

**Praktikum**

**Physikalische Chemie**  
**Vertiefung**

**Universität Paderborn**  
**Department Chemie**



# Sicherheitsunterweisung

1. Vor Praktikumsbeginn muss jeder Praktikumssteilnehmer die Laborordnung lesen. Sie liegt in jedem Praktikumsraum aus. Darüber hinaus muss der Inhalt der Broschüre *Sicheres Arbeiten in Laboratorien. Grundlagen und Handlungshilfen (BGI 850-0)* bekannt sein.
2. Im Labor müssen Schutzkittel, Schutzbrille und festes geschlossenes Schuhwerk getragen werden.
3. Essen, Trinken und Rauchen sind im Labor verboten.
4. Druckgasflaschen sind in den Räumen gegen Umfallen gesichert. Sie dürfen nicht aus ihren Halterungen genommen werden.
5. Bei Arbeiten mit Flüssigstickstoff müssen aus Vorsorge vor Kälteverbrennungen Handschmuck abgelegt werden und geeignete Kälteschutzhandschuhe getragen werden.
6. Vor Versuchsbeginn muss sich jeder Praktikumssteilnehmer Kenntnis über die Funktion und Bedienung der Versuchsapparaturen aneignen; zum anderen muss er sich Kenntnis über die chemischen Substanzen, mit denen er arbeitet, und deren Gefahrenpotential verschaffen. Hierzu geben die H- und P-Sätze der Hersteller Auskunft, zum anderen enthält der Laborsicherheitsordner in Raum K1.07 entsprechende Informationen über die verwendeten Chemikalien.
7. Elektrische Schaltungen, die vor Versuchsbeginn von Studierenden aufgebaut werden, dürfen erst nach Prüfung durch den Assistenten in Betrieb genommen werden.
8. Nach Versuche ist die Versuchsapparatur zu reinigen. In den Sicherheitsschränken unter den Abzügen im Praktikumsraum befinden sich entsprechende Abfallkanister für halogenierte und nichthalogenierte Lösemittel, ebenso gibt es Abfalltonnen für feste kontaminierte Verbrauchsmaterialien und Behälter für Glasabfall.
9. Bei Arbeitsunfällen benachrichtigen Sie bitte den Assistenten, dies gilt auch bei Verschütten größerer Mengen Chemikalien.
10. Der **Notruf 112** ist über alle Telefone erreichbar.  
Informieren Sie sich über das Verhalten im Brandfall und über die Standorte von Feuerlöschern und Erste-Hilfe-Kästen.



# Laborordnung für den Bereich der Physikalischen Chemie

1. Experimentelle Arbeiten dürfen generell nur durchgeführt werden, wenn sich mindestens zwei Personen in einem Raum oder in Ruf- bzw. Sichtweite aufhalten.
2. Dabei muss für die Personen Zugang zu den Feuerlösch- und Erste-Hilfe-Einrichtungen bestehen.
3. Ferner ist sicherzustellen, dass Zugang zu einem Feuermeldekopf und zu einem Telefon besteht, um im Gefahrenfalle Hilfe anzufordern. **Notruf für Krankenwagen, Feuerwehr: 112**
4. Bei allen Arbeiten in den Laboratorien ist den Anordnungen der Aufsichtsführenden nachzukommen. Die speziellen Sicherheitsvorschriften und Betriebsanweisungen sind zu beachten.
5. Vor erstmaliger Benutzung der Laboranlagen und Messgeräte ist eine Einweisung durch eine fachkundige Person erforderlich.
6. Rauchen, Essen und Trinken sind im Labor grundsätzlich verboten.
7. Unfälle sind sofort dem zuständigen Versuchsbetreuer zu melden.
8. Das Entfernen von Sicherheitseinrichtungen (z. B. Schutzhauben, Schutzschalter) ist nicht zulässig.
9. Bei Tätigkeiten im Bereich von Laserstrahlen ist den Anweisungen des Laserschutzbeauftragten Herrn Dr. Andreas Hoischen (Raum NW1.884, Tel. 5760) nachzukommen.
10. In den Chemielaboren K1.07, K1.14, K1.15, K1.26 und K1.28 sind immer Schutzbrille und Schutzkittel zu tragen.
11. Bei Arbeiten mit leicht entflammaren Stoffen darf keine offene Flamme im Labor vorhanden sein.
12. Nach Beendigung der Versuche ist der Laborplatz in ordentlichem Zustand zu verlassen. Geräte sind zu säubern.

13. Abfälle, Säuren und Lösungsmittel sind nur in die dafür vorgesehenen Behälter zu geben.

14. Schwangere Personen haben keinen Zutritt zu den Laborräumen.

# Praktikumsordnung

## 1. Teilnahme

Teilnahmeberechtigt sind nur Studierende, die an der Sicherheitseinweisung zum Praktikum teilgenommen haben und die Laborordnung kennen. Studierende, die an der Sicherheitseinweisung nicht teilgenommen haben, aber dennoch am Praktikum teilnehmen wollen, müssen die Sicherheitseinweisung in Form einer mündlichen Prüfung beim Praktikumsleiter oder Sicherheitsbeauftragten nachholen. Für die Teilnahme am Praktikum sollten die Praktika Physikalische Chemie I und II bestanden sein.

## 2. Durchführung

- a) Die Studierenden müssen pünktlich zum Versuchstermin erscheinen.
- b) Alle Versuche müssen bearbeitet werden.
- c) Vor Beginn des Versuchs überprüft der Betreuer in einem Antestat, ob sich die Studierenden ausreichend auf den Versuch vorbereitet haben. Werden insgesamt mehr als zwei Antestate (zum gleichen oder zu verschiedenen Versuchen) nicht bestanden, gilt das Praktikum als nicht bestanden. Ob die Wiederholung eines Antestates zu einem gegebenen Versuch noch am gleichen Tag stattfindet oder ob ein neuer Termin angesetzt wird, hängt von der Leistung der Studierenden ab.
- d) Der experimentelle Teil der Versuche endet mit einer Besprechung der Studierenden mit dem Betreuer, bei der das Messprotokoll abgezeichnet und die ordnungsgemäße Beendigung des Versuchs überprüft wird.

## 3. Protokolle

- a) Für jeden Versuch wird von der Gruppe in der Regel ein gemeinsames Protokoll erstellt und die Protokollnoten werden allen Gruppenmitgliedern angerechnet. Die einzelnen Gruppenmitglieder können auch individuelle Protokolle abgeben, deren Noten nur dem Protokollanten angerechnet werden.
- b) In den Protokollen sollen die Studierenden in eigenen Worten Theorie, Durchführung und Auswertung des Versuchs zusammenfassen. Benutzte Quellen (Literatur, Webseiten etc.) sind anzugeben. Die Protokolle sollen folgende Gliederung besitzen:
  1. Motivation und Ziel des Versuchs (max. drei Sätze).

2. Prinzipieller Versuchsaufbau und Grundlagen der Auswertung. Dieser Abschnitt soll keine Abschrift der Versuchsvorschrift enthalten, sondern anhand einer Skizze und der wichtigsten Formeln den Versuch beschreiben; möglichst knapp, aber so ausführlich, dass die Zusammenhänge nachvollziehbar sind.
  3. Versuchsdurchführung (Unter welchen Bedingungen, wie Druck und Temperatur, und in welchen Schritten wurde die Messung durchgeführt; wo traten Schwierigkeiten auf?)
  4. Auswertung und Ergebnisse
  5. Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse (einschließlich Diskussion der Fehlerquellen und Abschätzung der Fehler)
  6. Anhang: Vom Betreuer abgezeichnetes Messprotokoll
- c) Das Protokoll muss spätestens zwei Wochen nach Versuchsdurchführung abgegeben werden. Wird diese Frist nicht eingehalten, gilt der entsprechende Versuch als nicht bestanden. Bei Krankheit ist ein ärztliches Attest vorzulegen.
- d) Das Abtestat wird vom Betreuer auf dem Laufzettel vermerkt.

#### **4. Notenvergabe**

Jeder Versuch wird benotet. Mindestens sieben der acht Versuche müssen mit ausreichend oder besser bestanden sein. Die Gesamtnote ergibt sich aus dem Mittelwert der Protokollnoten.

#### **5. Verstöße**

Bei Verstößen gegen diese Praktikumsordnung oder bei Betrugsversuchen kann der Praktikumsleiter Sanktionen anordnen. Diese können von der Vergabe einer Sonderaufgabe oder der Wiederholung des Versuchs bis zum Ausschluss aus dem Praktikum reichen.

# Liste der Versuche

<b>1</b>	<b>Anwendung des Tunneleffekts: Rastertunnelmikroskopie</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Fluoreszenzspektroskopie</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Lebensdauer von Triplettzuständen</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Prinzip eines Lasers: N<sub>2</sub>-Superstrahler</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>Bestimmung der Avogadro-Konstanten; Langmuir und LB-Filme</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Phasendiagramm einer Zweikomponentenmischung</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>Interferenz und Holographie</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>Peltier-Effekt und Onsagers Reziprozitätsrelationen</b>	<b>65</b>



# Versuch 1: Rastertunnelmikroskopie

## Einleitung

Von den vielen Sinnen, mit denen der Mensch ausgestattet ist, ist der visuelle der ausgeprägteste. Die Eigenschaften seiner Umgebung nimmt der Mensch zu 80 % mit seinen Augen wahr. So ist es verständlich, daß die Menschheit seit Urzeiten versucht hat, die sie umgebende sichtbare Welt zu verstehen. Die Untersuchung des Makrokosmos in Form der Astronomie ist so alt wie die ältesten Kulturen der Menschheit. Die Erklärung des Mikrokosmos begann dagegen erst im antiken Griechenland und das auch nur auf rein philosophischem Weg. Der Einsatz von optischen Linsen erlaubte ab dem 17. Jahrhundert große Fortschritte auf beiden Gebieten: 1610 die Entdeckung von vier Jupitermonden durch Galileo Galilei und 1674 die Beschreibung von „kleinen Tierchen“, gesehen durch eines der ersten Mikroskope von Antony van Leeuwenhoek. Die technische Entwicklung der Lichtmikroskope in den nächsten Jahrhunderten lief parallel mit der allgemeinen wissenschaftlichen Entwicklung. Für viele Fachrichtungen gehört das Lichtmikroskop heute zur Standardausrüstung.

Durch die Wellennatur des Lichtes ist jedoch die theoretisch maximal erreichbare Auflösung begrenzt. Für noch höhere Auflösungen sind prinzipiell zwei Wege denkbar. Der erste beruht auf der Anwendung von kurzwelligerer Strahlung. Die Ära der Elektronenmikroskopie hatte begonnen. Die zweite Möglichkeit bieten die Rastersondenverfahren, wovon in diesem Versuch die Rastertunnelmikroskopie angewendet wird.

Unter Rastersondenverfahren versteht man bildgebende Systeme, bei denen die Probe zeilenweise abgefahren (gerastert) wird. An jedem angesteuerten Punkt wird eine lokale Eigenschaft gemessen. Hieraus setzt ein Computer ein virtuelles Bild zusammen. Die Rastersondenverfahren werden nach der gemessenen Eigenschaft eingeteilt. Bei der Rastertunnelmikroskopie wird der Tunnelstrom bzw. die Höhe der Sonde (Spitze) bei konstantem Tunnelstrom über der Probe registriert.

<b>Rastersondenverfahren</b>	<b>Registrierte Eigenschaften</b>
Rastertunnelmikroskopie (STM)	Tunnelstrom Höhe der Sondenspitze über der Probe
Rasterkraftmikroskopie (AFM)	Adhäsionskräfte, die zwischen Probe und Sonde wirken Höhe der Sondenspitze über der Probe
Optische Nahfeld Mikroskopie (SNOM)	Transmission/Reflexion des von der Sonde emittierten Lichtes

## Rastertunnelmikroskopie

Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops beruht auf dem Tunneleffekt. Nähert sich die Sondenspitze langsam der Probe, so fließt noch bevor ein Kontakt zwischen Probe und Sondenspitze hergestellt ist, ein Elektrischer Strom, der Tunnelstrom. Die Stromstärke ist zum einen natürlich von der angelegten Spannung abhängig zu anderen vom Abstand zwischen der Probe und Sondenspitze. Hier besteht eine exponentielle Abhängigkeit. Da der Tunnelstrom sehr sensibel auf Änderung des Abstandes reagiert lässt sich so die Oberfläche eines Leiters/Halbleiters abbilden. Der Tunnelstrom ist die Messgröße für ein Regelsystem das Abstand der Sonde zur Probe kontrolliert (Feedbacksystem).

Für eine eingehender Beschreibung des Tunnelphänomens siehe: C. Hamann, M. Hietschold „Raster-Tunnel-Mikroskopie“, Akademie Verlag 1991.

Um aus dieser Grundidee ein funktionierendes technisches Messinstrument zu erstellen, waren folgend Probleme zu lösen:

- Bewegung der Probe bzw. Sonde im Sub-Mikro Maßstab
- Schwingungsdämpfung der Apparatur
- Empfindliche Messtechnik zum Tunnelstrom

Die Bewegung der Sonde wurde durch die Verwendung von Piezo-Elementen realisiert. Mit modernen Piezo-Elementen lassen sich Bewegungen von Bruchteilen eines Nanometers ausführen. Die Schwingungsdämpfung ist nicht so kritisch wie man in der Anfangszeit der Rastertunnelmikroskopie befürchtet hatte, wenn der Messaufbau in sich verwindungssteif ist. Die Detektion des Tunnelstromes ist mit die moderne Mess- und Regeltechnik realisiert worden

Es existieren zwei Betriebsmodi für ein Rastertunnelmikroskop:

a) Konstanter Tunnelstrom

Hierbei wird der Tunnelstrom konstant gehalten, somit ist Abstand der Sonde zur der Probe konstant.

b) variabler Tunnelstrom

Hierbei wird die Feedback-Regelung abgestellt, d.h. die Spitze bewegt sich ohne Veränderung der Z-Position über die Probe. Anstelle Z-Position, wird nun zu jedem Punkt (X, Y) der Probe der Tunnelstrom registriert. Der Vorteil dieses Modus ist die höhere Scangeschwindigkeit und die oft bessere Auflösung in Z-Richtung. Dieser Modus ist jedoch auf Proben mit einer ebenen Topographie beschränkt.

## **Versuchsziele**

- Kennlernen einer modernen Analysetechnik zur Oberflächencharakterisierung
- Erstellen einer Aufnahme einer Graphitoberfläche mit atomarer Auflösung
- Charakterisierung eines Oberflächenadsorbates aus Graphit und einem Flüssigkristall
- Deutung und kritische Bewertung der gemachten Aufnahmen

**Für eine erfolgreiche Durchführung des Versuches informiere man sich über folgende**

### **Themen:**

Kristallstruktur von Graphit (Lehrbücher der Anorg. Chem.: Riedel, Hollemann Wiberg)

Auflösungsgrenze von optischen Mikroskopen (Hecht: „Optik“, Tipler: „Physik“)



## Versuch 2: Fluoreszenzspektroskopie

### Motivation

Aus dem Bereich der Photochemie ist Ihnen die Tatsache vertraut, dass die optische Anregung von Molekülen auch Einfluss auf das chemische Verhalten hat. Im hier durchzuführenden Versuch können Sie dieses Phänomen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie quantitativ untersuchen, indem Sie den pK-Wert eines dissoziierenden, fluoreszierenden Farbstoffes experimentell bestimmen. Nebenbei bietet der Versuch Gelegenheit, sich mit dem Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers und den praktischen Besonderheiten von Fluoreszenz-Experimenten vertraut zu machen.

### Experimenteller Aufbau

Die Fluoreszenzmessung wird mit einem einfachen Einstrahl-Photometer vorgenommen. Der Strahlengang in der Messapparatur besteht aus zwei Teilen (Abb. 1):

- Strahlengang für das Anregungslicht,
- Strahlengang für die Fluoreszenzstrahlung.

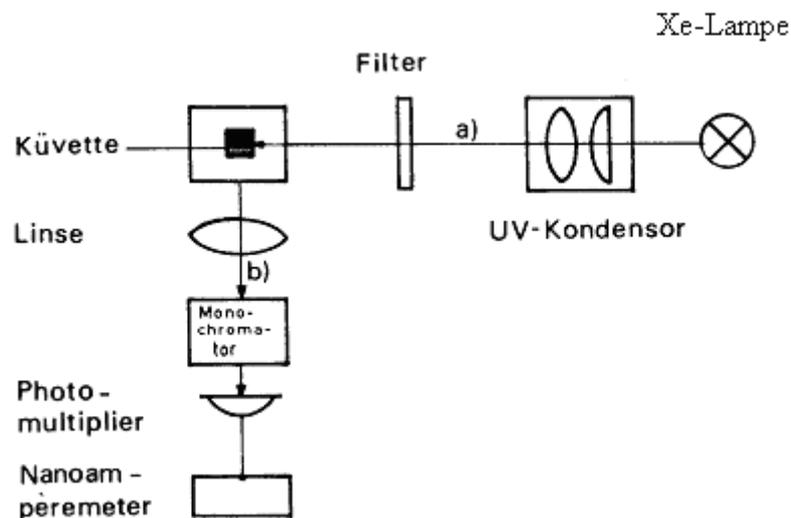
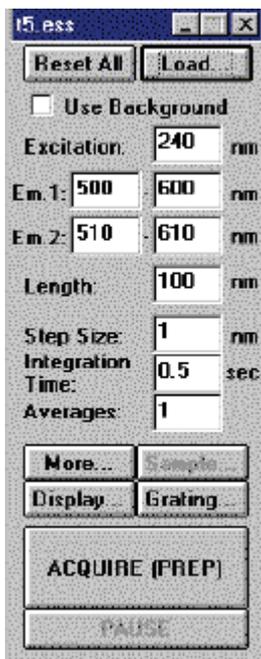


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers.

Die Fluoreszenzanregung erfolgt mit einer Xe-Lampe, die schon vor dem Beginn des Experiments für einige Zeit eingeschaltet werden soll. Die Software FeliX dient zur Ansteuerung des Spektrometers, zur Datenerfassung und anschließender Auswertung. Nach dem Start des Programms erscheint das Fenster für die Einstellungen des Gittermonochromators. Die Monochromatorwerte sollen auf 274 und 248.5 gestellt werden. Danach den Modus „Emission scan“ wählen. Es erscheint folgendes Bedienfenster:



Zur Anregung (a) der Fluoreszenzstrahlung werden aus dem Spektrum des UV-Strahlers mittels Interferenzfilter passende Linien ausgefiltert. Je nach Experimentteil werden für die Anregungswellenlänge in das Fenster „Excitation“  $\lambda = 313 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 365 \text{ nm}$  eingegeben. Danach muss der Emissionswellenlängenbereich festgelegt werden. Dazu setzt man in das Fenster „Emission 1“ die Anfangswellenlänge ein. Der Wert dieser Wellenlänge sollte um ca. 30 nm größer als der Wert der Anregungswellenlänge sein, um die Schäden am Detektor zu vermeiden. In das Fenster „Emission 2“ soll der Endwert des Wellenlängenbereichs eingegeben werden. Für die Messschrittweite wird 1 nm und für die Integrationszeit 1 s festgelegt. Nun darf der Detektor eingeschaltet werden. Um eine Messreihe starten zu können, müssen zuerst die eingegebenen Messparameter vom Programm übernommen werden. Dazu klickt man auf den Button „ACQUIRE (PREP)“ und danach auf „START“. Die Messung erfolgt automatisch. Nach der Versuchsdurchführung können alle Daten als Text-Datei auf einer Diskette gespeichert werden.

- A Eingangsspalt  
(Entrance slit)
- B Erster Ablenkspiegel  
(First turning mirror)
- C Kollimationsspiegel  
(Collimating mirror)
- D Gitter  
(Grating)
- E Fokussierspiegel  
(Refocusing mirror)
- F Zweiter Ablenkspiegel  
(Second turning mirror)
- G Ausgangsspalt  
(Exit slit)

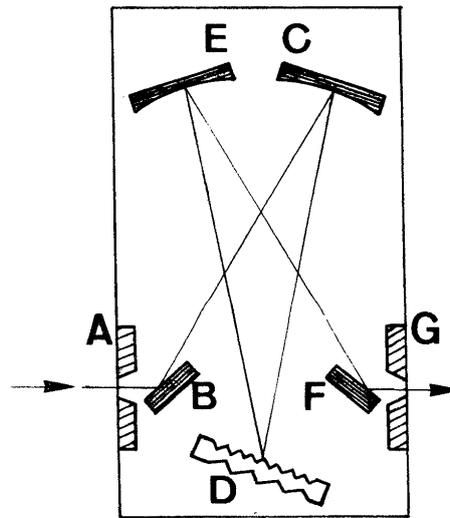


Abb. 2: Strahlengang im Gittermonochromator.

Als Detektor für das Fluoreszenzlicht dient ein Sekundärelektronenvervielfacher. Die Intensitätswerte werden digital angezeigt.

Achtung! Die Proben zersetzen sich photochemisch auch bei Tageslicht! Die Vorratsflaschen sind daher unmittelbar nach Probenentnahmen wieder im Unterschrank zu deponieren! Breite des Eingangsspalts am Küvettenhalter nicht verändern!

## Theorie

$\beta$ -Naphthol (AH) besitzt schwachen Säurecharakter, d. h. durch Protonenaustausch mit Wasser bilden sich Naphtholat-Ionen ( $A^-$ ) und Oxonium-Ionen  $H_3O^+$  (oder sogar Hydronium-Ionen,  $H_9O_4^+$ ). Dieser Protonenaustausch kann als Gleichgewichtsreaktion (Säure-Base-Gleichgewicht) beschrieben werden:



Die entsprechende Gleichgewichtskonstante (auch Dissoziationskonstante der Säure AH) ist

$$K = [A^-] \cdot [H_3O^+] / [AH] \quad (2)$$

Analog zur Definition des pH-Wertes wird der negative dekadische Logarithmus von K als pK-Wert bezeichnet:

$$pK = -\log K \quad (2a)$$

Durch Absorption von Licht kann ein Molekül bzw. Ion in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen, in dem es im Vergleich zum elektronischen Grundzustand stark veränderte physikalische und chemische Eigenschaften aufweist. Ein Beispiel hierfür ist der pK-Wert einer Säure. Sind sowohl die undissoziierte Säure als auch das entsprechende Anion fluoreszierend, lässt sich mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen der pK-Wert im angeregten Zustand ( $pK^*$ ) bestimmen.

Zwischen der mit der Dissoziation einer Säure verbundenen Änderung der Gibbsschen Energie  $\Delta_R G$  und der Gleichgewichtskonstanten K gilt die Beziehung

$$\Delta_R G = -RT \cdot \ln K. \quad (3)$$

Definitionsgemäß ist

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S, \quad (4)$$

wobei  $\Delta_R H$  und  $\Delta_R S$  die mit der Dissoziation verbundenen Änderungen der Enthalpie bzw. der Entropie sind. Aus dieser Beziehung folgt:

$$\Delta_R H - T \Delta_R S = RT \cdot \ln K \quad (5)$$

Beziehung (5) gilt für das Dissoziationsgleichgewicht im Elektronen-Grundzustand. Für ein derartiges Gleichgewicht im elektronischen Anregungszustand ist zu formulieren:

$$\Delta_R H^* - T \Delta_R S^* = -RT \cdot \ln K^* \quad (6)$$

Unter der Annahme, dass die Entropieänderungen im Grund- und Anregungszustand annähernd gleich sind, erhält man durch Subtraktion der Beziehung (6) von (5) nach Umformung

$$-\log K^* = (\Delta_R H^* - \Delta_R H) / (2.3 RT) - \log K \quad (7)$$

oder

$$pK^* = (\Delta_R H^* - \Delta_R H) / (2.3 RT) + pK. \quad (8)$$

Beziehung (8) bietet die Möglichkeit, bei Kenntnis der Differenz der Dissoziationsenthalpien im Grund- und Anregungszustand und des pK-Wertes im Grundzustand den pK-Wert im Anregungszustand zu ermitteln. Die Bestimmung von  $\Delta_R H^* - \Delta_R H$  ist spektroskopisch möglich und zwar mit Hilfe eines Kreisprozesses (Abb. 3), der nach seinem Entdecker „Förster-Zyklus“ genannt wird.

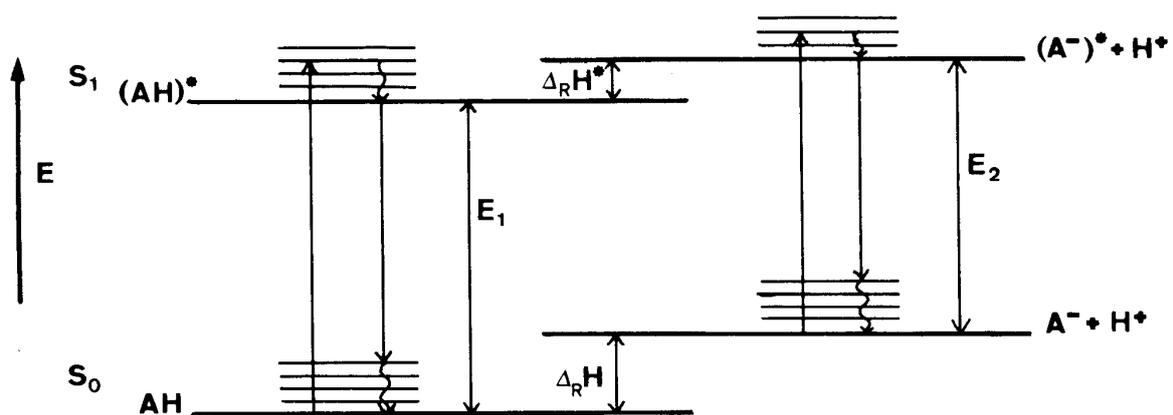


Abb. 3: Termschema der Elektronenergie einer Säure im undissoziierten (AH) und dissoziierten Zustand ( $A^- + H^+$ ).  $S_0$ : Elektronengrundzustand,  $S_1$ : erster Elektronenanregungszustand, jeweils mit Schwingungsniveaus.

Führt man einen derartigen Kreisprozess gemäß Abb. 3 für den Fall  $pK > pK^*$  durch, so muss gelten:

$$N_L \cdot E_1 + \Delta_R H^* - N_L \cdot E_2 - \Delta_R H = 0 \quad (9)$$

$E_1$  und  $E_2$  sind die Energien für den Übergang  $S_1 \rightarrow S_0$  zwischen den nicht angeregten Termen von  $AH$  und  $A^-$ .  $N_L$  ist die Loschmidt-Zahl. Mit Hilfe von Gl. (9) folgt aus Gl. (8):

$$pK^* = N_L \cdot (E_2 - E_1) / (2.3 RT) + pK. \quad (10)$$

Mit Hilfe der Beziehungen  $E_1 = h \cdot \nu_1$  und  $E_2 = h \cdot \nu_2$  folgt daraus

$$pK^* = N_L \cdot h \cdot (\nu_2 - \nu_1) / (2.3 RT) + pK. \quad (11)$$

Rechnet man die Frequenzen  $\nu_i$  ( $s^{-1}$ ) in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_i$  ( $cm^{-1}$ ) um, so ergibt sich

$$pK^* = N_L \cdot h \cdot c \cdot (\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1) / (2.3 RT) + pK. \quad (11)$$

Der Faktor vor der Wellenzahl-Differenz kann für eine gegebene Temperatur berechnet werden, die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_2$  und  $\tilde{\nu}_1$  sowie der  $pK$ -Wert im Grundzustand sind aus Fluoreszenzmessungen bestimmbar.

Zur Ermittlung von  $\tilde{\nu}_{1,2}$  bestimmt man die Wellenzahl maximaler Lichtemission. Diese entspricht aber im Allgemeinen nicht dem Übergang zwischen dem  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustand im Schwingungsgrundzustand, da ein Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustands sehr oft wahrscheinlicher ist. Erst nach einer Relaxation wird der Schwingungsgrundzustand von  $S_0$  erreicht (Abb. 3). Dadurch ergibt sich für die Energiedifferenz  $E_{1,2}$  zwischen den beiden stabilsten Kernkonfigurationen des  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustands ein etwas zu kleiner Wert (Abb. 3). Da Absorptionsmessungen aus dem gleichen Grund einen etwas zu großen Wert ergeben, ist das Mittel aus beiden eine gute Näherung.

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{2} (\nu_a + \nu_e) \text{ bzw.} \\ \bar{E} &= \frac{1}{2} h (\nu_a + \nu_e) \end{aligned} \quad (13)$$

Es empfiehlt sich daher, die Fluoreszenzmessungen mit entsprechenden Messungen der Absorption zu kombinieren.

Es verbleibt noch die Bestimmung des pK-Wertes im elektronischen Grundzustand: Da in einem bestimmten Konzentrationsbereich die Fluoreszenzintensität der Konzentration des emittierenden Moleküls bzw. Ions proportional ist, kann aus der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität z. B. des emittierenden Säureanions ( $A^-$ ) der pK-Wert erhalten werden. Ausgehend von einem pH-Wert, bei dem eine vollständige Dissoziation des Moleküls AH vorliegt, wird der pH-Wert gleich dem pK-Wert, wenn die ursprüngliche Fluoreszenzintensität auf die Hälfte abgesunken ist.

### **Aufgaben**

- 1) Die  $\beta$ -Naphthol-Fluoreszenzspektren sind unter Berücksichtigung des pH-Wertes der Messlösungen zu diskutieren.
- 2) Es ist der pK-Wert von  $\beta$ -Naphthol im Grundzustand zu bestimmen.
- 3) Es ist der pK-Wert von  $\beta$ -Naphthol im Anregungszustand zu berechnen und im Vergleich zum Wert des Grundzustandes zu diskutieren.

### **Ausführung**

- 1) Es werden die Fluoreszenzspektren von  $\beta$ -Naphthol in folgenden Lösungsmitteln aufgenommen:
  - a) 0,1 N NaOH
  - b) 0,1 N HCl
  - c) neutrales WasserNaphtholkonzentration:  $\approx 10^{-4}$  Mol / l Anregungswellenlänge:  $\lambda_a = 313$  nm
- 2) Es ist die Konzentrationsabhängigkeit der maximalen Naphtholatfluoreszenz zu bestimmen. Dabei sind folgende Konzentrationen von  $\beta$ -Naphthol in 0.1 N NaOH zu wählen:  
 $4 \cdot 10^{-6}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$ ;  $4 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $4 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$ ;  $4 \cdot 10^{-3}$ ;  $6 \cdot 10^{-3}$  Mol / l.  
Anregungswellenlänge:  $\lambda_a = 365$  nm
- 3) Es ist die pH-Abhängigkeit der maximalen Naphtholatfluoreszenz zu bestimmen. Die geeignete Naphthol-Konzentration ist der Messung 2 zu entnehmen. (Näheres s. u.)

„Auswertung“).

pH-Bereich: 12-6, Anregungswellenlänge:  $\lambda_a = 365 \text{ nm}$

### Auswertung

Die Emissionswellenzahlen für das Naphtholatanion und Naphthol sind den Fluoreszenzspektren aus der Messung 1 zu entnehmen (Fluoreszenzmaximum). Die zur Mittelwertbildung nach Gl. (13) benötigten entsprechenden Absorptionswellenzahlen sind mit Hilfe der in Abb. 4 wiedergegebenen Absorptionsspektren zu ermitteln.

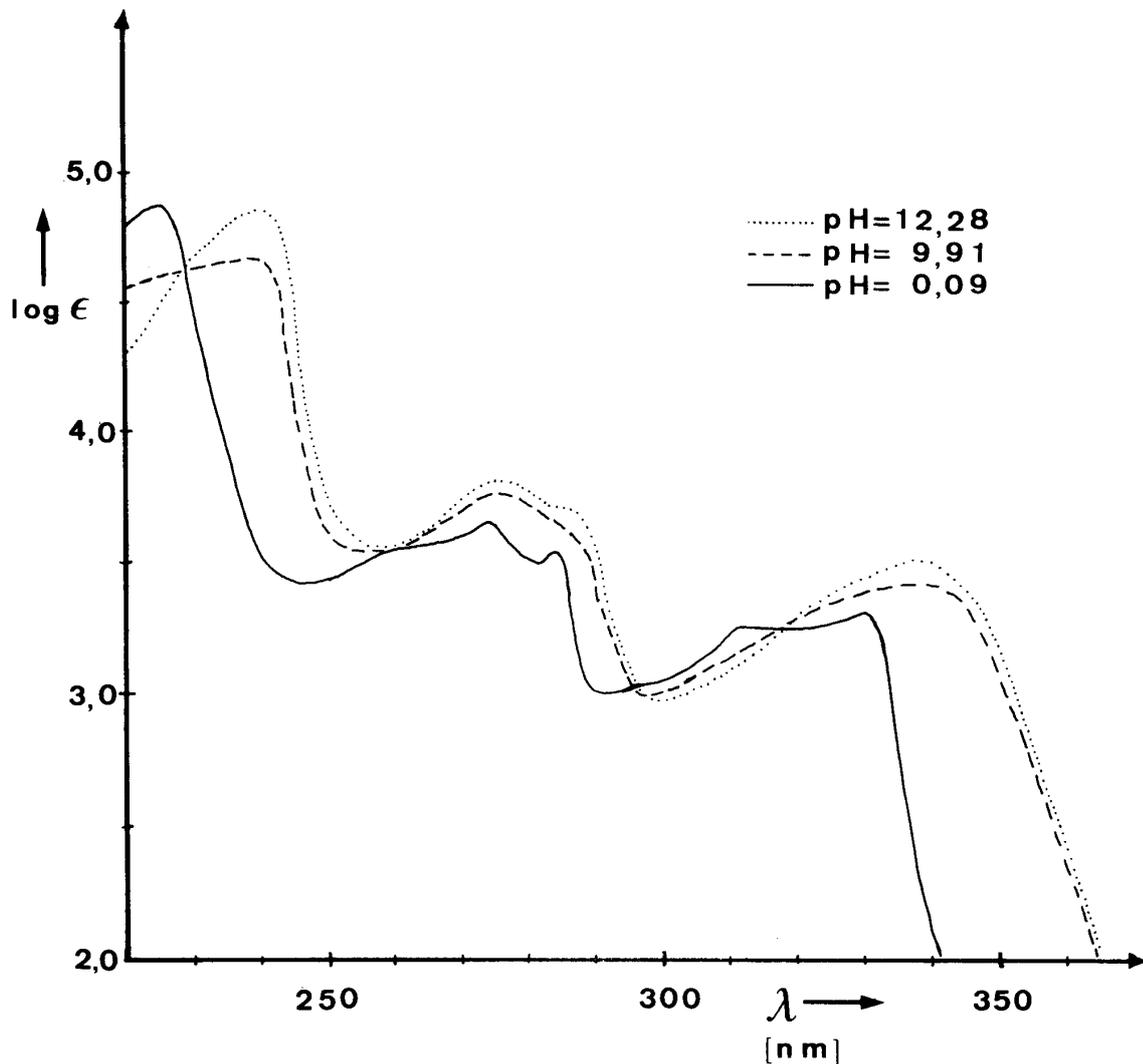


Abb. 4: Absorptionsspektren von  $\beta$ -Naphthol in Wasser.

Zur Festlegung der geeigneten Naphtholkonzentration für die Messung 3, sind die maximalen Fluoreszenzintensitäten  $I_F$  des Naphtholatanions aus der Messung 2 graphisch als Funktion der Konzentration  $I_F$  ( $c$ ) aufzutragen. Der geeignete Wert sollte nahe der oberen Konzentrationsgrenze des Proportionalitätsbereiches von  $I_F$  und  $c$  liegen.

Zur Bestimmung des pK-Wertes im Grundzustand sind die relativen maximalen Fluoreszenzintensitäten  $I/I_0$  des Naphtholatanions, bezogen auf die Intensität  $I_0$  bei  $\text{pH} = 12$ , als Funktion des pH-Wertes graphisch darzustellen. Der pH-Wert bei  $I/I_0 = 0,5$  ist aufzusuchen. Er entspricht dem pK-Wert im Grundzustand.

Die Berechnung von  $\text{pK}^*$  erfolgt schließlich durch Einsetzen von  $v_{1,2}$  und pK in die Beziehung (12).

## **Zubehör**

### 1 Fluoreszenzspektralphotometer

1 1 cm-Küvette,

1 Vorratsgläschen mit  $\beta$ -Naphthol,

je 1 Vorratsflasche mit 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH, sowie dest. Wasser,

je 1 Vorratsflasche mit Pufferlösung (pH 6-12),

Messkölbchen

Pipetten

## **Literatur**

- 1) Th. Förster: „Fluoreszenz organischer Verbindungen“, Göttingen 1951
- 2) N.M. Trieff und B.R. Sundheim: „The Effect of Solvent on the Acid-Base Kinetics of the Excited State of  $\beta$ -Naphthol“, J. Phys. Chem. 69(6), 2044-59 (1965)  
E. Vander Donckt: „Acid-Base Properties of Excited States“



# Versuch 3: Lebensdauer von Triplettzuständen

## Motivation

Da viele Reaktionen so schnell verlaufen, dass sie nicht mit herkömmlichen Spektralphotometern verfolgt werden können, wurde die Methode der Blitzlichtspektroskopie entwickelt. Diese Methode ermöglicht das Studium von kurzlebigen Verbindungen und die Aufklärung von Energieübertragungsprozessen. Durch die Blitzlichtspektroskopie konnten wichtige Erkenntnisse über den Mechanismus der Photosynthese gewonnen werden. Für die Entwicklung und Anwendung der Blitzlichtspektroskopie wurden M. Eigen, R. G. W. Norrish und G. Porter der Nobelpreis für Chemie des Jahres 1967 zugesprochen. Eine Weiterentwicklung stellt die Femtosekundenspektroskopie unter Einsatz ultrakurzer Laserimpulse dar, mit der Bindungsbildung und -bruch direkt verfolgt werden können. Im Jahr 1999 erhielt Ahmed H. Zewail für seine Forschung auf dem Gebiet der Übergangszustände chemischer Reaktionen mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie den Nobelpreis für Chemie.

## Aufgaben

Es ist die mittlere Lebensdauer des Triplettzustandes  $T_1$  eines aromatischen Kohlenwasserstoffes in einer Polymethylmethacrylat-Matrix zu bestimmen. Um sicherzustellen, dass die Dauer des Blitzes wesentlich kürzer ist als die gemessene Lebensdauer, ist die Halbwertsbreite des Blitzes zu bestimmen.

## Theoretische Grundlagen

Die quantenmechanische Wellenfunktion  $\Psi$  für zwei Elektronen setzt sich stets aus einem Ortsanteil  $\psi(\vec{r})$  und einem Spinanteil  $\sigma(\omega)$  zusammen:

$$\Psi = \psi(\vec{r}) \cdot \sigma(\omega)$$

$\Psi$  muss stets antisymmetrisch bezüglich der beiden Elektronen (Fermionen!) sein, d. h.  $\Psi$  muss das Vorzeichen wechseln, wenn die Elektronen 1 und 2 vertauscht werden. Hierbei bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten.

### a) Singulett- Zustand

Die Ortsfunktion ist symmetrisch und die Spinfunktion antisymmetrisch:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{2} [\psi_i(1)\psi_j(2) + \psi_i(2)\psi_j(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

b) Triplett-Zustand

Die Ortsfunktion ist antisymmetrisch und die Spinfunktion symmetrisch bezüglich der Vertauschung der Teilchen 1 und 2. Dann gibt es drei Möglichkeiten

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{2} [\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)] [\alpha(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{2} [\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)] [\beta(1)\beta(2)]$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{2} [\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1)] [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Ein Zustand mit ausschließlich vollbesetzten Orbitalen ( $i = j$ ) entspricht immer einem Singulett-Zustand.

Wird ein Molekül durch Absorption von Lichtquanten in den ersten oder einen höheren Singulett-Elektronenzustand ( $S_1, S_2, \dots S_n$ ) angeregt, so zeigt es das Bestreben, seine hohe Anregungsenergie stufenweise in einer Reihe von sog. photophysikalischen Primärprozessen wieder abzugeben und in den Grundzustand  $S_0$  zurückzukehren. Dabei können auch Triplett-Zustände  $T_1, T_2, \dots T_n$  durchlaufen werden. Nach der Hundschen Regel liegt ein Triplett  $T_n$  stets energetisch tiefer als der entsprechende Singulett-Term  $S_n$ . Die möglichen Desaktivierungsschritte eines angeregten Moleküls lassen sich in einem Jablonski-Diagramm darstellen (Abb. 1).

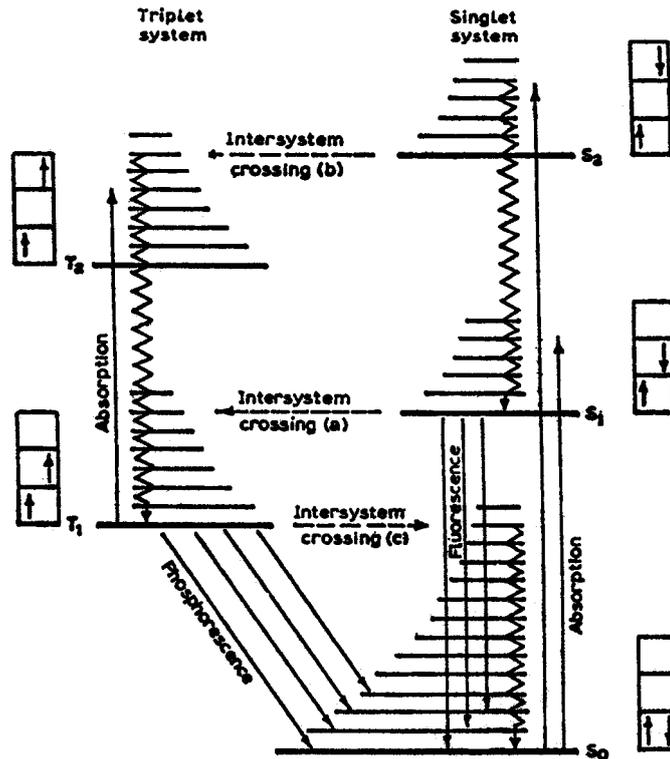


Abbildung 1

Abbildung 2: Jablonski-Diagramm: Triplett and Singulett- Energieniveaus und Intersystem Crossing

Es können folgende Primärprozesse auftreten:

Strahlungsprozesse

$S_0 \leftarrow S_1$  Fluoreszenz

$S_0 \leftarrow T_1$  Phosphoreszenz

Strahlungslose Prozesse

$S_n \leftarrow S_{n+1}$  isoenergetische Umwandlung innerhalb des Singulett-Systems (Internal Conversion)

$T_n \leftarrow T_{n+1}$  desgleichen innerhalb des Triplett-Systems

$T_n \leftarrow S_n$  isoenergetische Umwandlung durch Spinumkehr (Intersystem Crossing)

$v_0 \sim v_n$  Desaktivierung hoch angeregter Schwingungszustände  $v_n$  innerhalb eines bestimmten S- oder T-Zustandes in den Schwingungsgrundzustand  $v_0$ .

Internal Conversion (unter Spin-Erhaltung) und Intersystem Crossing (unter Spin-Umkehr) zwischen zwei Schwingungsniveaus treten auf, wenn sich die beiden Potenzialkurven der

Zustände A und B (gleiche Spinmultiplizität im Fall der Internal Conversion bzw. unterschiedliche Spinmultiplizität im Fall des Intersystem Crossing) überschneiden (Abb.2). Am Schnittpunkt nehmen die Kerne in beiden Zuständen die gleiche Position ein. Eine geringe Störung ermöglicht dann den Übergang. Die geringe Störung besteht im Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung. Konkret bedeutet dies, dass die Elektronen der Kernbewegung nicht mehr exakt folgen können. Es entsteht ein sehr hoch schwingungsangeregtes Molekül in einem neuen Elektronenzustand. Da sich innerhalb von ca.  $10^{-15}$  s nur die Elektronenkonfiguration, nicht aber die Gesamtenergie des Moleküls ändert, sind Intersystem Crossing und Internal Conversion adiabatische Prozesse. Ein Intersystem Crossing  $S_0 \leftarrow T_1$  tritt nur selten, eine Internal Conversion  $S_0 \leftarrow S_1$  praktisch nicht ein, weil durch das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung auch das Franck-Condon-Prinzip nicht mehr gilt. Das Franck-Condon-Prinzip sagt aus, dass die elektronischen Übergänge am häufigsten sind, bei denen die Kerne in Ruhe bleiben, d.h. der Kernabstand sich nicht ändert. In Abb.3 wird deutlich, dass die Kerne beim Intersystem Crossing und bei der Internal Conversion dagegen weit aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt sind.

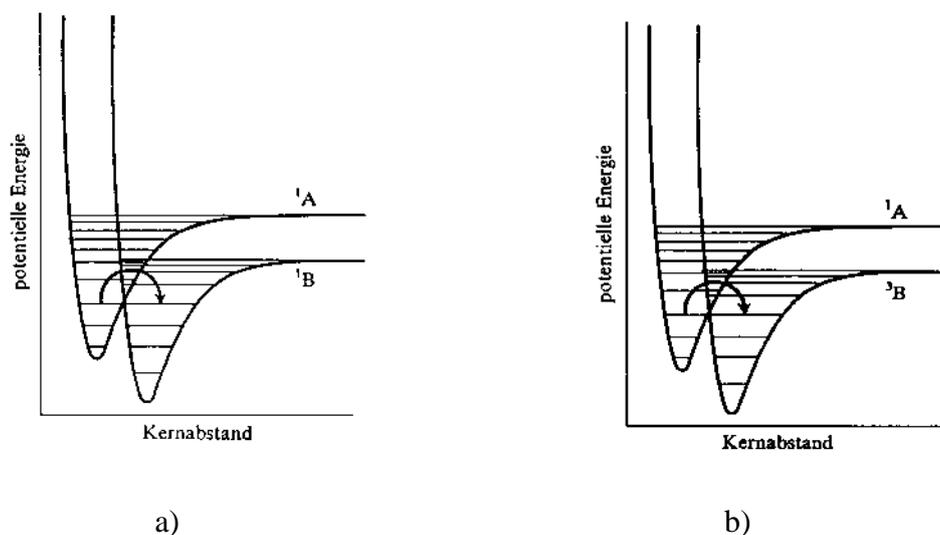


Abbildung 3: a) Intersystem Crossing, strahlungsloser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität. b) Intersystem Crossing, strahlungsloser Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität.

Zur Desaktivierung wird daher ein alternativer, ebenfalls strahlungsloser Prozess genutzt. Ein „heißes“ Molekül ( $v_n$ ) im  $S_1$ - oder  $T_1$ -Zustand fällt unter Umwandlung von Schwingungsenergie in Translations- oder Schwingungsenergie der Lösungsmittelmoleküle in sehr niedrige Schwingungszustände  $v_0$ ,  $v_1$  (Einstellung des thermischen Gleichgewichtes). Eine solche Schwingungsdesaktivierung verläuft sehr schnell, etwa innerhalb von  $10^{-12}$  s. Strahlungslose Umwandlungen verlaufen im Allgemeinen so schnell, dass Emission aus

höher angeregten Zuständen nicht möglich ist. Lumineszenz erfolgt daher meistens aus dem tiefsten angeregten Zustand aus. Diese Beobachtung nennt man „Regel von Kasha“.

Strahlungsübergänge zwischen T- und S-Zuständen sind in erster Näherung verboten. Dementsprechend ist das Übergangsmoment  $M_{TS}$  gleich null.

$$M_{TS} = \int (\alpha\alpha) \mu_{el} (\alpha\beta) d\tau = 0$$

Wegen einer Kopplung des Bahndrehimpulses mit dem Spin (Spin-Bahn-Kopplung) wird jedoch das Übergangsverbot gelockert ( $M_{TS} \neq 0$ ), so dass Phosphoreszenz beobachtet werden kann, wenn auch im Allgemeinen mit sehr viel geringerer Intensität als die Fluoreszenz. Der extrem kleine Wert des Übergangsmoments führt zu einer hohen Lebensdauer  $\tau_0$  des Triplettzustandes  $T_1$ , die bis zu 10 s betragen kann.

Wegen des hohen Wertes von  $\tau_0$  kann man eine relativ hohe Besetzung des  $T_1$  Zustandes erreichen, die nur langsam abnimmt. Strahlt man Licht geeigneter Wellenlänge ein, so gelingt es, die  $T_1$ -Spezies in höhere Triplettzustände  $T_2, \dots, T_n$  anzuregen, da wegen ähnlicher Raumorbitale vergleichbare Übergangsmomente resultieren wie innerhalb des Singulett-Systems. Man erhält sog. Triplett-Triplett-Absorptionsspektren, die den bekannten Singulett-Absorptionsspektren sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 3)

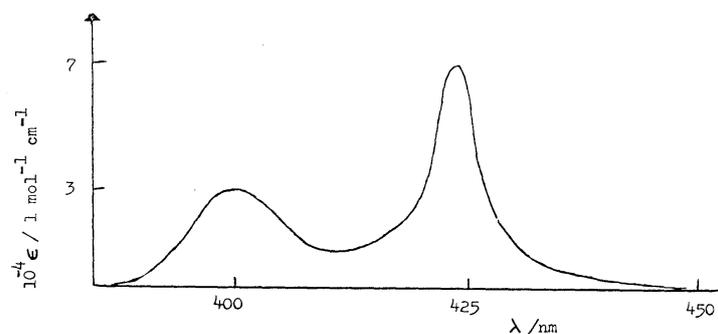


Abbildung 3: Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Anthracen

Die Extinktion der T-T-Absorption ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d$$

der Konzentration der  $T_1$ -Spezies direkt proportional. Da in Triplett-Zuständen eine hohe Anregungsenergie relativ lange konserviert wird, verlaufen viele photochemische Reaktion über den  $T_1$ -Zustand.

Die mittlere Lebensdauer von Triplett-Zuständen wird im Allgemeinen durch bimolekulare Löschprozesse stark vermindert. In flüssiger Phase ist die Stoßzahl eines Triplett-Moleküls mit benachbarten Lösungsmittelmolekülen sehr hoch. Wegen der langen Lebensdauer eines Triplets wird daher stets eine Stoßdesaktivierung eintreten, bevor das Molekül in der Lage ist, seine Energie durch Emission eines Lichtquants abzugeben. Ein besonders guter Triplett-Löcher ist das Sauerstoffmolekül, das selbst in einem Triplettgrundzustand vorliegt. Eine Phosphoreszenz ist daher im Allgemeinen nicht in fluiden Lösungen bei Raumtemperatur zu beobachten, sondern nur, wenn man die Stoßzahl durch geeignete Maßnahmen drastisch senkt. Das geschieht durch Einfrieren der Lösungen. Sogenannte „rigid solvents“ wie EPA (Mischung aus Diethylether, Pentan und Ethanol) oder Kohlenwasserstoffgemische (Methylcyclo-hexan/Isopentan) erstarren beim Abkühlen glasartig ohne zu kristallisieren. Durch Einbetten der zu untersuchenden Moleküle in glasartige Polymere gelingt es, die Stoßdesaktivierung bereits bei Raumtemperatur zu unterdrücken.

Bei Ausschluss bimolekularer Löschprozesse kann die Rückkehr eines  $T_1$ -Moleküls in den  $S_0$ -Zustand außer durch Phosphoreszenzemission nur durch unimolekulares Intersystem Crossing in hoch angeregte Schwingungsterme von  $S_0$  erfolgen.

#### Messmethode zur Bestimmung von Triplett-Lebensdauern

Die Blitzlichtspektroskopie dient ganz allgemein zum Nachweis kurzlebiger Spezies und zum Studium ihres kinetischen Verhaltens. Dabei wird das zu untersuchende System durch einen kurzen, sehr intensiven Lichtblitz angeregt, so dass sich nach Durchlaufen der Desaktivierungskaskade (vgl. Abb. 1) eine gewisse Besetzungsdichte im Triplett  $T_1$  ergibt. Diese nimmt als Funktion der Zeit wieder ab, da keine neu angeregten Spezies nachgebildet werden. In der in Abb. 4 schematisch dargestellten Blitzapparatur wird in die angeregte Probe das Messlicht einer Wolframlampe eingestrahlt, dessen Intensität nach Durchlaufen der Probe und spektraler Filterung mit einem Photomultiplier registriert wird. Das Ausgangssignal der Apparatur ist eine negative Spannung, deren Betrag der Lichtintensität proportional ist. Aus der Form der Abklingkurve kann direkt auf die Kinetik der Entleerung des Triplett-Zustandes geschlossen werden (kinetische Blitzlichtspektroskopie). Die mittlere Lebensdauer  $\tau_T$  des Triplett-Zustandes folgt aus der Abklingkonstante durch die Beziehung  $k_T = \frac{1}{\tau_T}$ .

Voraussetzung für diese Messmethode ist, dass die Halbwertsbreite des Lichtpulses sehr viel kleiner ist als die Lebensdauer der zu untersuchenden Spezies.

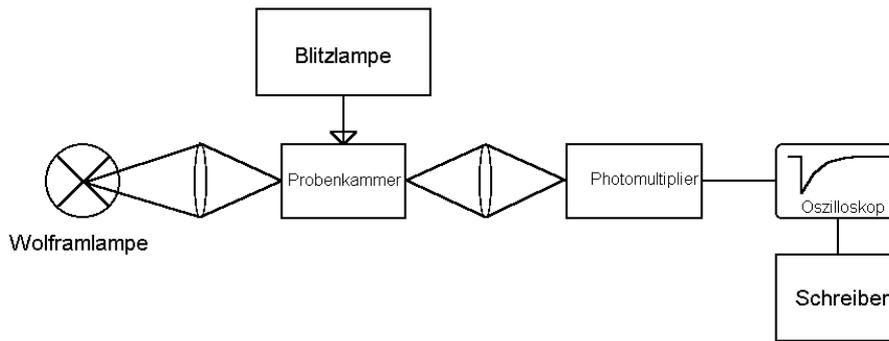


Abbildung 4: Aufbau der Blitzapparatur

### Digitale Speicherung elektrischer Signale

Das analoge Messsignal wird nach dem Eingangsteiler einem Analog/Digital Wandler (ADW oder ADC) zugeführt. In einem einstellbaren Zeitintervall (Sample Time) tastet der AD-Wandler den momentan anliegenden Analogwert ab, wandelt ihn in einen Digitalwert um und speichert ihn. Das kürzeste Zeitintervall bei VKS 22-16 ist 500 ns, das längste ist 25 ms. Die Anzahl der Abtastungen wird durch die Speicherkapazität (beim VKS 22-16) 8 KB = 8192 Punkte pro Kanal) bestimmt.

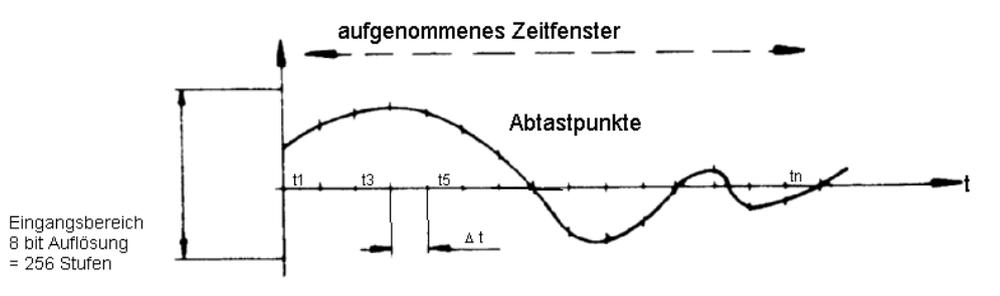


Abbildung 5: Erläuterung der Messmethode  
 Sample Time:  $t = 1/\text{Abtastrate (Hz)}$   
 Speichertiefe:  $n = \text{Zahl der Abtastpunkte}$   
 Zeitfenster:  $n \cdot \Delta t = \text{Aufnahmezeit}$

Die Auflösung von einem AD-Wandler wird in Bit angegeben. 8 bit = 0,4% Auflösung (beim VKS 22-16) bedeutet eine Unterteilung in 256 Stufen.

Die Frequenz der Abtastrate sollte immer ein Mehrfaches der im Messsignal maximal vorkommenden Frequenz sein. Für eine gute visuelle Auswertung sind bei einem sinusförmigen Signal minimal 6 bis 10 Abtastpunkte pro Periode notwendig, d. h. die Abtastfrequenz muss mindestens 6-mal größer als die Signalfrequenz sein. Wird die Abtastrate zu klein gewählt, können bei der Bildschirmdarstellung Fehlinterpretationen entstehen (Abb. 6).

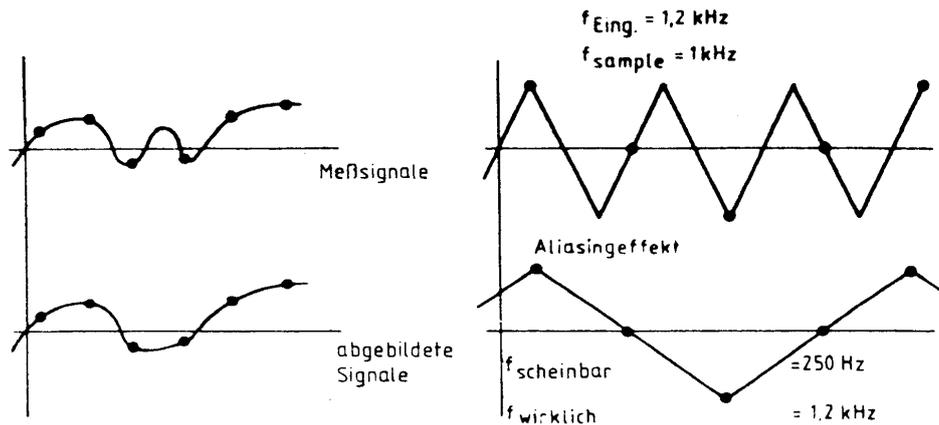


Abbildung 6: Erklärung des Aliasingeffekts

Der „Aliasing Effekt“ kann bei exakt periodischen Eingangssignalen entstehen, wenn die Frequenz der Abtastrate niedriger ist als die halbe Messsignalfrequenz. Um dies zu vermeiden, empfiehlt es sich, dem Signaleingang entsprechend der Abtastrate abstimmbare, steiflankige Tiefpassfilter vorzuschalten.

## Versuchsvorbereitung

1. Informieren Sie sich über die theoretischen Grundlagen des Versuchs (Bedingungen für die Absorption, Lebensdauer von Singulett- und Triplettzuständen, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Triplett-Triplett-Absorption etc.).
2. Machen Sie sich die Funktion der Blitzlichtapparatur klar (Aufgabe der Blitzlampe, der Wolframlampe, etc.)
3. Überlegen Sie sich, welche Form das Messergebnis haben muss (zu erwartender Intensität/Zeit-Verlauf des Blitzes und der eigentlichen Messung).
4. Informieren Sie sich über den grundsätzlichen Aufbau eines Oszilloskops (Braunsche Röhre, Horizontal- und Vertikalablenkung, Trigger).
5. Leiten Sie den Zusammenhang zwischen dem Intensitäts/Zeit-Verlauf und der mittleren Lebensdauer des Triplettzustandes ab, indem Sie voraussetzen, dass die Depopulation des  $T_1$ -Zustandes einer Reaktion erster Ordnung entspricht.
6. Warum wird die Halbwertsbreite des Blitzes bestimmt?

## **Versuchsdurchführung**

1. Machen Sie sich intensiv mit der Darstellung periodischer Signale im Echtzeit-Betrieb des Oszilloskops vertraut.
2. Speichern Sie den Intensität/Zeit-Verlauf des Blitzes und geben Sie diesen auf dem Schreiber aus.
3. Speichern Sie die Abklingkurve einer Triplet-Triplett-Absorption bei der Wellenlänge maximaler Absorption und geben Sie diesen auf dem Schreiber aus.

### **Bedienung der Blitzlichtapparatur:**

Der Blitzkondensator wird durch Betätigung des Kippschalters „Charge“ rechts neben dem Voltmeter „Photoflash Voltage“ geladen. Die Spannung soll 440 V nicht überschreiten. Lassen Sie die Spannung danach auf 400 V absinken und zünden Sie den Blitz mit Hilfe des Tasters „Trigger“. Die Wolframlampe kann mit dem Drehschalter „Mode“ ein- und ausgeschaltet werden.

### **Bedienung des Oszilloskops:**

Eine kurze Bedienungsanleitung befindet sich an der Apparatur und soll vor Versuchsbeginn genau gelesen werden. Empfohlene Einstellungen zu Beginn:

- Alle Tasten sollen zunächst nicht gedrückt sein.
- Zeitabl.: Lebensdauer im ms Bereich.
- Trigger: AC; At. oder Norm. Trig.; Slope + oder – durch Probieren optimieren.
- Mit der Taste „Invert 1“ kann das Eingangssignal von Kanal 1 invertiert werden.
- Die beiden Schiebeschalter „Memory Mode“ zur Aufnahme in Stellung 8K/1, zur Aufnahme der Nulllinie in Stellung 0/1 bringen.

## **Auswertung der Abklingkurve**

Man entnimmt der Abklingkurve  $I(t)$  mindestens 10 Messwerte der Intensität  $I$  bei verschiedenen Zeiten und berechnet die Extinktion als Funktion der Zeit. Unter der Voraussetzung eines Abklingprozesses 1. Ordnung kann dann die Abklingkonstante  $k_T$  ermittelt werden, woraus die mittlere Lebensdauer  $\tau_T$  folgt.

## Literatur

Atkins: „Quanten, Begriffe und Konzepte für Chemiker“

Perkampus: „Lexikon der Spektroskopie“

Atkins: „Physikalische Chemie“

Szabo: „Modern Quantum Chemistry“

Weiterführende Literatur zum Thema:

Nobelaufsätze:

- R. G. W. Norrish: „Blitzlichtphotolyse“, Angew. Chem. 80, 868 (1968)
- G. Porter: „Blitzlichtphotolyse“, Angew. Chemie, 80, 882 (1968)
- M. Eigen: „Die „unmeßbar“ schnellen Reaktionen“, Angew. Chemie. 80, 892 (1968)
- A. Zewail: „Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindungen auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse“, Angew. Chemie, 112, 2688 (2000)

## **Nobelpreis für Chemie 1967**

"for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy"



**Manfred Eigen**



**Ronald George**



**George Porter**



**Wreyford Norrish**

## **Nobelpreis für Chemie 1999**

"for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy"



**Ahmed H. Zewail**

# Versuch 4: Prinzip eines Lasers: N<sub>2</sub>-Superstrahler

## Versuchsziel

Bestimmung einiger charakteristischer Größen der verstärkten spontanen Emission (amplified spontaneous emission-ASE) in Stickstoff-Gas.

## Aufgaben

- Die Apparatur ist entsprechend der Anleitung aufzubauen und so zu optimieren, dass (fast) jede Entladung zu einem Laserblitz führt
- Charakterisieren Sie die spektrale Verteilung der Laserblitze, indem Sie mit Hilfe eines Monochromators die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge (300–900 nm) bestimmen
- Bestimmen Sie zusätzlich die Wellenlänge der Stickstoffemission mit einem Beugungsgitter
- Messen Sie die mittlere Intensität der Laserblitze in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck über der Sekundärfunkenstrecke
- Bestimmen Sie die Pulsdauer der Laserblitze
- Bestimmen Sie die Divergenz des Laserstrahls in Abhängigkeit von der Spaltbreite der Sekundärentladungsstrecke

## Funktionsprinzip eines Stickstoff-Superstrahlers

Der Stickstoff-Superstrahler basiert auf dem Laser-Prinzip, d.h. durch stimulierte Emission wird kohärente Strahlung erzeugt. Eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten stimulierter Emission ist die starke Anregung des Lasermediums, welche im Praktikumsversuch durch eine elektrische Funkenentladung erfolgt. Durch Elektronenstoß und damit verbundene Energieabsorption wird in den Stickstoff-Molekülen ein Elektron aus einem bindenden in ein antibindendes Orbital überführt. Diese Anregung der Elektronen in ein hohes Energieniveau (E<sub>3</sub>, vgl. Abb. 1) wird als Pumpvorgang bezeichnet. Das Pumpen bewirkt eine Besetzung der elektronischen Niveaus weit entfernt von der thermischen Gleichgewichtsbesetzung nach Boltzmann („nicht-thermische“ Energie-Absorption). Kehren die angeregten N<sub>2</sub>-Moleküle in den Grundzustand zurück, geschieht dies schrittweise unter Aussendung von Strahlung im ultravioletten und infraroten Bereich des Spektrums. Dem Stickstoff-Superstrahler liegt das Modell eines Drei-Niveau-Systems zugrunde, d.h. der Laserübergang findet vom Anregungsniveau E<sub>3</sub> in ein vorerst unbesetztes Zwischenniveau E<sub>2</sub>

statt und erst von dort aus findet in einem weiteren Relaxationsprozess der Übergang in das Grundniveau statt. Aufgrund des starken Besetzungsunterschieds zwischen  $E_3$  und  $E_2$  ist für diesen Übergang stimulierte Emission möglich: Nachdem eines der angeregten Moleküle spontan ein UV-Photon emittiert hat, kann dieses seinerseits ein weiteres angeregtes Molekül zur Emission stimulieren. Dabei wird ein zweites Photon identischer Energie frei, welches in die gleiche Raumrichtung und in Phase mit dem stimulierenden emittiert wird. Durch die einsetzende Kettenreaktion wird die Ungleichgewichtsbesetzung sehr schnell abgebaut, wobei intensive kohärente Strahlung frei wird.

Bei gängigen Lasern wird der Prozess der stimulierten Emission verstärkt, indem man das Lasermedium in einen Resonator (Behältnis mit verspiegelten Endflächen) einschließt, der die Strahlung immer wieder in das angeregte Medium zurückreflektiert. Beim Superstrahler wird auf diese Resonatoren verzichtet, selbst ein einmaliger Strahlungsdurchlauf durch das Stickstoff-Gas erzeugt bereits einen intensiven „Laserblitz“.

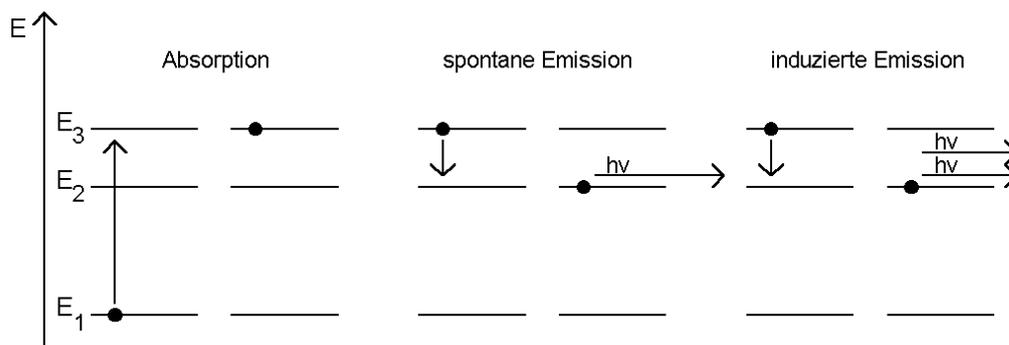


Abb. 1: Energieniveauschema von Stickstoff

## Versuchsdurchführung

Vor dem Beginn des Experiments ist der Versuchsaufbau entsprechend dem Schaltplan (Abb. 2) und der Aufbauskitze (Abb. 3) zu realisieren. Prinzipiell besteht der Aufbau aus zwei Funkenstrecken, einem zweigeteilten Kondensator mit parallel geschalteter Induktivität und einer Hochspannungsquelle.

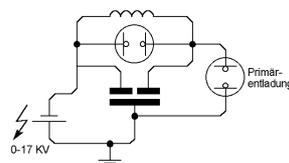


Abb. 2: Schaltplan des  $N_2$ -Superstrahlers

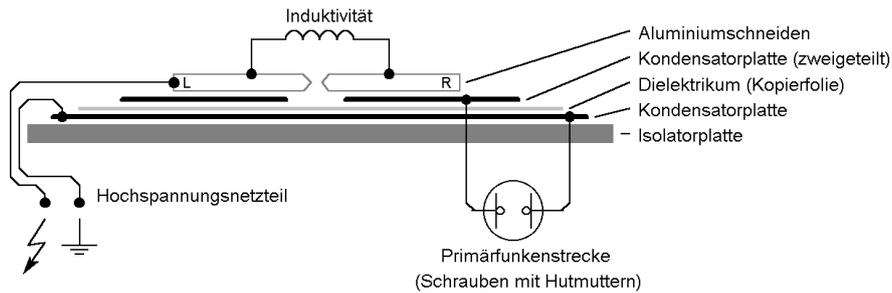


Abb. 3: Aufbau des  $N_2$ -Superstrahlers

Man beginnt mit dem Zusammenbau des Kondensators, indem man mittig auf die große, auf einen Isolator aufgeklebte Aluminiumplatte (die gemeinsame Kondensatorplatte) ein Dielektrikum (Kopierfolie) auflegt, worauf wieder mittig die zwei einzelnen, kleineren Aluminiumplatten gelegt werden. Die größere der beiden Platten liegt links, die andere rechts, wobei zwischen den Platten ein Abstand von wenigen Millimetern verbleibt. Auf diese Platten wiederum legt man zwei Aluminiumschneiden so, dass sie mit der scharfen Kante über dem Abstand der Aluminiumplatten einen schmalen Parallel-Spalt, die Sekundär-Funkenstrecke, bilden, an welcher die Anregung der Stickstoffmoleküle stattfindet. Die leitende Verbindung der beiden Aluminiumschneiden wird über eine Induktivität hergestellt, die mittels Schrauben auf den Schneiden zu befestigen ist. Als Funkenstrecke für die Primärentladung dienen zwei Schrauben mit aufgesetzten Hutmuttern, von denen die eine auf der Kondensatorgrundplatte und die andere auf dem Rand der rechten oberen Kondensatorplatte zu liegen kommt. Der Abstand der Funkenstrecke sollte ca. 4 mm betragen. Dann ist für einen Überschlag eine Spannung von etwa 9 kV nötig. Die geerdete Seite der Hochspannungsversorgung wird an die Kondensatorgrundplatte angelegt. Der hochspannungsführende Teil wird mit der Schraube in der linken Aluminiumschneide verbunden.

### **Der Aufbau ist vor der Inbetriebnahme vom Assistenten zu kontrollieren!**

#### Inbetriebnahme

Vor dem Einschalten der Hochspannungsversorgung sind die Regler für die Spannung und den Strom in 0-Stellung (Linksanschlag, d.h. gegen den Uhrzeigersinn auf Anschlag drehen) zu bringen. Nach Inbetriebnahme des Netzgerätes regelt man die Spannung so lange langsam herauf, bis ein Überschlag zwischen den Hutmuttern stattfindet (erkennbar am lauten Knall

und einem grellen Blitz), höchstens jedoch bis ca. 10 kV. Hat kein Überschlag stattgefunden, Regler wieder in die 0-Stellung bringen, **den Hochspannungsstecker ziehen und den Kondensator unbedingt entladen, d.h. mittels eines Kabels kurzschließen.** Danach können die Hutmuttern gefahrlos etwas näher zusammen geschoben werden, um die Spannung für die Primärentladung zu verringern. Der Abstand zwischen den Elektroden der Primärfunkenstrecke ist für den Betrieb so einzustellen, dass bei einer Spannung von 8,5–9 kV dauerhaft mit einer Frequenz von einigen Hertz Entladungen stattfinden. Der Regler für den Ladestrom bleibt immer in der 0-Stellung!

### **Hinweise zur persönlichen Sicherheit**

**Seien Sie sich immer bewusst, dass hier mit lebensgefährlicher Hochspannung gearbeitet wird. Überlegen Sie sich jeden Handgriff genau, bevor Sie ihn durchführen. Veränderungen am Versuchsaufbau dürfen nur vorgenommen werden, wenn der spannungsführende (rote) Stecker vom Netzgerät (im Gehäuse versenkter Anschluss) getrennt ist (auch bei 0-Stellung des Spannungsreglerknopfes) und die Kondensatorplatten durch wiederholtes Kurzschließen entladen sind.**

**Darüber hinaus sollten Sie sich stets der Tatsache bewusst sein, dass Sie mit sehr intensiver Strahlung im ultravioletten Bereich arbeiten, die auch bei kurzen Kontaktzeiten schon zu irreparablen Schädigungen der Haut und insbesondere der Augen führen kann. Der gerichtete Strahl (auch am rückwärtigen Gehäuseteil!) muss daher bei Justierarbeiten unbedingt abgeblendet werden. Während des Betriebs sollten alle reflektierenden Gegenstände (Armbanduhren, Handschmuck) vom Strahlengang ferngehalten werden!!!**

### **Messung von charakteristischen Kenngrößen**

Die Bestimmung der spektralen Verteilung der emittierten Strahlung erfolgt mittels eines Monochromators und eines Photomultipliers. Die Spannungssignale werden in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf ein Oszilloskop ausgegeben. Der Messaufbau dazu ist dabei so im Abstand von ca. 0,5 Meter gegenüber dem Superstrahler aufzubauen, dass der Laserblitz vollständig in den Monochromatorspalt einfallen kann. Ist diese Bedingung gewährleistet, registriert man das Spektrum (300-900 nm), indem man in sinnvollen Wellenlängenschritten die zugehörigen Spannungssignale am Oszilloskop aufnimmt.

Vor dem Einschalten der Hochspannungsversorgung des Photomultipliers sind sowohl der Eingangs- als auch der Ausgangspalt des Monochromators vollständig zu schließen. Während der Messungen wird der Eingangspalt maximal geöffnet und der Ausgangspalt vor dem Photomultiplier soweit geöffnet, dass die Spannungsspitze maximal 10 V beträgt.

Die Pulsdauer der Laserblitze kann ebenfalls mittels des zuvor beschriebenen Messaufbaus durch geeignete Einstellungen am Oszilloskop direkt abgelesen und zur Dokumentation auf einen Rechner übertragen werden.

Zur Überprüfung (Bestätigung) der mit dem Monochromator ermittelten Messwerte, soll die Wellenlänge des Laserblitzes zusätzlich mit einem Beugungsgitter ermittelt werden. Dazu wird das Gitter in einem gewissen Abstand vor der Apparatur aufgebaut und der Abstand der Beugungsmaxima zwischen 0. und 1. Ordnung auf einem entfernt liegenden Schirm vermessen.

Die Divergenz des Laserstrahles in Abhängigkeit vom Abstand des Entladungspaltes zwischen den Aluminiumschneiden wird über den Strahldurchmesser in definiertem Abstand auf einem Schirm bestimmt.

Die Messung der Intensität der Laserblitze in Abhängigkeit vom Stickstoffdruck über der Sekundärfunkenstrecke erfolgt mit demselben Messaufbau, der zur Wellenlängenbestimmung verwendet wurde. Der Monochromator wird jetzt allerdings auf die zuvor ermittelte Wellenlänge der Laseremission eingestellt.

Alle Messungen sind mehrfach durchzuführen und die Ergebnisse entsprechend zu mitteln.

- Man informiere sich vor Versuchsbeginn über
  - das allgemeine Funktionsprinzip eines Lasers
  - die verschiedenen Lasertypen
  - Resonatormoden, Modenkopplung, q-switching
  - Einstein-Koeffizienten
  - Anregungsmechanismen
  - Besetzungsinversion, Zwei-, Drei- und Vier-Niveausysteme



# Versuch 5: Bestimmung der Avogadro-Konstanten

## Theorie

Oberflächenaktive Substanzen mit langen aliphatischen Ketten bilden auf der Wasseroberfläche unlösliche monomolekulare Filme. Tropft man z. B. eine Lösung einer langkettigen Fettsäure in Cyclohexan auf eine Wasseroberfläche, so spreiten die Tropfen, und nach Verdunsten des Lösungsmittels bleiben die Moleküle in monomolekularer Schicht zurück. Sie sind dann in zwei Dimensionen frei beweglich und verhalten sich bei sehr großen Molekülabständen wie ein zweidimensionales Gas. In der dritten Dimension (senkrecht zur Oberfläche) können sie ihre Lage nicht verändern. Die polaren Gruppen verhindern, dass das Molekül vollständig aus dem Wasser herausgedrückt wird.

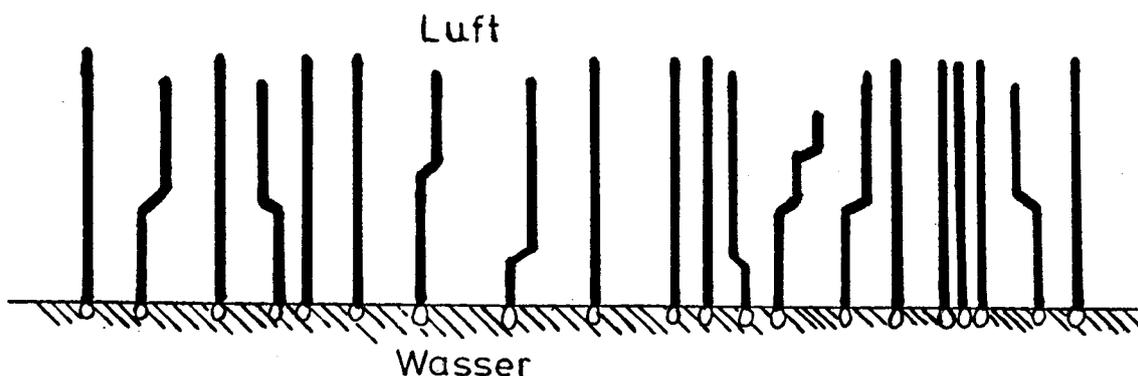


Abb. 1: Fettsäuremolekül an einer Grenzfläche Luft/Wasser

Die Moleküle befinden sich in thermischer Bewegung. Verkleinert man die zur Verfügung stehende Oberfläche, so muss Arbeit aufgewendet werden. Die hierzu notwendige Kraft ist proportional der Strecke, an der sie angreift. Die auf die Längeneinheit bezogene Kraft nennt man den Schub  $\pi$ , gemessen in dyn/cm.

Erhöht man den Schub weiter, so erreicht man schließlich eine dichte Packung der Paraffinketten. Bei weiterer Schuberhöhung bricht der Film zusammen, er kollabiert. Mehrere monomolekulare Schichten schieben sich übereinander und der definierte Aufbau geht verloren. Dieser Vorgang ist irreversibel.

Der Querschnitt der Paraffinkette der anti-Konformation lässt sich aus folgenden Moleküldaten ermitteln (diese Fläche kann näherungsweise als Rechteck betrachtet werden):

$$r_{\text{Ckov}} = 77\text{pm} \quad \text{Bindungswinkel } \varphi_1 \approx 110^\circ$$

$$r_{\text{Hkov}} = 32\text{pm} \quad \text{Bindungswinkel } \varphi_2 \approx 110^\circ$$

$$r_{\text{HVdW}} = 120\text{pm}$$

$r_{\text{ikov}}$  bzw.  $r_{\text{IVdW}}$  sind die kovalenten bzw. van der Waalschen Atomradien.

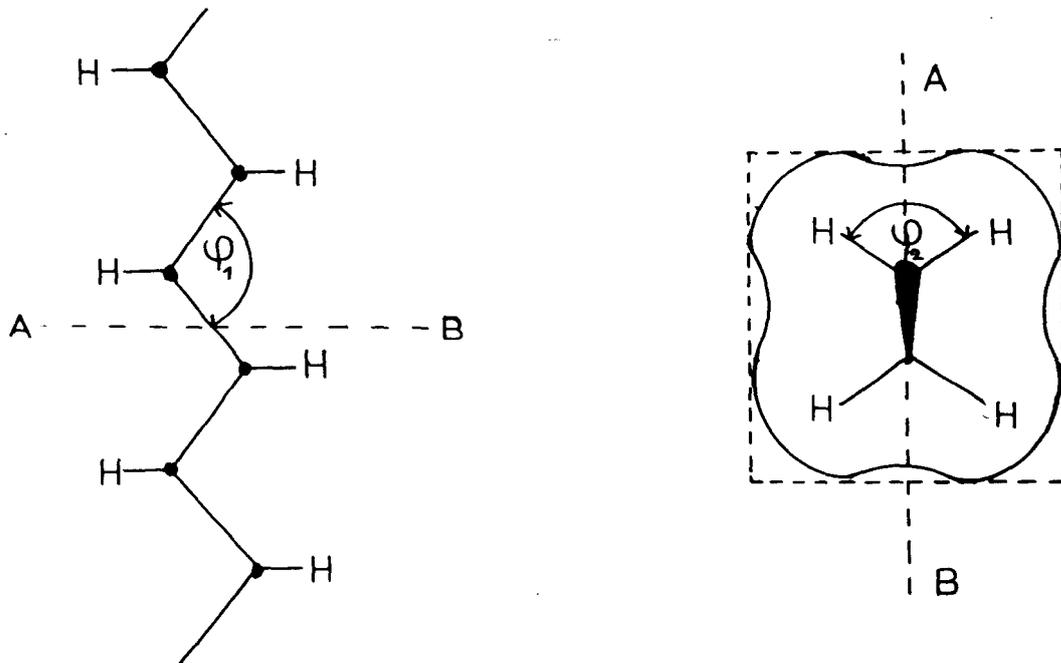


Abb. 2: Ausschnitt aus einer senkrecht stehenden Paraffinkette in antiplanarer Konformation und Schnitt A-B senkrecht zur Längsachse.

In monomolekularen Filmen und biologischen Membranen ist die Bildung einer gauche-anti-gauche-Konformation, einer sogenannten Kinke, strukturell günstiger, als die Bildung einer einzelnen gauche-Konformation. Die gauche-Konformation einer C-C-Bindung ist um etwa 3,348 kcal/mol energiereicher als die anti-Konformation.

### Aufgabe

Die Schub/Fläche-Isothermen einer reinen Subphase sowie der Rückstände von Cyclohexan sind aufzunehmen.

Aus Messungen der Schub/Fläche-Isothermen verschiedener Substanzen ist die Avogadrosche Konstante zu bestimmen. Zusätzlich ist eine quantitative Fehlerbetrachtung anzustellen.

Die Form der Schub/Fläche-Isothermen ist zu diskutieren; insbesondere sind folgende Fragen zu beantworten:

Inwiefern verhalten sich die untersuchten Filme ähnlich wie Gase, Flüssigkeiten oder

Festkörper? - Gegebenenfalls sind Kompressibilitäten abzuschätzen und mit entsprechenden Literaturwerten zu vergleichen.

Welchen Beitrag liefern die Rotationsisomere der Paraffinkette zur Fläche, welche der Film beansprucht? Die Anzahl der bei Raumtemperatur in der Kinken-Konformation vorliegenden Moleküle des Films ist grob abzuschätzen.

## **Versuchsaufbau:**

### Zubehör

- 1 Filmwaage mit Steuergerät
- 1 Lösung Palmitinsäure in Cyclohexan (ca. 40mg/l)
- 1 Lösung Stearinsäure in Cyclohexan (ca. 40mg/l)
- 1 Lösung Arachinsäure in Cyclohexan (ca. 40mg/l)
- 1 Lösung Tristearinsäure in Cyclohexan (ca. 20mg/l)
- Vollpipetten 0,5 und 1ml
- 1 Becherglas
- Talkum
- Modelle von Fettsäuren
- Wasserstrahlpumpe und Absaugschlauch

Das Messprinzip beruht auf einer kontinuierlichen Messung des Filmdruckes (Schubes)  $\pi$  (Differenz der Oberflächenspannungen zwischen reiner Oberfläche und Oberfläche mit gespreiteten Molekülen) als Funktion der den Molekülen zur Verfügung stehenden Fläche  $A$ . Die bei konstanter Temperatur erhaltenen Filmdruck/Flächen-Diagramme ähneln in vieler Hinsicht den Druck/Volumen-Diagrammen realer Gase.

Die Messung des Filmdruckes wird auf der ursprünglich von Langmuir eingeführten Filmwaage mit rechteckiger Trogform durchgeführt. Die vorhandene R&K-Filmwaage ist jedoch in allen Bereichen weitgehend automatisiert, so dass sie mit der ursprünglichen Ausführung nicht mehr vergleichbar ist. Das Prinzip einer Filmwaage geht aus Abb. 4 hervor.

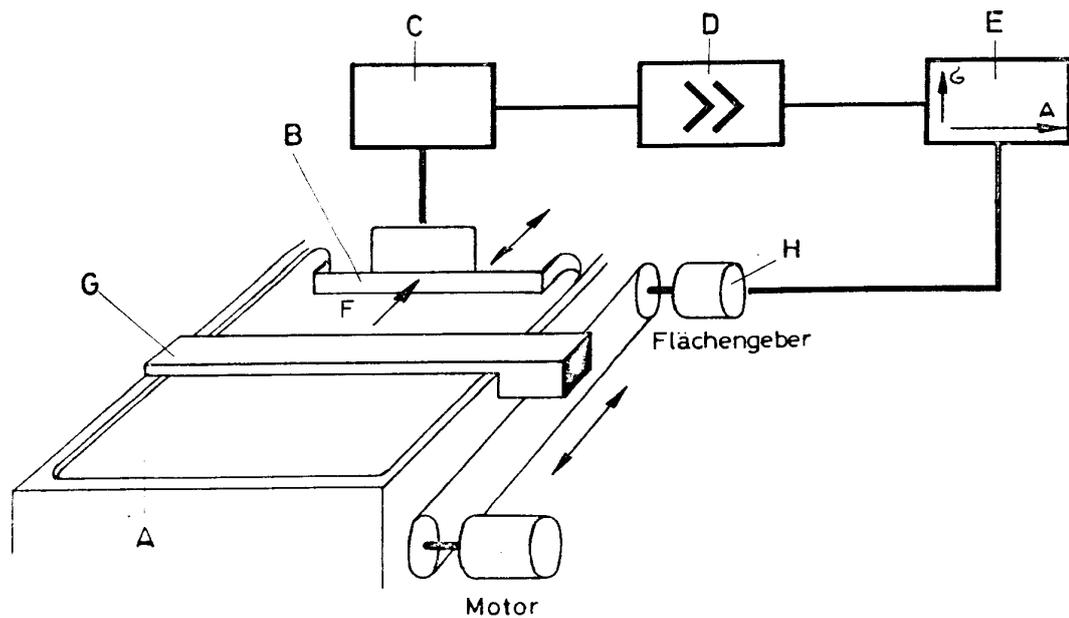


Abb. 4: Messprinzip einer Filmwaage

Die zur Aufnahme des Filmes notwendige Trägerflüssigkeit (Subphase) befindet sich in einem teflonisierten Metalltrog (A).

Die Differenz der Oberflächenspannungen wird bei der Praktikumsapparatur mit einer Wilhelmi-Waage bestimmt

$$\pi = \pi_o - \pi_F$$

$\pi_o$  = Oberflächenspannung der reinen Subphase

$\pi_F$  = Oberflächenspannung der filmbedeckten Subphase

und mit Hilfe einer Computer-Software aufgenommen.

Die gespreiteten Moleküle befinden sich auf der durch die Messbarriere (B) und die Schubbarriere (G) begrenzten Fläche A. Die Schubbarriere wird durch einen Motor angetrieben und verändert das Flächenangebot des Filmes. Ein Flächengeberpotentiometer, das simultan mit der Schubbarriere bewegt wird, wandelt die Fläche A in eine proportionale Gleichspannung um, die ausgegeben wird.

### **Versuchsdurchführung:**

Zunächst werden die Schubbarrieren auf geringen Abstand zueinander gefahren und die Substratflüssigkeit (Leitungswasser) in den Trog gegossen; die Subphase soll etwa 1 mm über

den Trogrand. stehen. Anschließend werden die Schubbarrieren auseinander gefahren. Nun kann eine zu untersuchende Substanz gespreitet werden, indem eine geeignete Menge der Fettsäure-Lösung aus einer Pipette auf die Subphase getropft wird. Etwa 3 min. nach dem Auftropfen ist das Lösungsmittel hinreichend verdampft, sodass mit der Messung begonnen werden kann. Nach vollständiger Kompression des Filmes wird der Vorschub gestoppt und der Film sowie die Substratflüssigkeit werden mittels einer Wasserstrahlpumpe aus der Filmwaage gesaugt.

### **Auswertung:**

Aus den gemessenen Schub/Fläche-Isothermen wird die Fläche bestimmt, bei welcher alle Paraffinketten parallel zueinander und senkrecht zur Substratoberfläche stehen.

### **Literatur:**

N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, S. 1-7, 17-19



# Versuch 6: Phasendiagramm einer Zweikomponentenmischung

## Stichworte für die Versuchsvorbereitung

Zustandsdiagramme, Mischphasen, Phasengleichgewichte, Gibbssches Phasengesetz, Flüssige Kristalle, Doppelbrechung, Polarisationsmikroskopie, Thermo-Mikroanalyse

## Theorie

### Phasendiagramme

Beobachtet man für eine Substanz einen Existenzbereich mit homogener chemischer Zusammensetzung und räumlich konstanten physikalischen Eigenschaften, so bezeichnet man diesen als Phase (nach dem griechischen Wort für „Erscheinungsform“). Durch Variation der Zustandsvariablen (z. B. Druck, Temperatur) können die Eigenschaften einer Phase in einem gewissen Rahmen verändert werden (z. B. Abkühlen eines Gases) oder der Übergang in eine andere Phase induziert werden (Kondensation des Gases zur Flüssigkeit bei Unterschreiten der Siedetemperatur). Ein derartiger Phasenübergang erscheint im zugehörigen Phasendiagramm als Phasengrenzlinie, die den Koexistenzbereich zweier Phasen darstellt. Innerhalb dieses Koexistenzbereichs weisen beide Phasen ein identisches chemisches Potential auf. Im Folgenden wird ein Ein-Komponenten-System betrachtet. Der Verlauf der Phasengrenze ist daher bestimmt durch die Bedingungen:

$$\mu(1) = \mu(2) \quad (1)$$

$$d\mu(1) = d\mu(2) \quad (2)$$

( $\mu(i)$ : chem. Potential der Phase  $i$ ).

Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (3)$$

( $S_m$ : molare Entropie,  $V_m$ : molares Volumen) ergibt sich daraus die Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}, \quad (4)$$

die den Verlauf der Phasengrenzlinien beschreibt und allgemein für alle Phasenübergänge gilt, die mit einer sprunghaften Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen Enthalpie, Entropie und Volumen verbunden sind. Dazu gehören z. B. die klassischen Phasenumwandlungen wie das Schmelzen und Verdampfen eines Stoffes.

Die daraus abgeleitete Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (5)$$

( $\Delta_v H$ : Verdampfungsenthalpie) beschreibt beispielsweise die Dampfdruckkurve einer Substanz mit idealem Verhalten in der Gasphase.

Das Phasenverhalten einer Substanz oder eines Mischsystems wird qualitativ durch die Gibbssche Phasenregel (10) wiedergegeben, die die Anzahl  $F$  der Zustandsvariablen angibt, die frei variiert werden können, ohne dass eine zusätzliche Phase auftritt bzw. verschwindet. Dieser Regel liegt die Überlegung zugrunde, dass zur eindeutigen Beschreibung eines Systems mit  $P$  Phasen, das aus  $K$  unabhängigen Komponenten zusammengesetzt ist,

$$V = (K - 1) \cdot P + 2 \quad (8)$$

Variablen nötig sind. Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wird durch  $(K-1)$  Molenbrüche beschrieben, zusätzlich sind Temperatur und Druck als Zustandsvariablen zu berücksichtigen. Aufgrund der Gleichgewichtsbedingung (1) sind die in Gleichung (8) aufgeführten Variablen jedoch durch

$$B = K(P - 1) \quad (9)$$

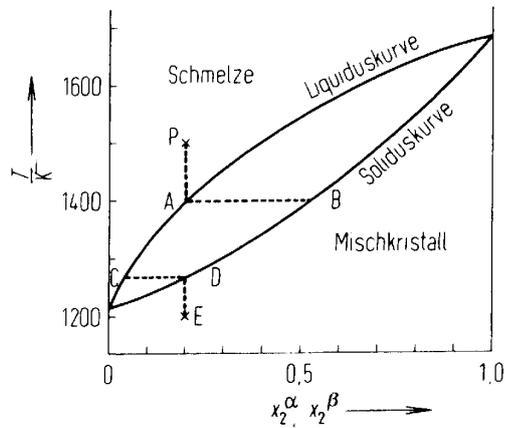
Bedingungsgleichungen miteinander verknüpft. Die Anzahl der Varianzen  $F$  beträgt demnach

$$F = V - B = K - P + 2 \quad (10)$$

Bei binären Mischsystemen mit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen und in der festen Phase ähnelt das Schmelzdiagramm dem Siedediagramm zweier mischbarer Flüssigkeiten (Abb. 1). Solidus- und Liquiduskurve schließen ein Mischphasengebiet ein. Die Zusammensetzung und das Mengenverhältnis von Feststoff und Schmelze lassen sich aus den Schnittpunkten der Konode mit der Solidus-/Liquiduskurve bzw. über das Hebelgesetz

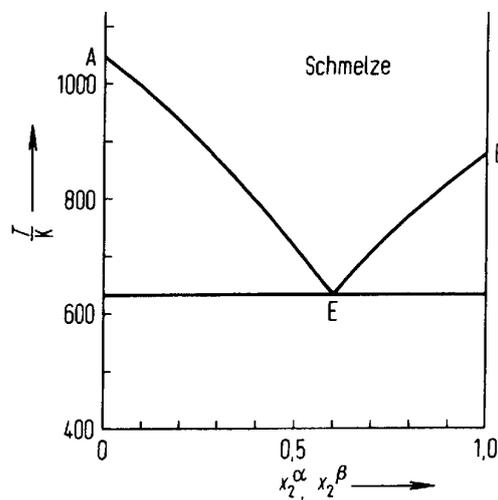
$$n_1 l_1 = n_2 l_2 \quad (11)$$

( $n_i$ : Stoffmenge in Phase  $i$ ,  $l_i$ : Konodenabschnitt der Phase  $i$ ) ermitteln.



**Abb. 1:** Schmelzdiagramm eines Systems mit vollständiger Mischkristallbildung (Ge/Si)

Mischen sich die zwei Komponenten A und B zwar in der flüssigen Phase, bilden aber in der festen Phase keine Mischkristalle, so tritt ein Eutektikum (griech. „gut schmelzend“) auf (Abb. 2).



**Abb. 2:** Schmelzdiagramm eines Systems ohne Mischkristallbildung (KCl/LiCl)

Bei idealem Mischungsverhalten der Schmelze gilt näherungsweise für die Liquiduskurven :

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T_A^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_B}{R} \left( \frac{1}{T_B^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

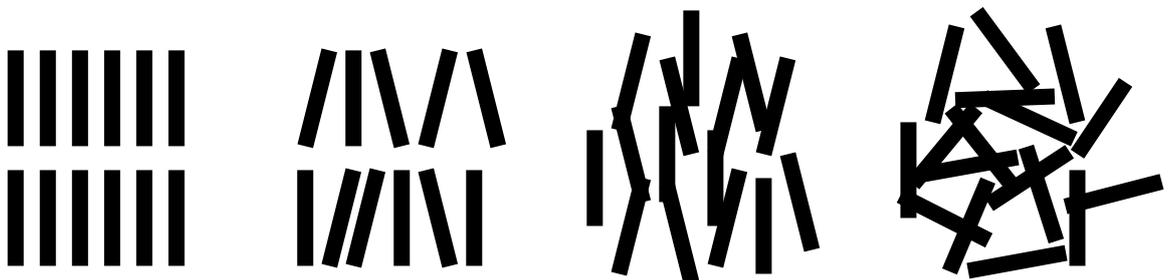
Die beiden durch die Gleichungen gegebenen Liquiduskurven AE und EB schneiden sich im eutektischen Punkt E.

Neben diesen beiden Grundtypen von Schmelzdiagrammen treten noch verschiedene Mischformen auf, wenn die Komponenten nur teilweise mischbar sind. Weitere Varianten treten auf, wenn die Komponenten eine oder mehrere Verbindungen miteinander bilden (Peritektikum, Dystektikum).

### Flüssige Kristalle

(s. Abb. 3)

Kristalle weisen eine streng regelmäßige Anordnung ihrer Bausteine (Atome, Moleküle, Ionen) auf. Sowohl die Positionen als auch die Orientierungen der Kristallbausteine sind regelmäßig; man spricht von Positions- und Orientierungsfernordnung. Als Folge dieser Fernordnungen haben Kristalle richtungsabhängige (anisotrope) physikalische Eigenschaften (Brechzahl, Wärmeleitfähigkeit, Spaltbarkeit). In gewöhnlichen Flüssigkeiten gibt es keine Fernordnungen; ihre physikalischen Eigenschaften sind richtungsunabhängig (isotrop).



**Abb. 3:** Kristall, smektischer und nematischer Flüssigkristall sowie isotrope Flüssigkeit

Zwischen diesen beiden Extremen gibt es Übergangszustände, in denen nur bestimmte Fernordnungen auftreten. Flüssigkristalle (oder flüssige Kristalle) sind fluide Substanzen mit einer ausgeprägten Orientierungsfernordnung der Moleküle. Flüssigkristalline Phasen werden besonders von stäbchen- oder scheibenförmigen Molekülen gebildet. Die Kombination von

Anisotropie und Fluidität verleiht den Flüssigkristallen bemerkenswerte physikalische Eigenschaften, die auch technisch genutzt werden (z. B. Flüssigkristall-Anzeigen, optische Modulatoren, Temperatursensoren). Man kennt heute rund zwanzig verschiedene Flüssigkristall-Strukturen, die sich in der relativen Anordnung der Moleküle in der jeweiligen Phase unterscheiden. Als Haupttypen unterscheidet man die nematische Phase, in der die Moleküle lediglich eine Orientierungsfernordnung aufweisen, und die smektischen Phasen, in denen zusätzlich noch eine gewisse Positionsfernordnung in Form einer Schichtstruktur vorliegt.

In diesem Versuch werden flüssigkristalline Substanzen verwendet, da sie häufig mehrere Phasenumwandlungen in einem relativ kleinen und experimentell gut zugänglichen Temperaturbereich zeigen. Darüber hinaus sind die Umwandlungen aufgrund der speziellen optischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen mit einfachen Mitteln sehr gut zu beobachten.

### **Polarisationsmikroskopie**

Die Polarisationsmikroskopie wird für die Untersuchung anisotroper (doppelbrechender) Objekte (Kristalle, gereckte Fasern und Folien, Flüssigkristalle) eingesetzt. Der Aufbau eines Polarisationsmikroskopes unterscheidet sich nicht wesentlich von einem 'normalen' Mikroskop (s. Abb. 4). Es besteht aus einem Beleuchtungssystem (2 bis 11) und dem eigentlichen Mikroskop mit Objektiv (14) und Okular (24). Beim Polarisationsmikroskop befinden sich zusätzlich im Beleuchtungsstrahlengang und zwischen Objektiv und Okular je ein Linearpolarisator (Polarisator (7) und Analysator (18)). Einige Zusatzlinsen und Blenden erlauben besondere Mikroskopiertechniken. Die beiden Polarisatoren sind normalerweise gekreuzt, d. h. der Winkel zwischen den Polarisationsebenen von Polarisator und Analysator beträgt 90 Grad. Das Gesichtsfeld im Mikroskop erscheint in diesem Fall dunkel, da die vom Polarisator erzeugte linear polarisierte Strahlung den Analysator nicht passieren kann. Auch isotrope Objekte wie Gase, gewöhnliche Flüssigkeiten, Glas und amorphe Festkörper erscheinen im Mikroskop völlig dunkel. Bringt man dagegen eine doppelbrechende (anisotrope) Substanz in den Strahlengang, so wird der Polarisationszustand des Lichtes durch das Objekt verändert (Voraussetzung: Der Winkel zwischen der optischen Achse des Objektes und dem E-Vektor des linear polarisierten Lichtstrahles muss verschieden von 90 Grad sein) und ein Teil des Lichtes kann infolgedessen den Analysator passieren. Beim Drehen des Objektes zwischen den Polarisatoren wechselt die Intensität des Objektbildes periodisch; nach jeweils 90 Grad wird das Objekt praktisch schwarz, da die Projektion der

optischen Achse des Objektes auf die Objektebene mit der Orientierung eines der Polarisatoren zusammenfällt. In den dazwischen liegenden Sektoren hellt das Objekt auf. Oft sind dabei vielfältige Farberscheinungen zu beobachten, die auf Interferenz zurückzuführen sind.

### **Thermo-Mikroanalyse**

Die thermische Analyse von anisotropen (doppelbrechenden) Substanzen und Mischsystemen kann in einem heizbaren Polarisationsmikroskop mit wenig Substanz in relativ kurzer Zeit durchgeführt werden. Dazu wird eine kleine Substanzmenge unter dem Mikroskop erwärmt und man beobachtet die temperaturbedingt auftretenden Änderungen des mikroskopischen Erscheinungsbildes (Textur). Geht die Substanz beispielsweise beim Aufheizen von einer anisotropen Phase in eine isotrope Phase über (z. B. Schmelzen einer kristallinen Substanz unter Bildung einer isotropen Flüssigkeit), so beobachtet man bei der entsprechenden Phasenumwandlungstemperatur eine rasche Schwärzung des mikroskopischen Bildes. Diese Methode ist besonders bei den oft polymorphen flüssigkristallinen Substanzen von Vorteil, da die auftretenden Phasen meist schon anhand ihrer Textur identifiziert werden können.

Eine Übersicht über die in einem Mischsystem auftretenden Phasen sowie über die Mischbarkeit und evtl. auftretende Mischkristall- oder Verbindungsbildung kann häufig mit einem einzigen Versuch erhalten werden. Dazu werden die Schmelzen der beiden reinen Komponenten miteinander in Kontakt gebracht. In der Kontaktzone bildet sich durch Diffusion ein Konzentrationsprofil aus, in welchem der Molenbruch durchgängig von 0 bis 1 variiert. In einem solchen Präparat können in einem einzigen Versuch alle im Mischsystem auftretenden Phasen und Phasenübergänge beobachtet werden. Darüber hinaus lässt sich auf diese Weise sehr einfach die eutektische Temperatur eines Systems bestimmen.

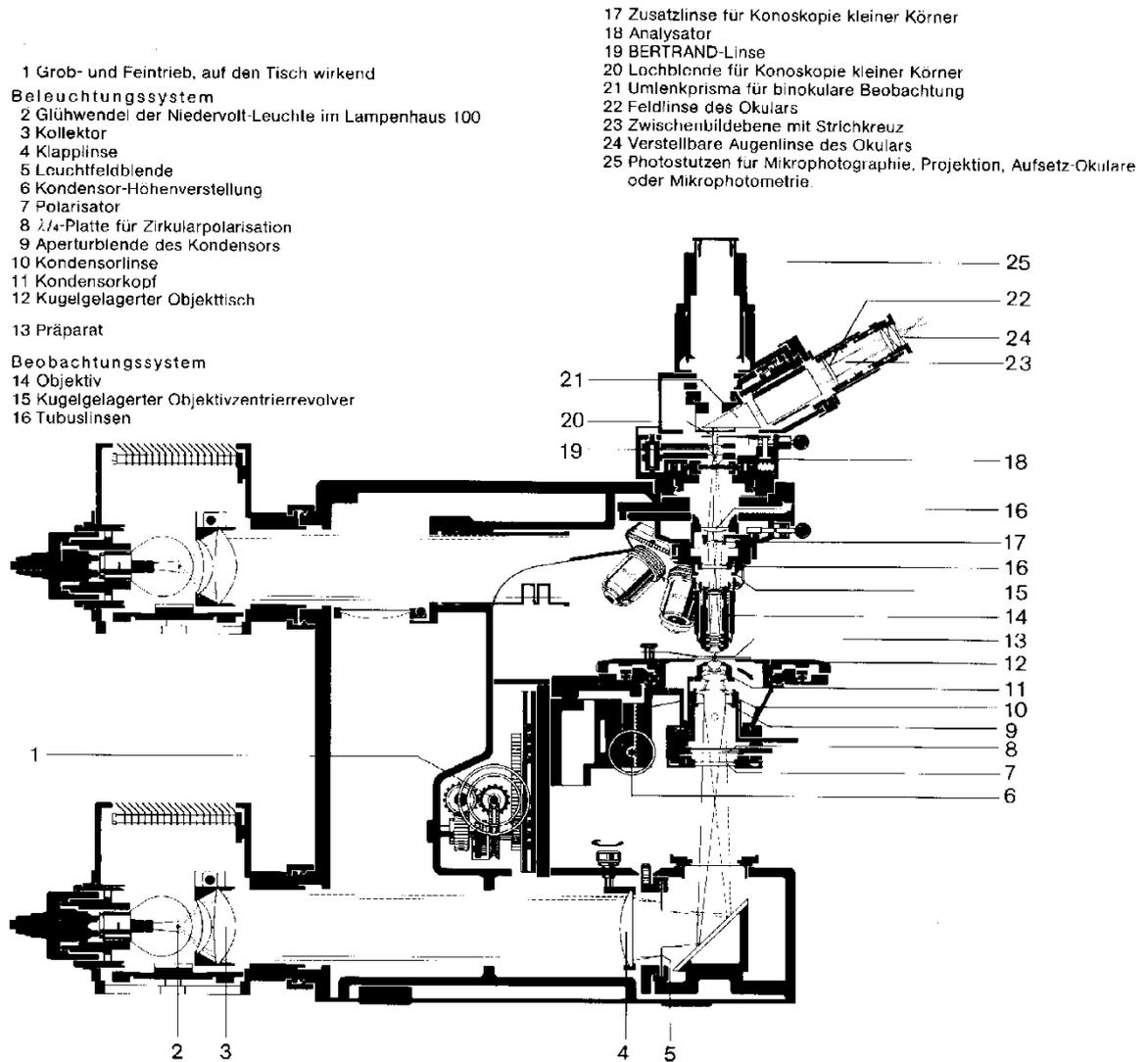


Abb. 4: Aufbau eines Mikroskops



# V 7: Interferenz und Holographie

## Motivation

Ebenso wichtig wie der Teilchencharakter des Lichts ist der Wellencharakter. Auf ihm beruht die Fähigkeit zur Interferenz elektromagnetischer Strahlung: Die Überlagerung von zwei Lichtstrahlen muss nicht zwangsläufig überall zu einer höheren Intensität führen, sondern die Lichtstrahlen können sich auch -abhängig von ihrer Phase- ganz oder teilweise auslöschen. Auf der Speicherung und Rekonstruktion der Interferenzmuster, die auf diese Weise entstehen, beruht die Holographie. Ein Hologramm enthält mehr Informationen als eine einfache Photographie, nämlich Informationen über die Phase des Lichts. Daher kann mit Hilfe eines Hologramms die dreidimensionale Gestalt eines Objekts abgebildet und rekonstruiert werden.

## Theorie zu Beugung und Holographie

### Wellencharakter des Lichts und Interferenz

Licht hat sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften. Die bei der Holographie ausgenutzten Beugungserscheinungen an Gittern lassen sich durch die Beschreibung des Lichts als Welle erklären. Die Initiierung der zur Schwärzung des holographischen Films führenden photochemischen Prozesse hingegen wird von der Teilchentheorie beschrieben.

Beschreibt man das Licht als Welle, so ist die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts umgekehrt proportional zu seiner Frequenz  $\nu$ :  $\lambda = \frac{n \cdot c_0}{\nu}$ . Hierbei ist  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im

Vakuum ( $c_0 = 299792458$  m/s) und  $n$  der Brechungsindex des Mediums, in dem sich das Licht ausbreitet.

Lichtwellen breiten sich senkrecht zu ihrer Schwingungsrichtung aus. Hat ein Lichtbündel eine ebene Wellenfront, so breitet es sich gerade im Raum aus, ohne dabei seinen Durchmesser zu verändern. Man bezeichnet es als kollimiert.

Eine konvexe Wellenfront führt dazu, dass das Lichtbündel divergiert, bei einer konkaven Wellenfront konvergiert es.

Unter Interferenz versteht man die besondere Eigenschaft von Wellen, sich durch Überlagerung gegenseitig verstärken, aber auch abschwächen zu können. Ob sich zwei Wellen verstärken oder abschwächen, ist von ihrer Phasenlage abhängig: Wenn zwei Wellen gleicher Wellenlänge in Phase schwingen (Phasenwinkel  $\varphi = 0^\circ$ ), verstärken sich die beiden Wellen; wenn sie um  $180^\circ$  phasenverschoben sind, schwächen sie sich ab bzw. löschen sich im Falle gleicher Amplituden sogar völlig aus (siehe Abb. 1**Abbildung**).

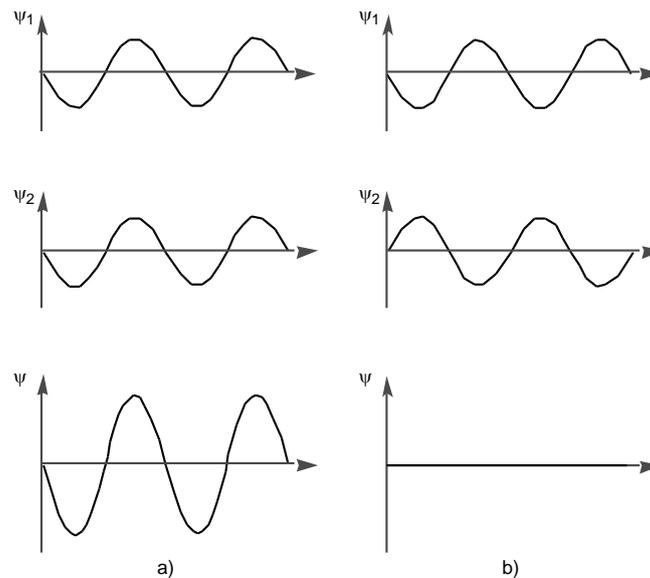


Abbildung 1: Interferenz zweier Wellen: Verstärkung (a) und Auslöschung (b)

Sind die Wellen um einen anderen Winkel phasenverschoben, so verstärken sich die Wellen an einigen Stellen, während sie sich an anderen Stellen abschwächen (siehe Abb. 2).

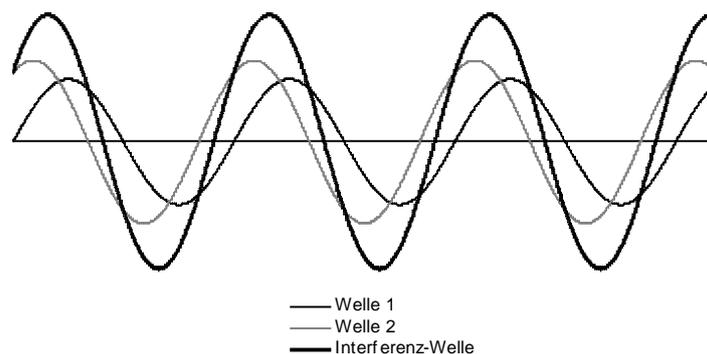


Abbildung 2: Interferenz zweier Wellen gleicher Wellenlänge aber unterschiedlicher Phase und Intensität

Damit eine stationäre Interferenz auftreten kann, müssen die interferierenden Wellen gleiche Wellenlänge, einen zeitlich konstanten Phasenunterschied und die gleiche Schwingungsrichtung haben. Solche Wellen nennt man kohärent.

### Beugungsgitter

Trifft ein kollimierter Lichtstrahl auf ein Gitter mit einer Gitterkonstante  $g$ , die nicht wesentlich größer ist als die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts, so entspricht die Intensitätsverteilung auf einem Schirm, der sich in Kontakt mit dem Gitter oder in dessen optischem Nahfeld befindet, dem Schatten des Gitters.

Hat der Schirm einen Abstand vom Gitter, der zwar größer als  $\lambda$ , aber kleiner als  $s^2/\lambda$  ist (mit

s als größter Ausdehnung einer Gitterspalte), so erscheint auf ihm ein kompliziertes Interferenzmuster, das durch Überlagerung von Kugelwellen entsteht. Dieser Fall wird als Fresnel-Beugung bezeichnet, der Bereich in dem er auftritt als erste Fresnelsche Zone.

Vergrößert man die Entfernung des Schirms vom Gitter noch weiter, so gelangt man in den Bereich der Fraunhofer-Beugung, das Beugungsmuster vereinfacht sich. Es besteht nun aus einer Reihe von Punkten, deren Abstand umso größer ist, je kleiner die Gitterkonstante ist.

Wenn es sich bei dem Licht um weißes, also polychromatisches Licht handelt, so sind die Punkte (mit Ausnahme des mittleren) zusätzlich noch in die Spektralfarben aufgespalten. Diese Beobachtung läßt sich folgendermaßen erklären: Von jeder Spalte des Gitters geht eine Zylinderwelle aus. Diese konvexen Wellenfronten überlagern sich und interferieren derart miteinander, dass unter den Winkeln  $\alpha_k = k \frac{\lambda}{g}$  relativ zur Ausbreitungsrichtung des ursprünglichen Strahls stationäre ebene Wellenfronten, also kollimierte Lichtstrahlen entstehen (siehe Abb. 3). Da diese Winkel von der Wellenlänge abhängig sind, wird weißes Licht dabei in seine spektralen Anteile aufgespalten.

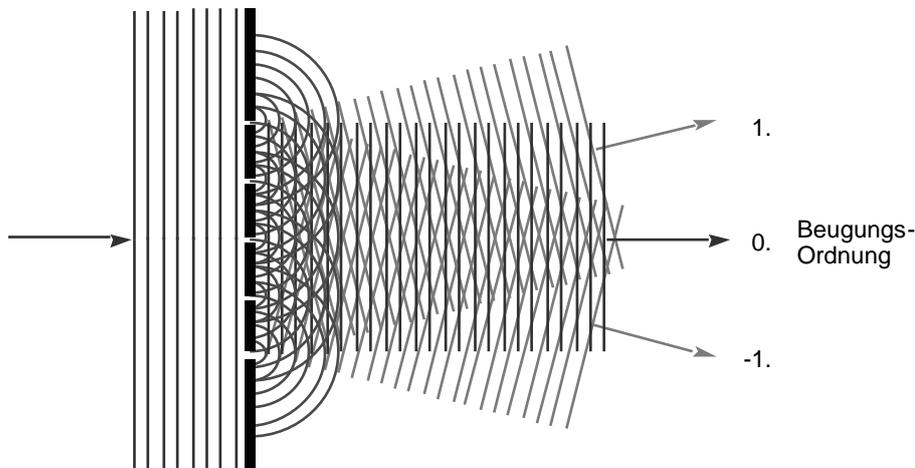


Abbildung 3: Beugung am Gitter: Dargestellt ist die Entstehung der Strahlen 0., 1. und -1. Beugungsordnung

Wenn man eine monochromatische Lichtquelle benutzt, so erhält man auch bei den höheren Beugungsordnungen scharfe Punkte. Verwendet man als Lichtquelle z. B. eine Natriumdampflampe, so werden die äußeren Punkte immer unschärfer. Dies liegt daran, dass reales Licht nicht aus einer unendlich langen Welle besteht, sondern aus aufeinander folgenden Wellenzügen, die nicht kohärent zueinander sind. Je länger die einzelnen Wellenzüge sind, desto größer dürfen die Weglängenunterschiede der miteinander interferierenden Wellen sein. Die größte Weglängendifferenz, bei der noch Interferenz auftritt, heißt Kohärenzlänge. Für

das von einer normalen Lampe ausgestrahlte Licht beträgt sie nur Bruchteile eines Millimeters, bei von Lasern ausgestrahltem Licht ist sie deutlich größer. So liegt die Kohärenzlänge von üblichen Helium-Neon Lasern im Bereich einiger Dezimeter und von Argon-Ionen Lasern bei wenigen Metern. Alle in diesem Versuch durchzuführenden Messungen finden im Bereich der Fraunhofer-Beugung statt.

### Amplituden- und Phasengitter

Das oben beschriebene Gitter ist ein Intensitätsgitter. Das heißt, dass die Beugung dadurch zustande kommt, dass die Amplitude der Wellenfront senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung moduliert wird. Dies hat den Nachteil, dass Intensität verloren geht. Im Gegensatz hierzu steht das Phasengitter, bei dem nicht die Amplitude sondern die Phase der Wellenfront beeinflusst wird. Dies kann geschehen, indem man die Oberfläche des Hologramms moduliert oder das Gitter aus Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes aufbaut. In den Bereichen mit höherem Brechungsindex ist die Lichtgeschwindigkeit geringer, die Wellenfront wird gegenüber den anderen Bereichen verzögert. Dies führt zu einer Verformung der Wellenfronten (und damit einer Änderung der Ausbreitungsrichtung des Lichts) entsprechend der für ein Amplitudengitter weiter oben erklärten Form. Im Gegensatz dazu wirkt ein Phasengitter aber (zumindest theoretisch) ohne Verlust an Intensität.

### Bragg-Gitter

Geht man von den zweidimensionalen zu dreidimensionalen Gittern über, so erhält man nur noch ein Beugungsmaximum, und dies auch nur dann, wenn man unter dem sogenannten Bragg-Winkel einstrahlt. Diese ist darauf zurückzuführen, dass das Licht nun an jeder einzelnen Schicht gebeugt wird. Für konstruktive Interferenz muss dabei die Bragg-Bedingung  $2g \sin \theta = k \lambda$  erfüllt sein (siehe Abb. 4).

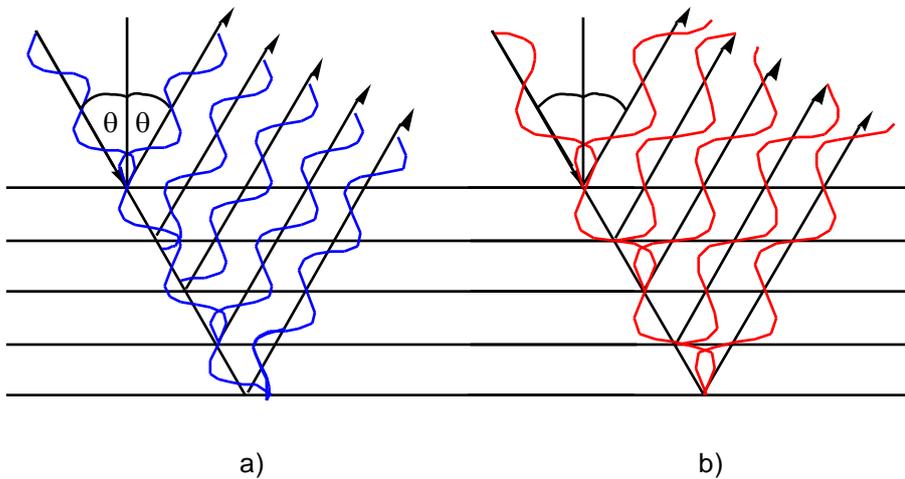


Abbildung 4: a) Konstruktive Interferenz bei Erfüllung der Bragg-Bedingung  
 b) Destruktive Interferenz bei Nichterfüllung der Bragg-Bedingung

### Allgemeine Grundlagen der Holographie

Wenn kohärentes Licht auf ein Objekt trifft, so wird dieses reflektiert oder transmittiert. Die Wellenfronten sind nach der Interaktion mit dem Objekt nicht mehr eben, sondern in einer für die Form des Objektes spezifischen Weise verformt (siehe Abb. 5).

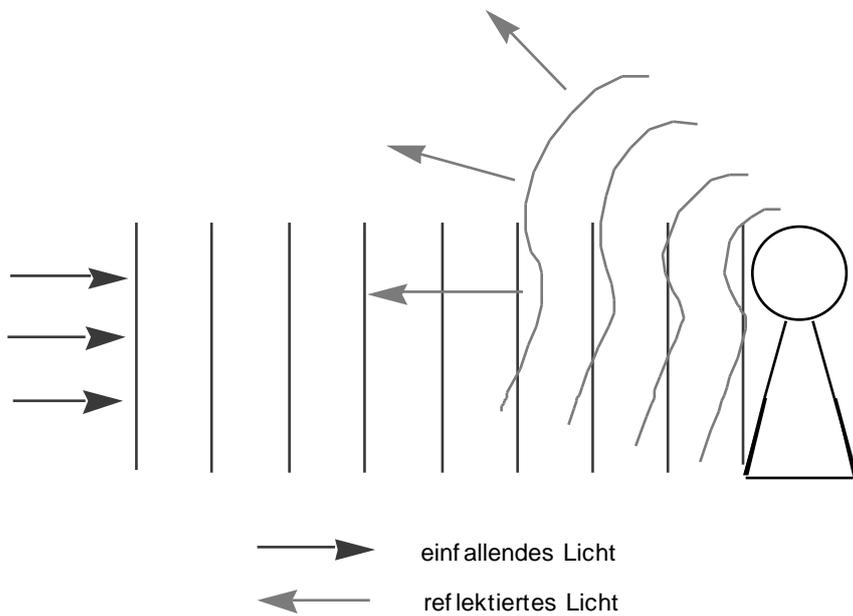


Abbildung 5: Auf das Objekt auftreffende ebene Wellenfronten und von diesem reflektierte und dabei verformte Wellenfronten

Was man sieht, hängt davon ab, welcher Teil der Wellenfront auf das Auge trifft. Wenn man das Auge stets an der gleichen Stelle lässt, so sieht man stets das gleiche. Ändert man jedoch die Position des Auges, so sieht man einen anderen Teil des Objekts. In den vom Objekt reflektierten Wellenfronten ist also die gesamte Information über die Form des Objektes

enthalten.

Ein normales Photo kann allerdings nur die Intensität der Wellenfront aufnehmen, während die Phaseninformation verloren geht. Die Phasenbeziehung der einzelnen Teile der Wellenfront zueinander trägt nun aber die Information des Abstandes jedes abgebildeten Objektpunktes vom Film. Um diese Information zu erhalten, benötigt man einen Referenzstrahl, der mit dem ursprünglich auf das Objekt treffenden Strahl kohärent ist. Diesen erzeugt man am besten mittels eines Strahlteilers aus dem ursprünglichen Strahl.

Wenn der Referenzstrahl und der Objektstrahl sich überlagern, so erzeugen sie ein Interferenzmuster. An den Stellen, an denen sich Wellenberge aus beiden Strahlen auf dem Film überlagern, entsteht konstruktive Interferenz, der Film schwärzt sich. An den Stellen, an denen sich ein Wellenberg und ein Wellental überlagern, entsteht destruktive Interferenz, der Film bleibt unbelichtet.

Da der Referenzstrahl eine konstante Amplitude hat, wird auf diese Weise sowohl die Information über die Intensität als auch über die Phase gespeichert. Um diese Information beim Betrachten wiederzugewinnen, muss man das fertige Hologramm wieder mit dem Referenzstrahl beleuchten. Hierbei werden durch Beugung am gespeicherten Interferenzmuster die ursprünglich vom Objekt ausgesandten Wellenfronten rekonstruiert.

### Holographisch-Optische Elemente

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit von Hologrammen besteht darin, dass sich optische Elemente wie etwa Prismen und Linsen, aber zumindest prinzipiell auch ganze Aufbauten wie etwa Teleskope mit Hologrammen nachbilden lassen. Der Vorteil solcher Holographisch-Optischen Elemente (im Folgenden als HOE abgekürzt) besteht darin, dass sie sehr dünn, leicht und preiswert herzustellen sind. Ihr größter Nachteil ist, dass sie nur in einem engen Wellenlängenbereich gut funktionieren, da sie auf Beugung basieren. Das einfachste HOE ist das schon weiter oben beschriebene Beugungsgitter.

### **Aufgabenstellung**

1. Überprüfung der Dämpfung und Stabilität des Aufbaus mittels eines Michelson-Interferometers.
2. Aufnahme eines Hologramms in 2-Strahltechnik

## Versuchsdurchführung

### Michelson-Interferometer

Es ist ein (vereinfachtes) Michelson-Interferometer gemäß Abb. 6 aufzubauen und das Interferenzmuster ist zu beobachten.

Die Abstände zwischen dem Strahlteiler und den beiden Spiegeln müssen gleich groß sein.

Hierbei ist zu beobachten, worauf das Interferenzmuster reagiert (z. B. Sprechen, durch den Raum gehen, etc.). Wenn das Muster sich ändert, ist der Aufbau nicht genügend gedämpft.

Die Beobachtungen sind aufzuschreiben, bei der folgenden Aufnahme des Hologramms zu berücksichtigen und im Protokoll zu diskutieren.

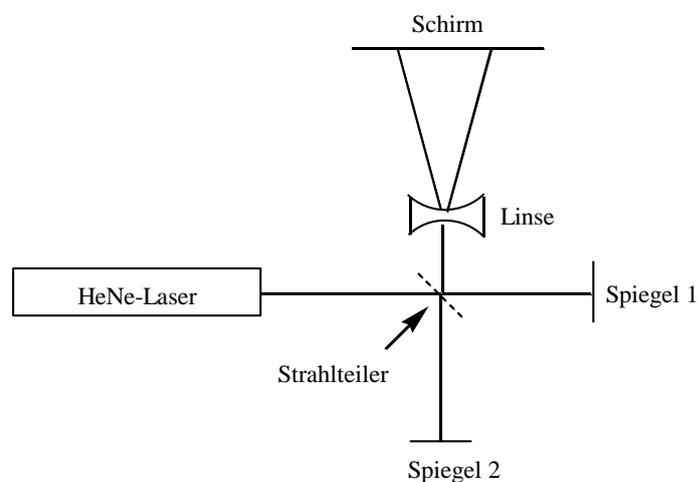


Abbildung 6: Michelson-Interferometer

### Aufnahme eines Hologramms mit 2 Strahl-Technik

Das Objekt, von dem das Hologramm aufgenommen wird, sollte möglichst hell (Weiß oder Silber) und kleiner als die Photoplatte (2,5“ \* 2,5“) sein.

Auf dem optischen Tisch ist eine Apparatur zur Aufnahme eines Hologramms in 2 Strahl-Technik ähnlich Abbildung 7 aufzubauen. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass die Weglängendifferenz der beiden Strahlengänge möglichst klein ist (mindestens kürzer als die Interferenzlänge des verwendeten Lasers). Die Emulsionsseite der holographischen Platte sollte Richtung Objekt zeigen.

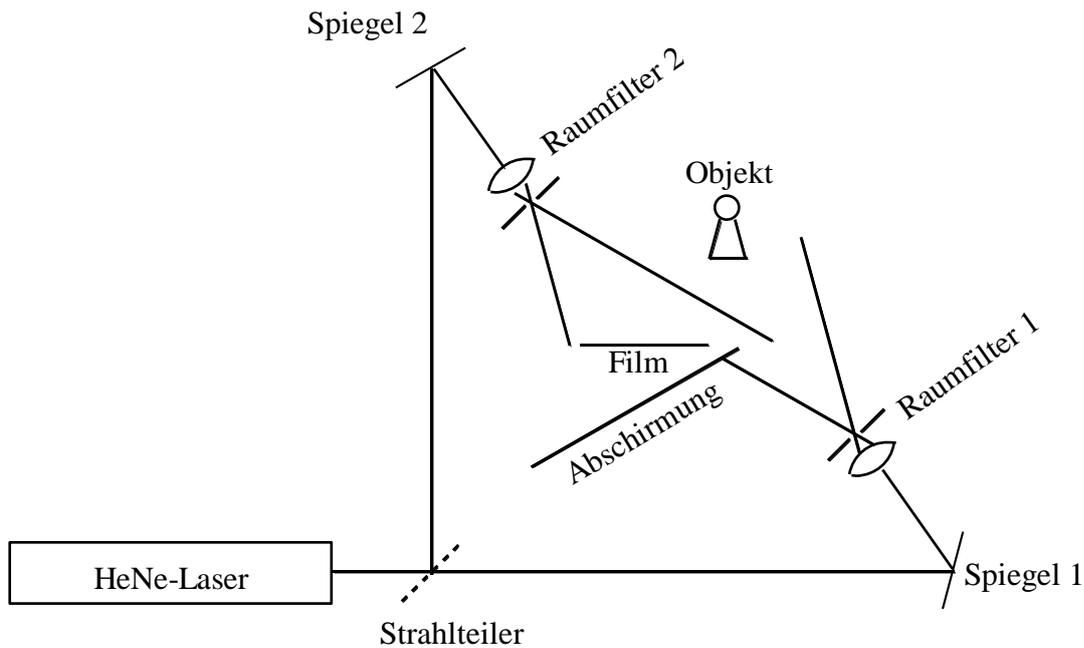


Abbildung 7: Versuchsaufbau zur Aufnahme eines Hologramms

Zur Aufweitung der Laserstrahlen dienen Mikroskopobjektive mit einer Brennweite von 4,3 mm (entspricht 40-facher Vergrößerung). In Kombination mit einer im Brennpunkt positionierten Lochblende (Lochdurchmesser 10  $\mu\text{m}$ ) wirken die Objektive gleichzeitig als Raumfilter.

Ein Raumfilter dient dazu, Streuwellen die an Kratzern oder Verunreinigungen der Aufweitungslinse oder der Laseroptik selbst entstehen, auszublenden, da diese sonst zu unerwünschten Interferenzerscheinungen führen würden.

Nachdem der Aufbau vom Assistenten abgenommen ist und die Entwicklerlösungen vorbereitet worden sind, ist das Hologramm aufzunehmen.

#### Vorbereitung der Entwicklerlösungen

- Die Entwicklerlösung wird durch Mischen der Lösungen A und B (siehe Anhang) zu gleichen Teilen hergestellt.
- Die Bleichlösung ist verwendungsfertig.
- Die Nachbehandlungslösung wird vor der Anwendung im Verhältnis 1 zu 10 mit destilliertem Wasser verdünnt.

#### **Ab sofort muss der Raum völlig abgedunkelt sein!**

Eine holographische Platte ist zu belichten (die Belichtungsdauer wird in Absprache mit dem Assistenten gewählt) und anschließend zu entwickeln.

### Entwicklung der holographischen Platte:

- Die belichtete Photoplatte wird für 2 Minuten mit der Emulsionsseite nach oben in eine Schale mit Entwicklerlösung gelegt. Hierbei wird die Schale ständig hin und her geschwenkt. Sobald die Platte in der Lösung liegt, kann Gelblicht eingeschaltet werden.
- Nun wird die Photoplatte zunächst mit destilliertem Wasser abgespült und anschließend für 3 Minuten unter laufendem Leitungswasser gespült.
- Nun legt man die Photoplatte für 3 Minuten in die Bleichlösung. Nachdem das Hologramm gebleicht ist, kann wieder Weißlicht eingeschaltet werden.
- Die Photoplatte wird erneut für 3 Minuten mit fließendem Wasser abgespült.
- Danach wird das Hologramm bei möglichst hellem Licht in die Nachbehandlungslösung gelegt, bis sich die Farbe von rosa nach braun ändert (ca. 5 Minuten).
- Abschließend wird das Hologramm noch einmal für 3 Minuten unter fließendem Wasser abgespült und dann vorsichtig trocken gefönt.

Das Hologramm ist wieder im Strahlengang zu positionieren und das Ergebnis ist zu begutachten. Ggf. ist ein weiteres Hologramm mit einer anderen Belichtungszeit aufzunehmen.

## **Anhang**

### Entwickler-Lösungen

Die folgenden Lösungen sind fertig angesetzt. Die Praktikanten haben sich vor Versuchsbeginn über die von den verwendeten Chemikalien ausgehenden Gefahren zu informieren.

Entwickler Lösung A:                    20 g Brenzcatechin, 10 g Ascorbinsäure, 10 g Natriumsulfit und 75 g Harnstoff in 1000 mL Lösung

Entwickler Lösung B:                    60 g Natriumcarbonat in 1000 mL Lösung

Bleichlösung:                            17 g Kupfersulfat, 55 g Kaliumbromid und 2 g Bernsteinsäure in 1000 mL Lösung

Nachbehandlungs-Lösung:            10 g Ascorbinsäure in 400 mL Lösung

## **Literatur**

[1] Graham Saxby: Manual of practical holography, Focal Press, Oxford 1991

[2] Peter Heiß: Holographie-Fibel, Wittig Fachbuchverlag, Hückelhoven 1988

[3] Peter Zec: Holographie, DuMont, Köln 1987



# Versuch 8: Peltier-Effekt und Onsagers Reziprozitätsrelation

## Motivation

An der Grenzfläche von zwei Metallen, durch die ein elektrischer Strom fließt, kann ein Wärmetransport entstehen. Mit Hilfe dieses Peltier-Effekts kann elektrischer Strom direkt zum Transport von Wärme verwendet werden. Daher kommt dem Peltier-Effekt eine wichtige Bedeutung bei der Thermostatisierung, insbesondere aber auch bei der Kühlung von modernen Geräten zu. Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem elektrischen Strom  $I_{el}$  und der transportierten Wärmemenge pro Zeit ist der Peltier-Koeffizient

$$(dQ/dt) = \Pi I_{el}.$$

Neben der praktischen Bedeutung besitzt der Peltier-Effekt auch Modellcharakter für irreversible Transportprozesse in der Thermodynamik. Im Rahmen einer Näherung besteht ein Zusammenhang zwischen dem Peltier-Effekt und dem Seebeck-Effekt. Der Seebeck-Effekt beruht darauf, dass an der Grenzfläche zwischen zwei Metallen ein temperaturabhängiges Kontaktpotential auftritt. Zwischen zwei gleichartigen Kontakten, die unterschiedliche Temperaturen aufweisen, kann daher eine elektrische Spannung  $U$  gemessen werden, die ungefähr der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  proportional ist. Der Seebeck-Effekt bildet also die Grundlage für die Temperaturmessung mit Hilfe von Thermoelementen. Proportionalitätsfaktor zwischen dem negativen Wert der Temperaturdifferenz und der Spannung ist definitionsgemäß der Seebeck-Koeffizient  $S$ :

$$U = - S \Delta T.$$

## Theorie

Transportprozesse werden in der Thermodynamik jeweils durch eine verursachende thermodynamische „Kraft“ und einen durch diese Ursache hervorgerufenen thermodynamischen „Fluss“ beschrieben (Tabelle 1). Das Produkt aus Kraft und Fluss ist die Entropieproduktion, d. h. die Zunahme der Entropie pro Zeit. Im thermodynamischen Gleichgewicht kommt der Fluss zum Stillstand, die Entropie erreicht ein Maximum und die Entropieproduktion verschwindet.

Tabelle 1: Korrespondierende thermodynamische Kräfte und Flüsse

Transportphänomen	Thermodynamische Kraft	Thermodynamischer Fluss
Wärmeleitung	$\Delta(1/T)$	$dQ/dt$
Expansion	$\Delta(p/T)$	$dV/dt$
Diffusion	$\Delta(\mu_k/T)$	$dn_k/dt$
Chemische Reaktion	$A_r/T$	$d\xi/dt$
Elektrischer Strom	$U/T$	$I = dq/dt$

Im Rahmen einer linearen Näherung wird angenommen, dass jeweils der Fluss der Kraft proportional ist. Die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren heißen phänomenologische Koeffizienten. Zum Verständnis des Peltier- und des Seebeck-Effektes ist es wichtig zu wissen, dass ein Fluss nicht nur von der jeweils korrespondierenden Kraft, sondern auch von einer anderen Kraft hervorgerufen werden kann. Beispielsweise kann eine Temperaturdifferenz nicht nur zum Transport von Wärme, sondern auch zu einem Stofftransport oder zu einem Ladungstransport (elektrischem Strom) führen. Eine elektrische Potentialdifferenz kann nicht nur einen elektrischen Strom verursachen, sondern auch zum Transport von Material (z. B. Ionen) oder von Wärme. Daher tritt im Rahmen der linearen Näherung an die Stelle der einzelnen Proportionalitätsbeziehung ein lineares Gleichungssystem und an die Stelle einzelner phänomenologischer Koeffizienten eine ganze Matrix von Koeffizienten. Für ein System, in dem Temperatur- und Potentialdifferenzen einen Wärmetransport und einen elektrischen Strom hervorrufen können, lautet das phänomenologische Gleichungssystem:

$$dQ/dt = L_{11} \Delta(1/T) + L_{12} U/T$$

$$dq_{el}/dt = L_{21} \Delta(1/T) + L_{22} U/T$$

Die Koeffizientendeterminante ist stets symmetrisch, d. h. es gilt  $L_{12} = L_{21}$  (Onsagersche Reziprozitätsrelationen). Beim Seebeck-Effekt wird im stromlosen Zustand eine Spannung  $U$  gemessen, um eine Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_2 - T_1$  zu bestimmen. Unter der Annahme  $T_1 \approx T_2 \approx T$  gilt für die Differenz der reziproken Temperaturen  $\Delta(1/T) = 1/T_2 - 1/T_1 = (T_1 - T_2)/(T_1 T_2) \approx -\Delta T / T^2$  und somit

$$dq_{el}/dt = -L_{21} \Delta T / T^2 + L_{22} U / T = 0$$

Für den Seebeck-Koeffizienten gilt also:

$$S = -U/\Delta T = -L_{21} / (L_{22} / T)$$

Betrachten wir den Peltier-Effekt im isothermen Fall  $\Delta(1/T) = 0$ , so lauten die phänomenologischen Gleichungen:

$$\begin{aligned}dQ/dt &= L_{12} U/T \\ I_{el} = dq_{el}/dt &= L_{22} U/T\end{aligned}$$

Und der Peltierkoeffizient ergibt sich zu

$$\Pi = (dQ/dt) / I_{el} = L_{12} / L_{22}.$$

Die Onsagerschen Reziprozitätsrelationen ( $L_{12} = L_{21}$ ) sagen also folgenden Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizienten  $S$  und dem Peltierkoeffizienten  $\Pi$  vorher:

$$S = - \Pi / T.$$

### **Aufgabe**

Bestimmen Sie den Seebeck-Koeffizienten eines Thermoelementes und den Peltierkoeffizienten eines Peltierelementes. Zeigen Sie die Gültigkeit der Onsagerschen Reziprozitätsrelationen.

### **Versuchsaufbau, Durchführung und Auswertung**

Planen Sie nach der Lektüre dieses Skriptums eine geeignete Versuchsdurchführung gemeinsam mit dem Assistenten und führen Sie den Versuch durch.

### **Literatur**

P. W. Atkins: Physikalische Chemie, Kap. 30, VCH, Weinheim, 1996

D. Kondepudi und I. Prigogine: Modern Thermodynamics, Kap. 16.3, Wiley, Chichester, 1998