → spreitende Flüssigkeit

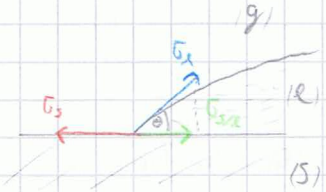
Spreitung:

Diskussion: Balance dreier Grenzflächenspannungen

σ_l: minimiert die Oberfläche l/g

σ_s: minimiert die Oberfläche s/g

$\sigma_{s/l}$: " " Grenzfläche s/l



↳ Spannungsgleichgewicht: $\sigma_s = \sigma_{s/l} + \sigma_l \cdot \cos\theta$ Youngsche Gleichung

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{s/l}}{\sigma_l} = \frac{\sigma_B}{\sigma_l}$$ ← Benetzungsspannung

da $\sigma_l > 0$ $\sigma_s > \sigma_{s/l}$ → $\cos\theta > 0$ → $0° < \theta < 90°$ ⇒ Benetzung

↳ $\sigma_B > 0$

$\sigma_{s/l} > \sigma_s$ → $\cos\theta < 0$ → $90° < \theta < 180°$ ⇒ Entnetzung

↳ $\sigma_B < 0$

BRUNNEN

Problem: Schwerkraft → in spreitender Flüssigkeit → Auftrieb

- Benetzungsspannung aus Randwinkelmessung experimentell zugänglich

$$\sigma_B = \sigma_s - \sigma_{s/l} = \underbrace{\sigma_l}_{\text{aus Kapillarität}} \cdot \underbrace{\cos\theta}_{\text{aus Randwinkelmessung}}$$

$$\sigma_{s/l} = f(\sigma_s, \sigma_l)$$

bekannt

2

↳ Berechnung von σ_l / $\sigma_{s/l}$ bekannt

- <u>Problem</u>: Bestimmung der Fl.-Oberflächenspannung

zusätzliche Annahmen wie $\sigma_{s/l} = f(\sigma_s, \sigma_l)$ notwendig; denn σ_s aus σ_l und $\cos\theta$ zugänglich

- <u>Adhäsionsarbeit</u>

Betrachte Einheitsfläche vor / nach Benetzung:

2 Oberflächen s/g ; l/g

1 Grenzfläche s/l

$$\Delta W_{s/l} = \underbrace{\sigma_s + \sigma_l}_{\text{vor}} - \underbrace{\sigma_{sl}}_{\text{nach}} = \sigma_l + \underbrace{\sigma_s - \sigma_{sl}}_{\sigma_B = \sigma_l \cos\theta}$$

Benetzung

↳ $\Delta W_{s/l} = \sigma_l (1 + \cos\theta)$

Arbeit um beide Phasen zu trennen

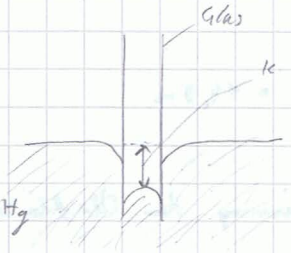
↳ $\theta = 180°$ → $\Delta W = 0$ → bei vollständiger Entnetzung kein energetischer WW

↳ keinerlei Haftung

b) Kapillarität

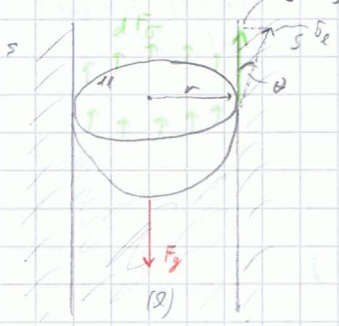
Auf-/Absteigen von Flüssigkeiten in dünnen Kapillaren:

benetzende Flüssigkeit: | nichtbenetzende Flüssigkeit:



Kapillaraszension | Kapillardepression

$\sigma_s - \sigma_{s/l} = \sigma_l \cdot \cos\theta$



F_σ aus Randspannung:

$$F_\sigma = \oint dF_\sigma = \oint \sigma_l \cdot \cos\theta \, dl$$

$$= \sigma_l \cos\theta \oint dl = 2\pi r \, \sigma_l \cos\theta$$

Schwerkraft der Flüssigkeitssäule $F_g = m \cdot g = \rho V g = \rho g \pi r^2 h$ ($V = \pi r^2 h$)

Gleichgewicht: $F_g = F_\sigma$

$$\rho g \pi r^2 h = 2\pi r \, \sigma_l \cos\theta$$

$$\underline{\underline{h = \frac{2\sigma_l \cos\theta}{\rho g} \cdot \frac{1}{r}}}$$ im Vakuum

Näherung: - in Luft: $\rho = \rho - \rho_0$ (Dichte Luft) Auftrieb

- Flüssigkeit am Rand des Meniskus

genauere Rechnung:

Korrektur Auftrieb: $\rho \to \rho - \rho_0$ (Luft)

Gewicht Meniskuskappe:

$$\underline{\underline{h = \frac{2\sigma_l \cos\theta}{(\rho - \rho_0) g r} - \frac{r}{3}}}$$

BRUNNEN

Bsp.: Wasser, vollständig benetzend, $\cos\theta \to 1$, $\sigma = 73\ \frac{mN}{m}$ (25°C), $\rho = 1\ \frac{g}{cm^3}$

	h / mm
r = 1 mm	14,9
100 µm	149
10 µm	1490
1 µm	14900 = 14,9 m

↳ genauste Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten (~ 0,2 ‰) mit Kapillarkräften

$$\sigma_L = \frac{\rho g r}{2\cos\theta} h \qquad \sigma_L = \frac{(\rho-\rho_0) g r}{2\cos\theta}\left(h + \frac{r}{3}\right)$$

r über Eintauchen in bekannte Flüssigkeit bestimmbar

4.4 Grenzflächenschwingungen in Mischungen

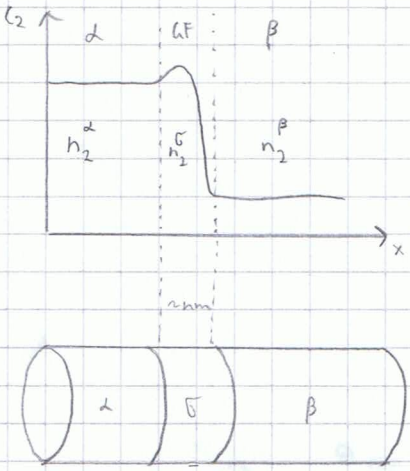
Betrachte z.B. wässrige Lösung (eines Salzes, einer organischen Säure)

Komponente 1 : LM

Komponente 2 : gelöster Stoff

⇒ An- bzw. Abreicherung des gelösten Stoffes im Bereich der GF

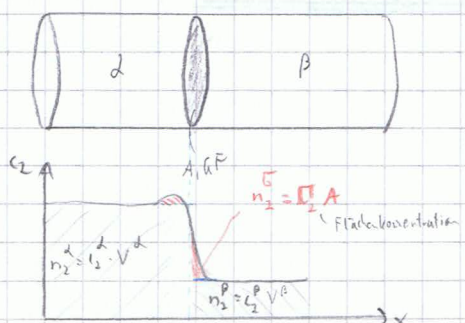
J.W. Gibbs: Grenzfläche als "Phase" aber 2D



$$n_{ges} = n_2^\alpha + n_2^\beta + n_2^\sigma$$

↖ Berechnung, da schwer messbar

Modell



↳ Grenzflächenkonzentration

Gamma

$$\Gamma_2 = \frac{n_2^\sigma}{A} \quad \text{mit} \quad n_2^\sigma = n_{ges} - n_2^\alpha - n_2^\beta$$

Exzessgröße (kann positiv oder negativ sein)

↳ Abweichung vom ideale ($n_2^\sigma = 0$)

↳ $$\Gamma_2 = \frac{n_{ges} - (n_2^\alpha + n_2^\beta)}{A}$$

Γ_2 ist

- im Exzessgröße: $\Gamma_2 \gtrless 0$ möglich

$\Gamma_2 > 0 \quad n_{ges} > (n_2^\alpha + n_2^\beta)$ Anreicherung
$\Gamma_2 < 0 \quad n_{ges} < (n_2^\alpha + n_2^\beta)$ Abreicherung
} an der Grenzfläche

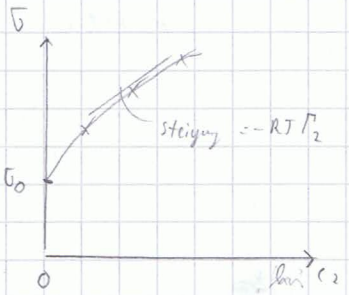
- nicht direkt meßbar
- zugänglich aus Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung

↳ <u>Gibbs'sche Adsorptionsisotherme</u>

Aktivität: dimensionslos
thermodynamisch aktive Konzentration

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma_{\alpha,\beta}}{\partial \ln a_2}\right)_{p,T} \approx -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma_{\alpha,\beta}}{\partial \ln \frac{c_2}{c^\ominus}}\right)_{p,T}$$

Standardkonzentration



<u>Herleitung:</u>

da G extensive Größe

Fundamentalgleichung für $G^\sigma(p, T, n_i, A)$

$$dG^\sigma = V\,dp - S\,dT + \sum_i \mu_i\,dn_i + \sigma\,dA$$

↳ $p, T = \text{const}$

G ist homogene Funktion 1. Grades

$$dG^\sigma = \sum_i \mu_i\,dn_i + \sigma\,dA \qquad (1)$$

(also exzensiv in n_i und A)

da G^σ "homogene Funktion 1. Grades" (extensiv) in n und A:

2. Grades: $f(\lambda n) = \lambda^2 f(n)$

$$G^\sigma(\lambda n_i) = \lambda \cdot G^\sigma(n_i)$$

z.B. 3

$$\hookrightarrow \quad \left.\begin{aligned} G^\sigma(\lambda n_i) &= \lambda\, \sigma^\sigma(n_i) \\ G^\sigma(\lambda' A) &= \lambda'\, \sigma^\sigma(A) \end{aligned}\right\} \lambda, \lambda' > 0$$

folgt für die Integration von (1). Satz von Euler:

$$G^\sigma = \sum \mu_i n_i + \sigma A$$

Differenzieren liefert:

$$dG^\sigma = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i + \sigma dA + A d\sigma \qquad (2)$$

Vergleich mit Gleichung (1) liefert: $\sum_i n_i d\mu_i + A d\sigma = 0 \qquad p, T = \text{const}$

vgl. Gibbs-Duhem: $\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad p, T = \text{const}$

Betrachte System aus 2 Komponenten: (1..LM)

$$n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2 + A d\sigma = 0 \qquad | : A$$

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma = 0$$

Grenzfläche wird so gelegt, dass $\Gamma_1 = 0$

Wähle die Lage der 2D-GF so, dass $\Gamma_1 = 0$

$\mu = \mu_0 + RT \ln a_i$

$$\Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma = 0$$

mit $\mu_2 = \mu_2^\ast(p, T) + RT \ln a_2$

$$\hookrightarrow \quad d\mu_2 = \underbrace{d\mu_2^\ast(p, T)}_{=0 \text{ da } p, T = \text{const}} + RT\, d\ln a_2$$

$$\hookrightarrow \quad \Gamma_2 RT\, d\ln a_2 \Big|_{p,T} + d\sigma \Big|_{p,T} = 0$$

$$\hookrightarrow \quad \underline{\underline{\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2}\right)_{p,T}}}$$

Gibbs'sche Adsorptionsisotherme

keine Näherungen verwendet!

Bei verdünnten Lösungen: $a_2 \approx \frac{c_2}{c^\ast}, \quad 1\,\frac{mol}{l}$

$$\hookrightarrow \quad \underline{\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \frac{c_2}{c^\ast}}\right)_{p,T}}$$

Fallunterscheidungen:

i) σ steigt mit steigender Konz. c_2 der Gelösten

↳ $\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \frac{c_2}{c^\ominus}} > 0 \rightarrow \Gamma_2 < 0$

↳ Grenzfläche verarmt an gelöster Substanz

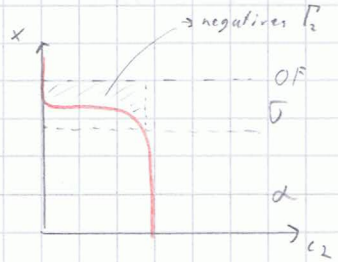
↳ "grenzflächeninaktive" oder "kapillarinaktive" Substanzen

Bsp.: Salze (Ionen), niedermolekulare Zucker, Glycole

starke H-Brücken
↳ starke WW mit H_2O
↳ energetisch günstiger im Volumen

im halbe Solvathülle an GF
↳ energetisch ungünstig

Ion an OF hat nur halbe Solvathülle



ii) σ fällt mit steigender Konz. c_2 der Gelösten

↳ $\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \frac{c_2}{c^\ominus}} < 0 \rightarrow \Gamma_2 > 0$

↳ Grenzfläche mit gelöster Substanz angereichert

↳ grenzflächenaktive oder kapillaraktive Substanzen

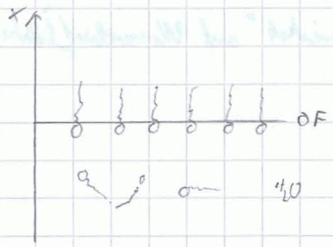
surface active agent

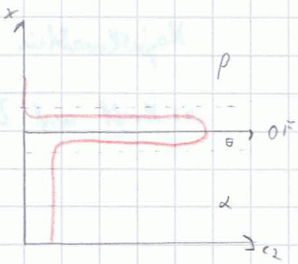
Bsp.: langkettige Alkohole, Carbonsäuren, "Tenside" (= surfactant)

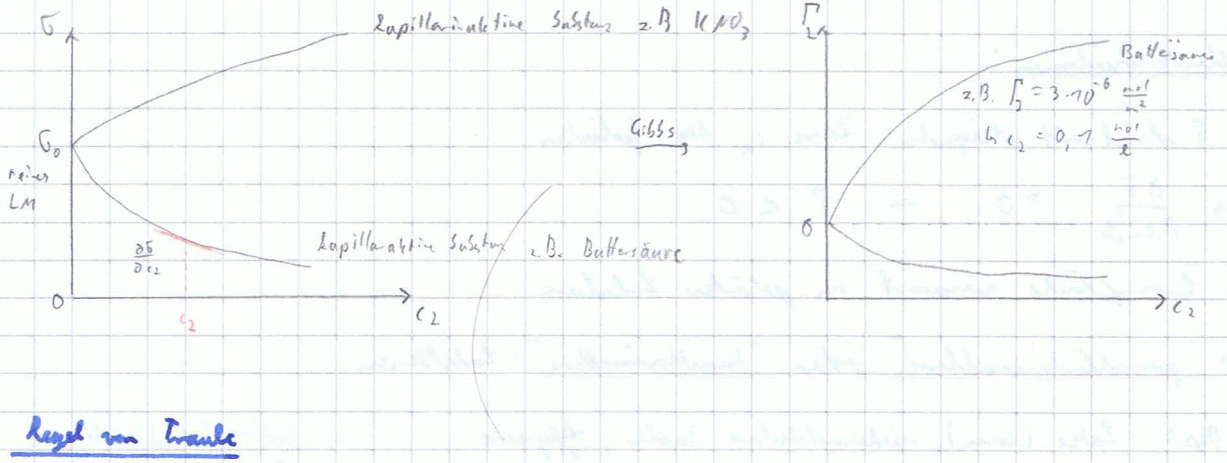
↳ amphiphile Aufbau

hydrophob (Alkylkette)

hydrophil ($-COOH$, $-OH$, $-COO^\ominus$, $-NH_3^\oplus$, ...)







Regel von Traube

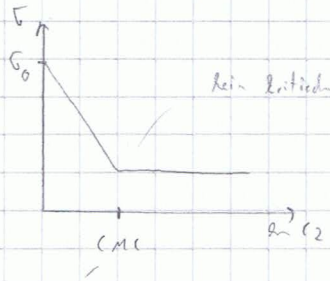
Kapillaraktivität organischer Moleküle einer homologen Reihe (z.B. $H_3C(CH_2)_nCOOH$) steigt kontinuierlich mit Kettenlänge n.

Fettsäuren ab n=10: praktisch wasserunlöslich, werden nur noch an OF angereichert

↳ Oberflächenfilme

→ Micellbildung, wenn mehr n_2 vorhanden, als an Oberfläche unterbringbar

↳ schaffen von inneren Oberflächen

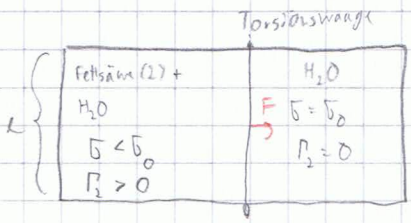


critical micell concentration

Spreitungsdruck von Oberflächenfilmen

F proportional zu l

1. Langmuir, Filmwaage

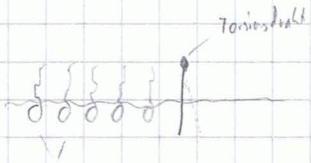


→ kleines σ → kleine Oberflächenenergie

→ Triebkraft Oberflächenenergie zu minimieren

Kapillaraktive Substanz „spreitet" auf Wasseroberfläche

⇒ Kraft auf Torsionswaage



Abstoßung durch z.B. geladene Kopfgruppe

$$F = (\sigma_0 - \sigma) \cdot l$$

auch osmotischer Druck → Anpassen

$$\hookrightarrow \quad \pi = \sigma_0 - \sigma = \frac{F}{l}$$

Spreitungsdruck

Annahme / Näherung:

σ nimmt linear mit der Konzentration c_2 der kapillaraktiven Substanz ab

$$\sigma = \sigma_0 - b \cdot c_2$$

$$\hookrightarrow \pi = \sigma_0 - \sigma = b c_2 \qquad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2}\right)_{p,T} = -b$$

$$\pi = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2}\right)_{p,T} \cdot c_2 = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_{p,T}$$

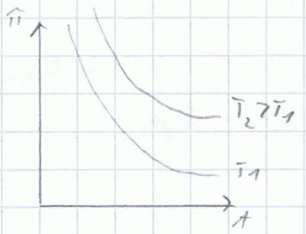
Gibbs-Isotherme: $\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_{p,T} = \frac{\pi}{RT}$

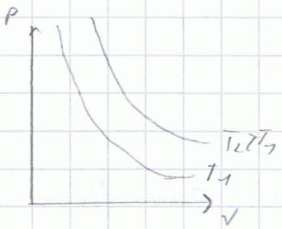
mit $\Gamma_2 = \frac{n_2^\sigma}{A}$

$$\hookrightarrow \frac{n_2^\sigma}{A} = \frac{\pi}{RT} \rightarrow \underline{\underline{\pi A = n_2^\sigma RT}}$$

2D-ideales-Gas

$\hookrightarrow$ πA-Isotherme (analog pV-Isotherme)



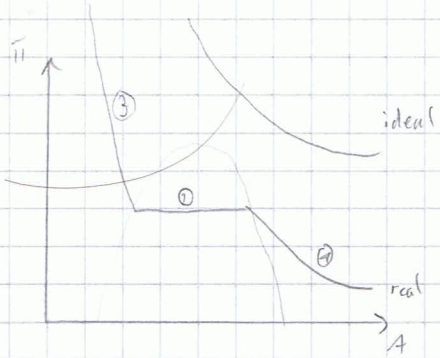


Boyle-Mariotte

Platzbedarf der Teilchen viel größer als Gesamtoberfläche

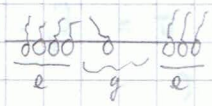
Problem: ionische Kopfgruppen → starke WW → ideales Gas ↯

Reales Verhalten (↗ Van der Waals)

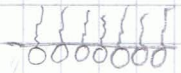


① gasförmige Filme

② Zweiphasengebiet

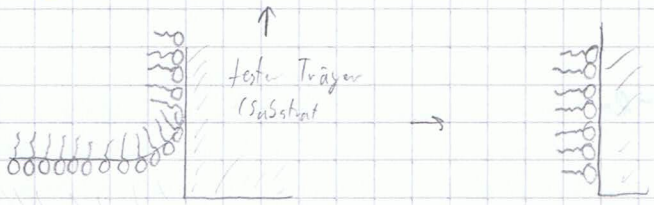


③ kondensierter Film (fl. oder feste Phase)



je nach Beweglichkeit 1 bzw. 2D-Fernordnung

Anwendung: Langmuir-Blodgett-Schichten (LB-Filme)



auch mehrmals möglich

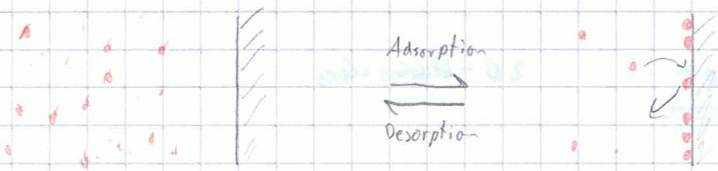
mit anderen Amphiphil

↳ Schichtstruktur

↳ Zellmembran

4.5 Adsorption an Festkörperoberflächen

dynamisches GGW (stark T abhängig) Höhere T → alles desorbiert
↳ $\theta = 0$



charakterisiert durch Bedeckungsgrad

Adsorbat (Moleküle in Gasphase oder in Lösung)

Adsorbens (z.B. Festkörperoberfläche)

$$\theta = \frac{A_{bedeckt}}{A_{ges}}$$

$\theta = 1$ vollständige monomolekulare Bedeckung

$\theta > 1$ → mehrere Lagen

Adsorbierte Teilchen weniger Freiheitsgrade (translation) → eher flüssiger Zustand

↳ Adsorption ≙ Kondensation einer Gases (↗ Adsorptionswärme < 0 ↗ Kondensationswärme)

↳ da Entropie verringert wird (geordneter Zustand)

↳ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

Adsorbatmoleküle "kondensieren" auf Oberfläche

$\Rightarrow$ i. allgemein: $\Delta_{Ads} S < 0$!

$\hookrightarrow \Delta_{Ads} H < 0$

Analogie: Kondensation - Adsorption

Verdampfung - Desorption

Trennung von Gase (einer wird Adsorpiert, der andere nicht)
$\hookrightarrow$ dann heizen $\rightarrow$ Desorption

$\hookrightarrow$ thermodynamische Behandlung analog Clausius-Clapeyron

$$d\mu_\sigma(p,T,\Theta) = d\mu_g(p,T)$$

$$\bar{V}_\sigma\, dp - \bar{S}_\sigma\, dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \Theta}\right)_{p,T} d\Theta = \bar{V}_g\, dp - \bar{S}_g\, dT$$

isosterer Fall ($d\Theta = 0$)

Setze $\Theta = \text{const} \rightarrow d\Theta = 0$ isoster

$$\bar{V}_\sigma\, dp - \bar{S}_\sigma\, dT = \bar{V}_g\, dp - \bar{S}_g\, dT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Theta = \frac{\bar{S}_\sigma - \bar{S}_g}{\bar{V}_\sigma - \bar{V}_g}$$

Ende Anfang

$$\bar{S}_\sigma - \bar{S}_g = \frac{\bar{H}_\sigma - \bar{H}_g}{T} = \frac{\Delta_{ads}\bar{H}}{T}$$

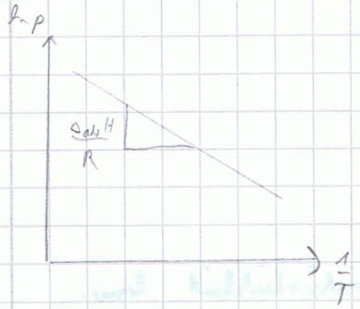
$$\bar{V}_\sigma - \bar{V}_g \underset{\bar{V}_g \gg \bar{V}_\sigma}{\approx} -\bar{V}_g \underset{\text{ideal}}{\approx} -\frac{RT}{p}$$

$\Delta_{ads} H < 0 \Leftrightarrow \Delta_{verd} H > 0$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Theta = -\frac{\Delta_{ads} H}{RT^2}\, p \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Theta = -\frac{\Delta_{ads} H}{RT^2}}}$$

$$\hookrightarrow \ln p = \frac{\Delta_{ads} H}{R}\,\frac{1}{T} + \text{const}$$

Adsorbatdruck im GGW



chemisorption → chemische Bindung entsteht → spezifisch

physisorption → Van der Waals etc → unspezifisch Mehrschichtbedeckung möglich
existiert immer, aber
schwache Bindung

4.5.1 Chemi- und Physisorption

a) Chemisorption

- spez., gerichtete chem. Bindung zw. Adsorbat und Adsorbens
- max. vollständige monomolekulare Bedeckung $\Theta = 1$
- große Adsorptionsenthalpien, die vergleichbar mit Reaktionsenthalpien sind ~100-1000 $\frac{kJ}{mol}$
- nicht unbedingt reversibel
  (z.B. O_2 an Aktivkohle $\xrightarrow{+T}$ Desorption als CO)

b) Physisorption

- Adsorption durch ungerichtete, phys. WW (z.B. van der Waals WW)
- Adsorption mehrerer Schichten möglich → Mehrschichtadsorption
- vergleichbar mit Kondensationsenthalpien
  $\Delta_{ads}\bar{H} \approx -\Delta_{vap}\bar{H} \approx -[1-10]\frac{kJ}{mol}$
- reversibel

idealisierte Grenzfälle

physisorption tritt IMMER auf

4.5.2 Langmuir-Isotherme

ständiger Austausch, dynamisches GGW

freies Adsorbat
charakt. durch - Druck p
- Konz. c

adsorbierte Schicht
charakt. durch Bedeckungsgrad Θ

Näherung: - kein WW zwischen adsorbierten Teilchen
- jeder Platz energetisch gleich (Homogenität vorausgesetzt)

Annahme: - gleichwertige Adsorptionsstellen
- kein WW zwischen adsorbierten Teilchen

} Adsorptionswahrscheinlichkeit bzw. Adsorptionsenthalpie unabhängig von Bedeckungsgrad Θ $\Delta_{ads}H \neq f(\Theta)$

Kinetische Betrachtung:

Adsorptionsgeschwindigkeit: $v_A = k_A \, p \, (1-\theta)$

~Konz. der freien Adsorbatmoleküle

freie Adsorptionsstellen

Desorptionsgeschwindigkeit: $v_D = k_D \, \theta$

~Konz. der adsorbierten Moleküle

im dynamischen GG: $v_A = v_D$

↳ $k_A \, p (1-\theta) = k_D \, \theta$

$$k_A \, p = \theta (k_D + k_A \, p)$$

↳ $$\theta = \frac{k_A \, p}{k_D + k_A \, p}$$

$$\underline{\underline{\theta}} = \frac{p}{\frac{k_D}{k_A} + p} = \underline{\underline{\frac{p}{b+p}}}$$

Langmuir-Isotherme

b

$b = f(T)$!

alternativ: $\frac{b' p}{1 + b' p}$ $\quad b' = \frac{1}{b}$

Diskussion: (i) hohe Drücke $p \gg b$

$$\theta = \frac{p}{b+p} \approx 1$$ → vollständige monomolekulare Bedeckung

(ii) niedrige Drücke $p \ll b$

$$\theta = \frac{p}{b+p} \approx \frac{p}{b} = \frac{1}{b} \cdot p$$ θ steigt linear mit p

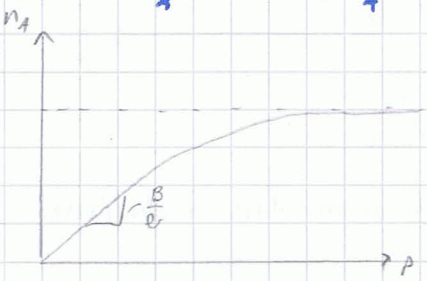
← vollständige monomolekulare Bedeckung

↳ geeignet für Chemisorption

↳ keine Vielschicht

experimentell: Messung der adsorbierten Stoffmenge n_A:

$$n_A \sim \theta \qquad n_A = B \, \theta \quad \rightarrow \quad n_A = \frac{B p}{b+p}$$



← $B = n_{A,max}$ → $\theta = 1$

⇓

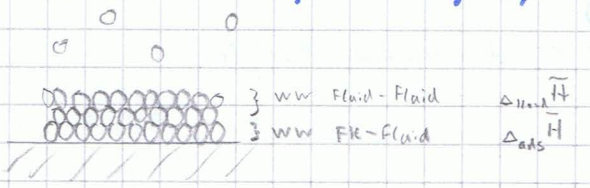
Oberfläche des Adsorbens $A = \underbrace{N_A}_{\text{Anzahl der Teilchen}} \cdot \underbrace{n_{A,max}}_{\text{Platzbedarf eines Teilchens}} \cdot W$

4.5.3 BET-Isotherme

H-Bonds

nach Brunauer, Emmett, Teller

auch Mehrschichtadsorption (Physisorption)



für Anlagerung der 1. Schicht: Adsorptionsenthalpie

- weiteren Schichten: Kondensationsenthalpie

Dampfdruck des Adsorbats (rein)

ohne Herleitung: $$\theta = \frac{V_{ads}}{V_{mono}} = \frac{c \cdot \frac{p}{p^*}}{\left(1-\frac{p}{p^*}\right)\left[1-(1-c)\frac{p}{p^*}\right]}$$

unter

V_{ads}: ads. Gasvolumen

V_{mono}: in einer Monoschicht ads. Gasvolumen — aus Auftragung bestimmen, nicht direkt messbar

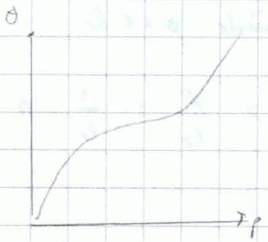
unbekannt

p: Adsorptionsdruck

p^*: Sattdampfdruck des reinen flüssigen Adsorbats (bei gleicher T)

c: $c = \exp\left(-\frac{(\Delta_{ads}\bar{H} - \Delta_{kond}\bar{H})}{RT}\right)$

größerer Unterschied ΔH



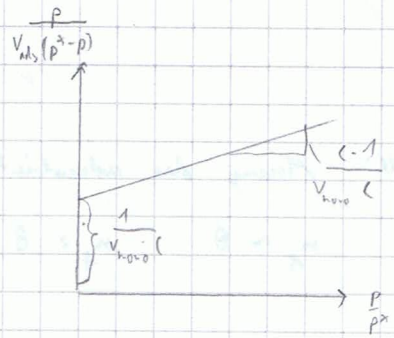
kein großer Unterschied $\Delta_{ads}\bar{H} - \Delta_{kond}\bar{H}$

↳ Verlauf nicht einfach vorhersagbar

Messung $V_{ads}(p)$, p^* bekannt, Auftragung:

$$\frac{p}{V_{ads}(p^*-p)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot c} + \frac{c-1}{V_{mono} \cdot c} \cdot \frac{p}{p^*}$$

$y = a + b \quad x$



↳ c, V_{mono}

↳ aktive Adsorbensoberfläche

weitere empirische Adsorptionsisotherme:

<u>Freundlich-Isotherme</u> Oberfläche nicht homogen

$$\theta = b \cdot p^{\frac{1}{\beta}}$$ b, β systemspez. Konstanten

heterogene Oberfläche mit Adsorptionszentren unterschiedlicher Aktivität

↳ Summation von Langmuir-Isothermen für jeden Zentrentyp

<u>Temkin-Isotherme</u>

$$\theta = \beta \cdot \ln(\beta p)$$

$\Delta_a H_0$ ist mit der Bedeckung / Druck ab.