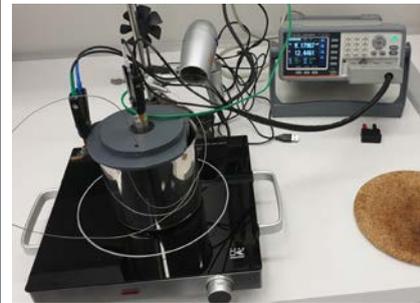




Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
Institut für Physik

Physikalisches Praktikum Master

Stand: 15.10.2020



M1: Messung dielektrischer Eigenschaften

- I. **Bestimmen Sie die Permittivität von Luft und CO₂.** Mit Hilfe eines Drehkondensators und einer Kapazitätsmessbrücke werden folgende Messungen an diesen Gasen durchgeführt:
- 1) Bestimmung der Kapazität des Messkondensators in Vakuum, in Luft und in CO₂. Machen Sie jeweils 10 Messungen zur Bestimmung des Fehlers. (Schaltkapazität von 4,5 pF abziehen)
 - 2) Bestimmen Sie aus den Ergebnissen die Permittivität ϵ_{rel} von Luft und Kohlendioxid bei Luftdruck und Raumtemperatur. Vergleichen Sie mit den Literaturwerten und diskutieren Sie evtl. Abweichungen! Beachten Sie Ihre Handkapazität, die das Ergebnis erheblich verfälschen kann.
 - 3) Die Druckabhängigkeiten $\epsilon_{\text{rel}}(p)$ sind für Luft und CO₂ zu messen (je 10 Druckwerte $p=1 \dots 1000$ mbar in einem gemeinsamen Diagramm). Begründen Sie den gefundenen funktionellen Zusammenhang gaskinetisch.
- II. **Es ist die dielektrische Funktion von unausgehärtetem Epoxidharz zu Bestimmen.** Messen Sie die dielektrische Funktion als Funktion der Frequenz (1 Hz bis 1 kHz; 5 Werte pro Frequenzdekade) und der Temperatur (-12,5...+2,5°C; $\Delta T=2,5$ K). Benutzen Sie zur Messung einen Aufbau nach Abb. 1 und bestimmen Sie die Phasenverschiebung mittels Lissajous-Figuren.
- 4) Bestimmen Sie für diese Messungen zunächst die Übertragungsfunktion des Digitizers mit und ohne Elektrometerverstärker im vollen Frequenzbereich. Ersetzen Sie dafür den mit Epoxidharz gefüllten Messkondensator durch eine frequenzunabhängige Festkapazität und interpretieren Sie ihre Beobachtungen. Stellen Sie das Ergebnis in einem Bode-Diagramm dar.
 - 5) Bestimmen Sie nun die Eingangsimpedanz des Digitizers durch die Entlademethode (mit Gleichspannung aufgeladener Kondensator wird durch Eingangswiderstand entladen).
 - 6) Das Epoxidharz befindet sich in einem Luftdrehkondensator mit nominell $C_{\text{Luft}} = 530$ pF. Messen Sie zur Bestimmung von $\epsilon(f, T) = \epsilon' + j\epsilon''$ die Amplitude und Phasenverschiebung über den Drehkondensator, der Teil eines kapazitiven Spannungsteilers ist (Schaltung s. Abb. 1). Benutzen Sie dazu einen PC-Oszilloskop-Vorsatz. Beachten Sie bei der Auswertung die Leitungskapazität (koaxiales Anschlusskabel des Drehkondensators).
 - 7) Stellen Sie die Ergebnisse am Epoxidharz als Doppeldiagramm dar (ϵ' und $\epsilon'' = f(f)$ mit T als Parameter einzelner Kurven).

III. Bestimmen Sie die Permittivität von destilliertem Wasser im Temperaturbereich von -20°C ... $+80^{\circ}\text{C}$.

Sie erhalten vom Assistenten ein Gefäß aus Edelstahl, das eine Mittelelektrode enthält. In diesem Rohrkondensator einer Leerkapazität von ca. 5 pF befindet sich gefrorenes Wasser bei ca. -20°C .

- 8) Bereiten Sie die Messung der Permittivität vor, so dass Sie unmittelbar mit der Messung beginnen können: Messen Sie bis zum Erreichen von 0°C ohne zusätzlichen Wärmeeintrag die Kapazität und den Widerstand des Kondensators (dauert ca. 60min). Beobachten Sie die Änderung dieser Messgrößen während des Phasenüberganges beim Schmelzen des Eises (zusätzlicher Wärmeeintrag durch Fön mit 500W und /oder Cerankochfeld auf niedriger Stufe, ordnen Sie bei starken Schwankungen ihre Werte einer gleichmäßig steigenden Temperaturreihe um die 0°C zu (warum macht das Sinn?)). Erwärmen Sie dann das Wasser während ihrer Messung bis ca. 80°C (geeignete Stufe des Cerankochfelds, achten Sie auf den angemessenen Temperatúrausgleich im Kondensator). Messen Sie bei allen Temperaturen die Kapazität und den Widerstand bei 100 Hz und bei 2 kHz.
- 9) Vergleichen Sie für $T > 0^{\circ}\text{C}$ ihre Messung mit der verallgemeinerten Clausius-Mosotti - Beziehung

Literatur zum Selbststudium (alle angegebenen Literaturstellen sind als PDF auf der Webseite zum Versuch):

- G. Mierdel, „Elektrophysik“, Kap. 5, Verlag Technik Berlin 1970
- F. Kremer, A. Schönhals, “Broadband Dielectric Spectroscopy”, Springer-Verlag 2002
- A. Angulo-Sherman, H. Mercado-Urbe, Chemical Physics Letters **503** (2011) 327–330
- A. Rost, “Messung dielektrischer Stoffeigenschaften”, WTB-Reihe, Akademie-Verlag Berlin, 1978
- S. Corezzi, M. Beiner, et al., „Two Crossover regions in the dynamics of glass forming epoxy resins”, J. of Chem. Physics Vol. 117 (2002) 2435-2448

Kontrollfragen:

- Welche Arten der Polarisierung kennen Sie?
- Was ist eine PID-Regelung?
- Was ist ein Elektrometerverstärker? Welche Funktion hat er im 2. Versuchsteil?
- Was sind Lissajous-Figuren? Wie kann man die Phasenverschiebung damit bestimmen?
- Was ist in der Elektronik das Bode-Diagramm?
- Wie funktioniert eine Drehschieberpumpe? Welche anderen Pumpenarten kennen Sie?
- Was versteht man unter der Impedanz einer Kapazität? Wie hängen Spannung und Strom an der Kapazität zusammen, was bestimmt die Phasenverschiebung?
- Wie misst man das Vakuum im Bereich von 1 mbar...1 bar?
- Warum ist der Bereich um 0°C bei Wasser besonders kritisch zu messen, was läßt sich dabei ggf. optimieren?
- Was genau bedeutet es, dass „der Strom der Spannung um 90° vorauseilt“ und wo bzw. unter welchen Bedingungen tritt dieser Effekt auf? Wie würde man dies messen?

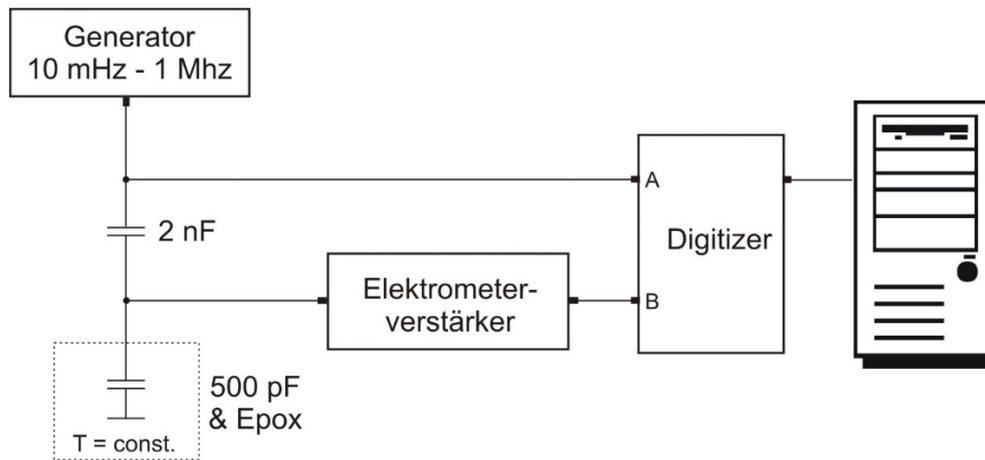
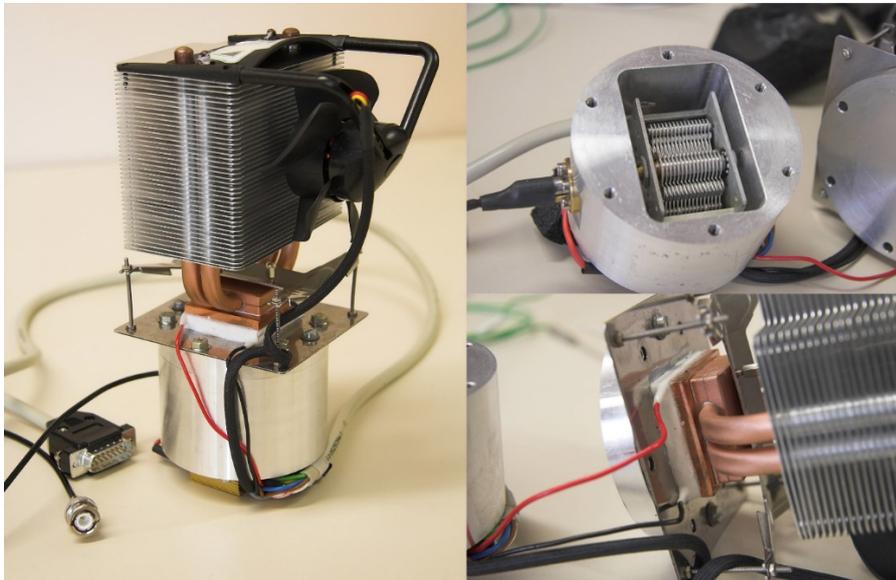


Abb. 1: Blockschaltbild für die Bestimmung der dielektrischen Funktion von unausgehärtetem Epoxidharz.



Kryostat für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von ϵ_{Epox} . Oben rechts ist der (ungefüllte) Drehkondensator zu sehen. Der große Kühlkörper (links) führt die Wärme vom Peltierkühler ab (rechtes unteres Bild).

1. Elektrische Felder

Zwei leitende Platten stehen sich im Vakuum oder an Luft gegenüber. Dieser Kondensator wird an eine Spannungsquelle angeschlossen (Abb. 2).

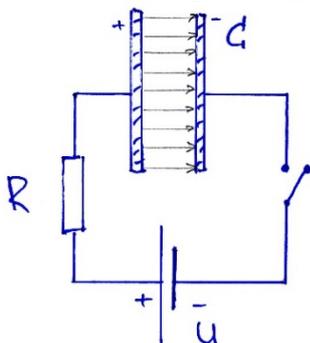


Abb. 2 Bei Anschluss an eine Spannungsquelle U fließen über den Innenwiderstand der Spannungsquelle und des Messaufbaus R elektrische Ladungen auf die beiden Metallplatten.

Ladungsgleichgewicht herrscht bei einer übertragenen Ladung Q . Der Ladungsstrom ist zeitabhängig. Solange ein Strom fließt, gilt nach der Maschenregel

$$(1) \quad U = U_R + U_C, \text{ d.h.}$$

$$(2) \quad U = IR + \frac{Q}{C} \text{ bzw.}$$

$$(3) \quad U = R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C}.$$

C ist die Kapazität des Kondensators. Wir differenzieren (3) nach der Zeit t :

$$(4) \quad 0 = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C}.$$

Umstellung ergibt:

$$(5) \quad \frac{dI}{I} = -\frac{dt}{RC}.$$

Die Integration ergibt:

$$(6) \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\frac{t}{RC} \text{ bzw.}$$

$$(7) \quad I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}}.$$

Für den Verlauf von $Q(t)$ setzen wir (7) in (2) ein

$$(8) \quad Q(t) = CU - CR I_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}}, \text{ wegen } Q(t=0) = 0 \text{ ist } CU = CR I_0.$$

Daraus folgt:

$$(9) \quad Q(t) = CU \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right).$$

Durch den in Fig. 1 skizzierten und nach (9) verlaufenden Ladungsübergang wird der Raum zwischen den Platten verändert. In ihm entsteht ein **elektrisches Feld**, das durch Feldlinien beschrieben werden kann. Verlaufen die Feldlinien bei gleicher Liniendichte überall parallel, so ist das Feld homogen.

Als Indikator für ein elektrisches Feld dient eine Probeladung (z.B. geladene Öltröpfchen im Millikan-Experiment). Die Probeladung kann im elektrischen Feld beschleunigt werden. Es wirkt eine (Feld)Kraft (bzw. ein Drehmoment) auf die Ladung. Die Größe der Kraft ist ein Maß für die Feldstärke. Da von elektrischen Ladungen elektrische Felder ausgehen, verändert die Probeladung den ursprünglichen Verlauf der (ungestörten) Feldlinien des auszumessenden Feldes: Bei metallischen Kondensatorplatten bewegen sich die Ladungen. In Metallen sind die Valenzelektronen "frei". Bei Isolatoren dagegen ist es schwer, eine homogene Ladungsverteilung und damit ein homogenes Feld zu erreichen.

Ausweg: Man nehme eine möglichst kleine Probeladung auf einem entsprechend kleinen Probekörper. (Ideal: Elementarladung $e = 1,6 \times 10^{-19}$ As mit der (freien) Elektronenmasse $m_0 = 9,11 \times 10^{-31}$ kg). In einem Versuch (Fig. 1) mit Probeladung, Torsionswaage und Spannungsmessgerät stellt man fest, dass die Feldstärke \vec{E} proportional U/l bzw. proportional Q/A ist (l : Plattenabstand; A : Plattenfläche). Die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren werden natürlich nicht übereinstimmen. Formal lassen sich zwei Feldvektoren einführen, die

Elektrische Feldstärke : $\vec{E} = \frac{U}{l} \vec{e}$ (\vec{e} : Einheitsvektor, orientiert von + nach -); und die

Dielektrische Verschiebung: $\vec{D} = \frac{Q}{A} \vec{e}$. Für das Vakuum zwischen den Kondensatorplatten

gilt für die Beträge der beiden Feldvektoren: $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ mit der Influenzkonstanten $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ As/Vm. Für den Plattenkondensator (Fig.1) ist

$$(10) \quad \frac{U}{I} = \frac{I}{\varepsilon_0} \frac{Q}{A} .$$

Ein Kondensator hat die Fähigkeit, Ladungen zu speichern. Diese Speicherfähigkeit heißt Kapazität C des Kondensators und ist

$$(11) \quad C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 \frac{A}{l} .$$

Wir öffnen den Schalter in der Anordnung nach Fig. 1. Ein Spannungsmessgerät zeigt die Spannung U an. Jetzt schieben wir einen Isolator zwischen die Kondensatorplatten. Die Spannung am Messgerät wird geringer: $U_m = U/\varepsilon$. ε ist die Dielektrizitätskonstante des Isolators (Dielektrikum). Die elektrische Feldstärke \vec{E}_m im Dielektrikum ändert sich gegenüber der im Vakuum per Definition: $\vec{E}_m = \vec{E} / \varepsilon$. Auf den Kondensatorplatten hat sich bei unserem Experiment die Ladungsdichte und damit die dielektrische Verschiebung im Zwischenraum des Kondensators nicht geändert: $\vec{D}_m = \vec{D}$.

Die Kapazität des Kondensators erhöht sich mit Dielektrikum um den Faktor ε :

$$(12) \quad C_m = \frac{Q_m}{U_m} = \varepsilon \frac{Q}{U} = \varepsilon C .$$

Die Relation

$$(13) \quad C_m = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{l}$$

nutzen wir in unserem Experiment zur Bestimmung der Materialkonstanten ε , indem wir C_m und C messen. Die Verknüpfung der Feldgrößen \vec{D} und \vec{E} ist gegeben im Vakuum durch

$$(14) \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} , \text{ in Materie durch}$$

$$(15) \quad \vec{D}_m = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} .$$

Ein anderes Experiment (Fig. 1) führt bei geschlossenem Schalter zum gleichen Ergebnis für C_m . Nach dem Einbringen der Materie zwischen die Kondensatorplatten bleibt U natürlich erhalten. Es gilt $\vec{E}_m = \vec{E}$. Aber der Kondensator "nimmt sich" aus der Spannungsquelle

das ε -fache an Ladungen auf die Platten. Daraus ergibt sich $C_m = \varepsilon \frac{Q}{U} = \varepsilon C$. Das gleiche Re-

sultat erhielten wir natürlich bei dem Experiment mit dem offenen Schalter. Dieser Einfluss der Materie auf die Feldgrößen begründet, warum man \vec{D} und \vec{E} zur Zustandsbeschreibung des Raumes verwendet. Im Vakuum würde offensichtlich ein Feldvektor ausreichen. Die Stärke des Verschiebungsfeldes \vec{D} wird bestimmt durch die beweglichen (freien) Ladungen auf den Kondensatorplatten. Die Stärke des elektrischen Feldes \vec{E} wird nicht durch sämtliche (für \vec{D} maßgebliche) Ladungen festgelegt. Der Anteil der Ladungen beträgt das $(1/\varepsilon)$ -fache.

2. Polarisation

Ursache für die Schwächung des elektrischen Feldes im "gefüllten" Kondensator ist die Polarisation des Dielektrikums. In Abb. 3 ist die Veränderung der Ladungen und Felder im Plattenkondensator (Fig. 2) skizziert. Zur besseren Verdeutlichung der Polarisation sind zwei Luftspalte der Gesamtdicke $2d$ in Kauf genommen. Wir fordern $2d < 1$ und vernachlässigen deshalb zunächst ihren Einfluss auf die Kapazität. Von den 5 Ladungen auf den Kondensatorplatten bleiben 2 übrig. Sie "bilden" das elektrische Feld E_m . Die DK ε beträgt also in unserem Beispiel 2,5. Die anderen Ladungen werden durch Polarisationsladungen in ihrer "Feldwirkung" eliminiert.

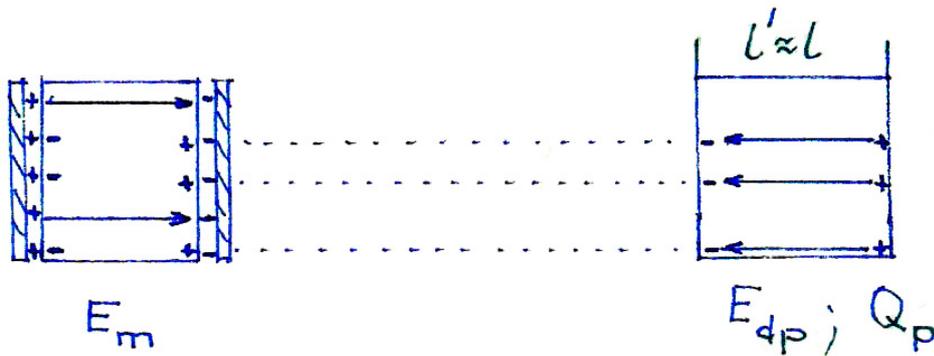


Abb. 3

Es entsteht ein dem Erregerfeld entgegengesetzt gerichtetes Depolarisationsfeld \vec{E}_{dp} . Die für den Verschiebungsvektor \vec{D} maßgeblichen Plattenladungen bleiben unverändert, also bleibt es auch \vec{D} selbst. Den 3 Polarisationsladungen Q_p des Dielektrikums kann man über Q_p/A formal eine dielektrische Verschiebung zuordnen, die wir Polarisation nennen. Die Polarisation wird als Vektor \vec{P} (wie ein elektrischer Dipol) von - nach + orientiert, weil ihre Entstehungsursache, die Oberflächenladungen des Dielektrikums (Abb. 3) Dipole bilden. Der Betrag der Polarisation P ist:

$$(16) \quad P = Q_p \frac{l}{A} = Q_p \frac{l}{V}.$$

(16) ist das Verhältnis von Dipolmoment und Volumen, also eine "Dipoldichte".

Im Dielektrikum entsteht nach Abb. 4 ein Polarisationsfeld. Vergleicht man die Darstellungen in den Abb. 3 und 4, so sieht man, dass das elektrische Feld im Dielektrikum und der Polarisationsvektor die gleiche Richtung haben.

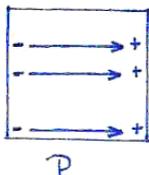


Abb. 4

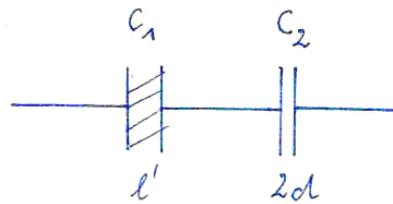


Abb. 5

Aus den Darstellungen in den Fig. 2-4 entnimmt man, dass

$$(17) \quad \vec{P} = \vec{D}_m - \frac{1}{\epsilon} \vec{D}_m \quad \text{bzw. nach (15)}$$

$$(18) \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}_m \quad \text{ist.}$$

$$(19) \quad \epsilon - 1 = \zeta_e \quad \text{ist die elektrische Suszeptibilität.}$$

Das Depolarisationsfeld ist

$$(20) \quad \vec{E}_{dp} = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0}.$$

Oben wurden die Luftspalte zwischen den Platten und dem Dielektrikum vernachlässigt. Wir brauchen sie aber, um Ladungsübergänge zwischen Dielektrikum und Metall zu verhindern. Das Ersatzschaltbild für symmetrische Luftspalte (Abb. 5) ergibt als Reihenschaltung zweier Kondensatoren:

$$(21) \quad \frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}.$$

Wegen $C_1 = \epsilon \epsilon_0 A/l'$ und $C_2 = \epsilon_0 A/2d$ ist

$$(22) \quad C_R = C_m \frac{1}{1 + (\varepsilon - 1) \frac{2d}{l}} .$$

Der Bruch soll möglichst nahe bei Eins liegen. Für einen Plattenkondensator mit $l=3$ mm und einem Luftspalt von $d=10^{-3}$ mm ist mit $\varepsilon = 2,5$ der Bruch = 1,001; der Fehler also im Promille-Bereich.

Für die frequenzabhängige Impedanz des Kondensators gilt:

$$Z = \frac{1}{i\omega C}$$

Der Strom eilt der Spannung also um 90° voraus.

Die Spannung, die bei gegebenem Wechselstrom I an einem Kondensator abfällt berechnet sich nach dem Ohmschen Gesetz mit einem Scheinwiderstand, der gleich dem Betrag der komplexen Impedanz ist.

3. Atomistische Beschreibung der Polarisation

Die Polarisation \vec{P} von Stoffen im äußeren elektrischen Feld entsteht durch Verschiebung ihrer Bausteine (Atomrümpfe, Valenzelektronen; Ionen) aus ihrer Gleichgewichtslage. Diese Gleichgewichtslage ist durch das Minimum der freien Enthalpie (bei Festkörpern "reicht" die freie Energie) bestimmt. Die Verschiebung ändert sich zeitlich periodisch in einem elektrischen Wechselfeld $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. Wir unterscheiden aus atomistischer Sicht **Elektronenpolarisation**, **Ionen- und Orientierungspolarisation** (Abb. 6). Für die Elektronenpolarisation werden die verschmierten Elektronenbahnen ("Bohrsche Bahnen") relativ zu den Atomrümpfen verschoben bzw. deformiert.

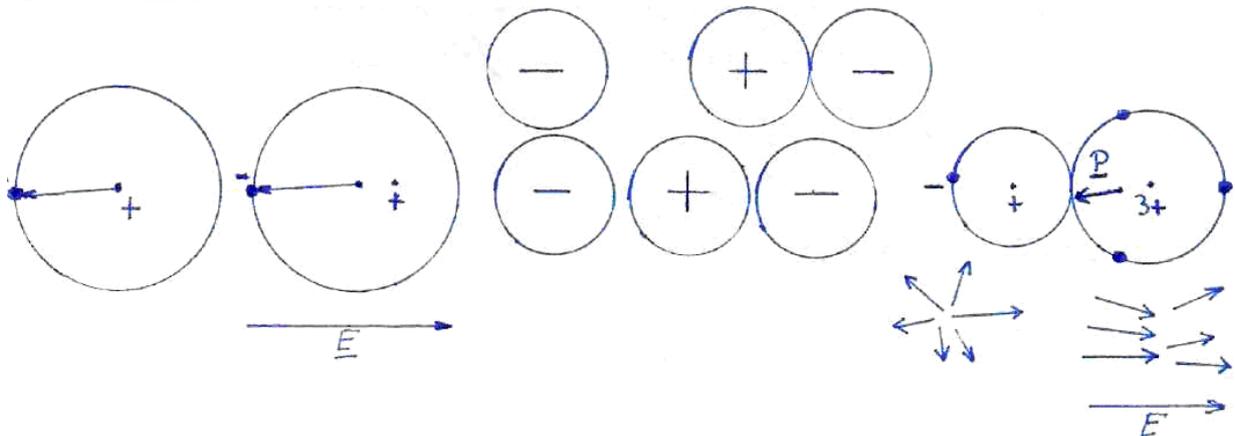


Abb. 6: Elektronenpolarisation

Ionenpolarisation

Orientierungspolarisation

Die Ionenpolarisation beruht auf der Veränderung der relativen Lage der Ionen gegenüber ihren Nachbarn. Das Gleichgewicht im äußeren Feld wird durch die Veränderungen der inneren Felder hergestellt (Energiminimum). Vor dem Einschalten des äußeren Feldes fallen die Schwerpunkte von positiver und negativer Ladung der Ionen zusammen, es gibt kein permanentes Dipolmoment. Das entsteht aber z.B. bei dem Molekül zur Orientierungspolarisation in Abb. 6. Eine Vielzahl solcher Moleküle orientiert sich statistisch zur resultierenden Polarisation Null. Ein äußeres Feld \vec{E} wird optimal abgeschwächt durch bevorzugte Orientierung der Dipole in Feldrichtung. Als konkurrierender Vorgang wirkt dabei die thermisch stimulierte Entropieproduktion. In der Materie überlagern sich i.A. die drei Arten der Polarisation. Wir können sie getrennt beobachten in elektrischen Wechselfeldern. Durch Erhöhung der Erregerfrequenz zeigt sich, dass bei etwa 10^9 Hz die Orientierungspolarisation dem Wechselfeld nicht mehr folgen

kann. Die Polarisation \vec{P} (Gl. 18) wird kleiner, was die Abnahme von ε signalisiert. Die im äußeren Feld $\vec{E}(t)$ zu erzwungenen Schwingungen angeregten Dipole haben eine Masse, weshalb zwischen \vec{E} und \vec{D}_m (Gl. 15) bzw. $\vec{P}(t)$ (Gl. 18) eine Phasenverschiebung auftritt. Wir nehmen zunächst an, dass bei niedrigen Frequenzen diese Phasenverschiebung Null ist. Die Dipole verhalten sich dann trägeheitslos. Um die Bedeutung dieser Annahme zu verstehen, bestimmen wir die durch den Ladestrom (Gl. 7) auf den Kondensator (Fig. 1) übertragene elektrische Energie. Bei der Arbeitsspannung U wird eine Ladung q portionsweise (dq) bis zum Endwert Q gespeichert. Pro Ladungsschritt beträgt die Energiezunahme

$$(23) \quad dW = U \cdot dq - \frac{q}{C} dq .$$

Die Integration führt auf

$$(24) \quad W = \frac{1}{2} CU^2 .$$

Daraus folgt die Energiedichte $w = W/V$ zu

$$(25) \quad w = \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}^2 = \frac{1}{2} \vec{E} \vec{D}_m . \text{ Die mittlere Energiedichte ist dann}$$

$$(26) \quad \langle w \rangle = \frac{1}{4} \varepsilon \varepsilon_0 E_0^2 , \text{ die mittlere absorbierte Leistung verschwindet. Diese Ergeb-}$$

nisse folgen daraus, dass nach (Gl. 15) $\frac{\vec{D}_m}{\varepsilon_0 \vec{E}} = \varepsilon$ eine reelle Größe ist.

Für den Fall einer Phasenverschiebung gilt allgemein:

$$(27) \quad \vec{D}_m = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} \text{ (Abb. 7).}$$

Die mittlere absorbierte Leistungsdichte für den Fall der Phasenverschiebung ist

$$(28) \quad \left\langle \frac{dw}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_2 \omega E_0^2 .$$

Man kann feststellen, dass

$$(29) \quad \varepsilon_2 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \text{ ist.}$$

Reibungswärme als "Verlustwärme" entsteht nach (Gl. 29) formal gleichberechtigt bei elektrischer Leitung (σ : elektrische Leitfähigkeit; Joulesche Wärme) oder durch Polarisationsströme (Verschiebungsstromverluste).

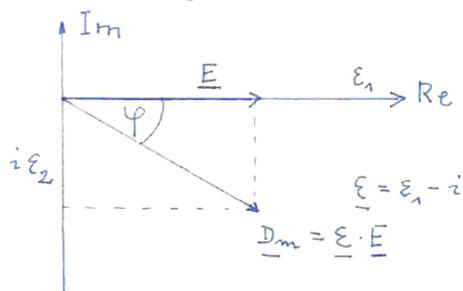


Abb. 7: Die komplexe Dielektrizitätskonstante als Maß für die Phasenverschiebung zwischen \vec{D}_m und \vec{E}

Nach der Definition der komplexen dielektrischen Funktion ist deren Realteil ε_1 ein Maß für die Ladungsverschiebung (Elektronen, Ionen, Dipolausrichtung und auch noch Ladungsverschiebungen an Grenzflächen, an denen verschiedene Materialien zusammentreffen). Der Imaginärteil ε_2 beschreibt die durch Phasenverschiebung entstehenden Energietransformationen. Die Frequenzabhängigkeit von ε_1 und ε_2 ist in Abb. 8 angegeben.

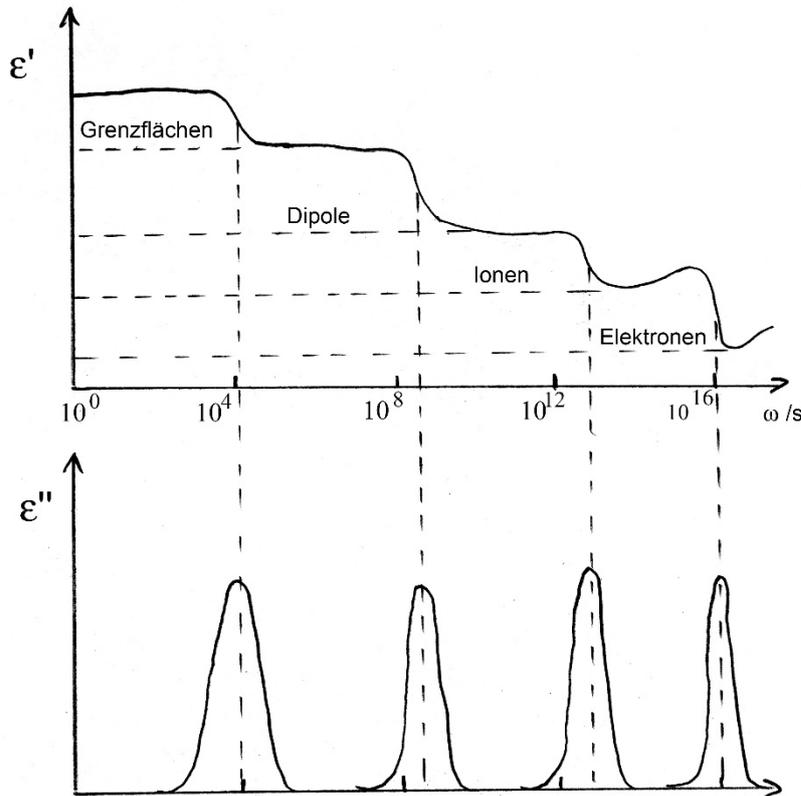


Abb. 8: Verlauf des Real- (oben) und Imaginärteils (unten) der dielektrischen Funktion.

Die Phasenverschiebung zwischen Erregerfeld und "Reaktionsfeld" des Körpers (seine Antwortfunktion oder auch Response-Funktion) und deren Auswirkungen auf die Schwächung des Energieflusses in der Materie deuten eine komplizierte Wechselwirkung zwischen den elektromagnetischen Primärwellen und den Streuwellen an. Letztere werden von den zu erzwungenen Schwingungen angeregten Ladungen emittiert. Im Resonanzfall (Fig. 8) ist der Energieübergang von Leitungsstrom (Metalle) bzw. Verschiebungsstrom (Dielektrika oder Paraelektrika) in Wärme besonders groß.

Die mikroskopische Beschreibung der Polarisation der Stoffe geht aus vom atomaren Aufbau der Materie. In einem Festkörper z.B. werden positive Atomrümpfe (Atomkerne + Rumpfelektronen) durch in den Zwischenräumen "geschickt" verteilte Valenzelektronen in einem energetisch bestimmten Ladungsgleichgewicht zusammengehalten. Nach Fig. 8 wird dieses Gleichgewicht in einem angelegten elektrischen Feld auf verschiedene Weise gestört. Es bilden sich induzierte Dipole mit einem elektrischen Dipolmoment \vec{m}_e (Indikator einer Verschiebungspolarisation). Dieses Dipolmoment ist proportional einer elektrischen Feldstärke (analog zu \vec{P} in Gl. 18 und 16). Der Proportionalitätsfaktor ist die atomare Polarisierbarkeit α [m³]:

$$(30) \quad \vec{m}_e = \alpha \varepsilon_0 \vec{E} .$$

Die phänomenologische Größe "Polarisation" ergibt sich daraus über die Anzahl der Dipole (Atome oder Moleküle) pro Volumeneinheit (vgl. Gl. 16):

$$(31) \quad \vec{P} = n \vec{m}_e .$$

Die Kombination von Gl. (30), (31), (18) und (16) liefert für die dielektrische Suszeptibilität

$$(32) \quad \chi_e = n \alpha .$$

Sie ist proportional der atomaren Dichte und der atomaren Polarisierbarkeit. Eine "Unkorrektheit" ist sicher aufgefallen bei der Anpassung der Polarisierbarkeit an deren atomaren Ursprung: In (18) ist die um das Depolarisierungsfeld geschwächte Feldstärke $\vec{E} = \vec{E}_m$ für die Polarisierung \vec{P} verantwortlich. Über die in (Gl. 30) eingesetzte Feldstärke \vec{E} sind noch Angaben zu machen.

Gesucht wird, wie in 2. erläutert, der polarisationswirksame Anteil eines äußeren Feldes, der auf das Atom bzw. Molekül einwirkt. Bei Stoffen mit geringer Massendichte (Gase) sind (31) und (30) ohne Einschränkung gültig. In Flüssigkeiten und Festkörpern setzt sich das polarisationswirksame elektrische Feld aus dem angelegten Feld und dem Polarisationsfeld der Nachbaratome zusammen. Wenn der Abstand zu den nächsten Nachbarn groß ist (Gase), erreicht das induzierte Feld nicht den Ort des interessierenden Aufatoms. Das vom äußeren Feld induzierte Polarisationsfeld (Abb. 4) ist von der Form des Stoffes, in dem dieses induzierte Feld (als negatives Depolarisationsfeld Gl. 20) entsteht, abhängig. Für eine planparallele Platte als Dielektrikum (senkrecht zum Erregerfeld orientiert) ist das Polarisationsfeld \vec{P}/ε_0 (vgl. Gl. 20). Für eine Kugel als Dielektrikum im "Vakuumsfeld" \vec{E} ist das Polarisationsfeld $\vec{P}/3\varepsilon_0$. Man nimmt für die Umgebung des Aufatoms eine kugelförmige Umgebung an, deren Polarisationsfeld das angelegte Feld \vec{E} verstärkt. Also gilt:

$$(33) \quad \vec{P} = n\alpha\varepsilon_0\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}\right) .$$

Aus (18) folgt dann mit (33) die **Clausius-Mosotti-Gleichung**

$$(34) \quad \frac{n\alpha}{3} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} .$$

4. Paraelektrische Stoffe

Im Unterschied zu dielektrischen Stoffen haben paraelektrische Materialien (aus asymmetrisch aufgebauten Molekülen, wie z.B. Toluol oder Äthylalkohol) ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Im äußeren elektrischen Feld der Feldstärke E orientieren sich die Dipole in Feldrichtung. Diese Orientierungspolarisation ist temperaturabhängig:

$$(35) \quad \vec{P} = \frac{n(m_e)^2\vec{E}}{3kT} .$$

Daraus ergibt sich das Curie-Gesetz der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Suszeptibilität zu

$$(36) \quad \chi_e = \varepsilon - 1 = \frac{n(m_e)^2}{3\varepsilon_0 kT} .$$

Aus (36) und (34) kann für Materialien mit permanentem Dipolmoment im Kondensator eine verallgemeinerte temperaturabhängige Clausius-Mosotti-Gleichung abgeleitet werden. In der allgemeinsten Form lautet diese für ein Stoffgemisch aus mehreren Komponenten (Laufindex i). Die Polarisation der einzelnen Komponenten mit einem eigenen Dipolmoment μ_i wird dabei als unabhängig betrachtet und kann demnach einfach addiert werden:

$$(37) \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum_i \left(\frac{n_i\alpha_i}{3} + \frac{n_i\mu_i^2}{9k_B T} \right)$$

- Zur Herleitung von (37) vergleiche auch G. Mierdel, „Elektrophysik“, Kap. 5, Verlag Technik Berlin 1970 [4].

5. Zur Messung dielektrischer Eigenschaften von Epoxidharz

Ein wichtiges Anwendungsgebiet dielektrischer Messmethoden ist die Untersuchung temperaturabhängiger Relaxationsprozesse in nichtkristallinen Werkstoffen, die mit Materialerweichungs- und Materialermüdungsprozessen verbunden sind. Alle amorphen Polymere (z.B. Polystyrol, Polycarbonat, Plexiglas, ...) zeigen mehrere Relaxationsprozesse, die charakteristische Eigenschaften aufweisen und auch in anderen nichtkristallinen Materialien (z.B. silikatischen Gläsern oder niedermolekularen Flüssigkeiten wie Glycerol) beobachtet werden. Typisch sind (i) ein α -Relaxationsprozeß, der mit der Materialerweichung einhergeht und dessen Relaxationszeit sehr stark temperaturabhängig ist und (ii) ein (oder mehrere) Sekundärrelaxationen β (γ, δ, \dots) bei höheren Frequenzen mit schwächerer Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit $\tau_\alpha = 1/\omega_\alpha$ wird oft durch die empirische **Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung (VFT)**

$$(38) \quad \omega_\alpha = \Omega_\alpha \exp\{-B/(T-T_\infty)\}$$

beschrieben, während bei Sekundärrelaxationen τ_β eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit gemäß

$$(39) \quad \omega_\beta = \Omega_\beta \exp\{-E_a/kT\}$$

beobachtet wird. Damit ergibt sich im sogenannten Arrheniusdiagramm ($\log \omega$ vs. $1/T$) das in Abb.9 dargestellte Verhalten. Vom molekularen Standpunkt sind Sekundärrelaxationen mit fluktuativen Bewegungen auf sehr kleinen Längenskalen verbunden. In Polymeren sind dies lokale Umordnungen von einzelnen Seitengruppen oder kurzen Stücken der Hauptkette des Polymeren, die nur wenige Bindungen erfassen. Die molekularen Ursachen der α -Relaxation, oft auch Primärrelaxation oder dynamischer Glasübergang genannt, werden bis heute sehr kontrovers diskutiert. Wahrscheinlich handelt es sich um kooperative Umlagerungsprozesse auf mesoskopischen Längenskalen, d.h. im Bereich weniger Nanometer, welche die Umlagerung vieler Monomereinheiten erfordern.

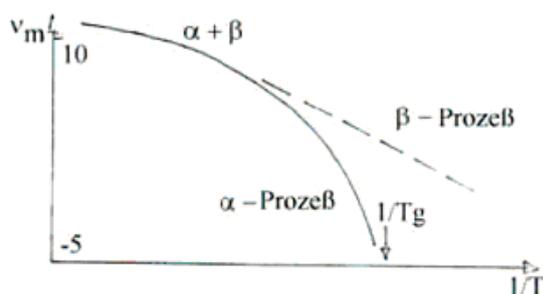


Abb. 9: Arrhenius-Gerade und Kurvenverlauf nach VFT-Gleichung [1]

Ein Beispiel für breitbandige dielektrische Relaxationsspektren ist in Abb.11 gezeigt. Es handelt sich dabei um Daten für ein handelsübliches Epoxidharz (DEGBA), das eine Komponente von Epoxidharzklebern darstellt. Alle Relaxationsprozesse sind durch einen Peak im Imaginärteil ϵ'' und eine stufenförmige Abnahme des Realteils ϵ' der dielektrischen Funktion im gleichen Frequenzbereich gekennzeichnet. Der Peak im Imaginär- oder Verlustanteil der dielektrischen Funktion ϵ'' deutet auf eine Umwandlung elektromagnetischer Feldenergie in Wärme hin, die im Material infolge der ablaufenden fluktuativen Bewegungen auftritt. Im Phasenwinkel äußert sich dies in Form einer Phasenverschiebung. Zwischen den einzelnen Relaxationsprozessen hat man im Realteil ϵ' Plateaus, da im entsprechenden Frequenzbereich keine Polarisationsprozesse (Grenzflächen-, Orientierungs-, Ionen- oder Elektronenpolarization) auftreten. Man erkennt,

dass sich mit zunehmender Temperatur alle Relaxationsprozesse zu höheren Frequenzen verschieben. Die Unterschiede bezüglich der Temperaturabhängigkeit zwischen der langsamen Primärrelaxation α und den schnellen Sekundärrelaxationen (β, γ, \dots) sind deutlich erkennbar. Neben relaxatorischen Beiträgen tritt bei niedrigen Frequenzen ein Leitfähigkeitsbeitrag infolge von Verunreinigungen in der Probe auf. Frei bewegliche Ladungsträger führen zu einer signifikanten Leitfähigkeit der Probe, die sich in frequenzabhängigen ϵ'' -Daten in Form einer Leitfähigkeitsflanke ($\epsilon'' \sim \sigma/\epsilon_0\omega$) äußert. Die gezeigten Messergebnisse sind Teil von Forschungsarbeiten am Institut für Physik in Halle, deren Ziel ein Verständnis allgemeiner Aspekte des Relaxationsverhaltens von amorphen Polymeren und anderen nichtkristallinen Materialien ist.

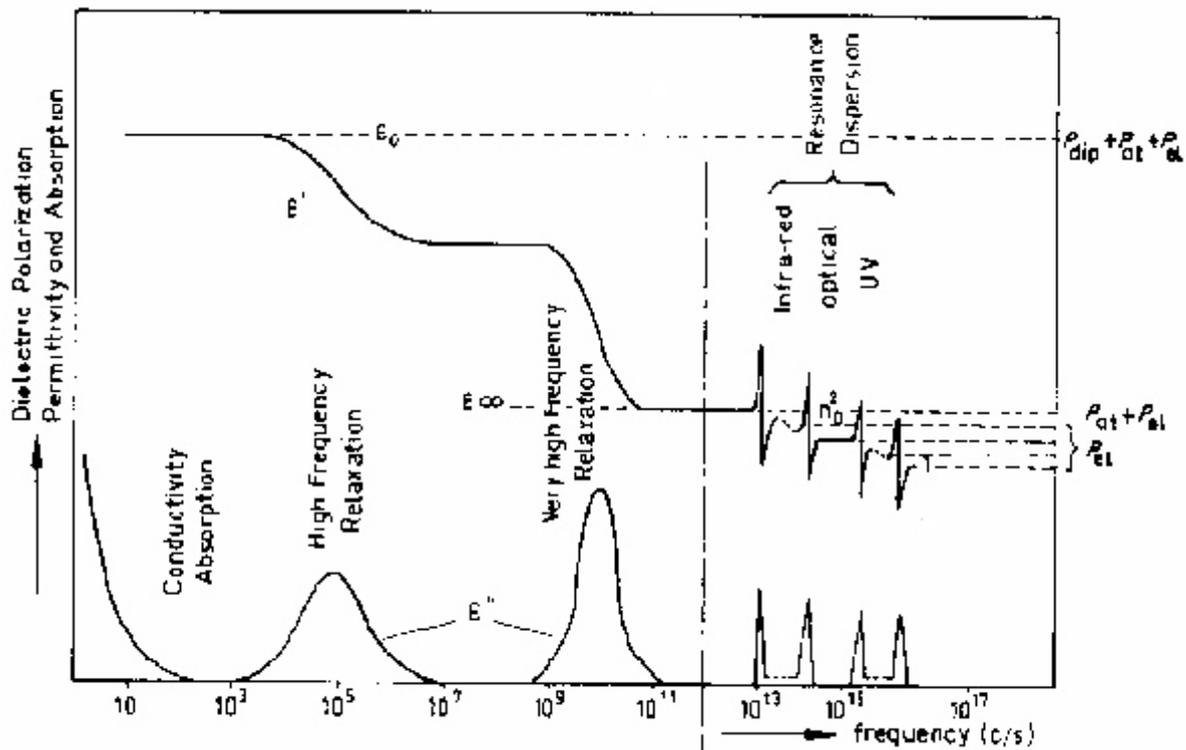


Abb. 10: Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl

Bei Frequenzen $>10^{14}$ Hz treten keine Relaxationen mehr auf, sondern Resonanzen, wie man sie zum Beispiel bei Messungen mittels Infrarot-Spektroskopie auswertet. Die Form der dabei beobachteten Peaks im Imaginärteil und das Verhalten des Realteils unterscheidet sich qualitativ von dem im Falle einer Relaxation. Im Imaginärteil erhält man in einem engen Frequenzintervall scharfe Linien und im Realteil den für Resonanzen typischen Frequenzverlauf wie er in Abb.10 zu erkennen ist.

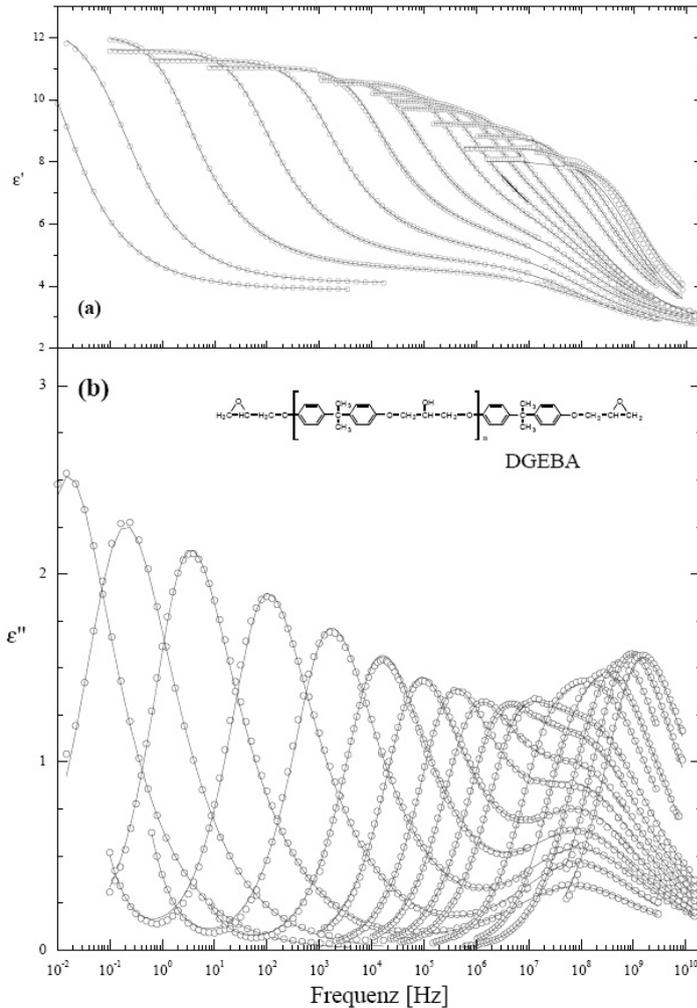


Abb. 11: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätszahl von Epoxidharz (nach [1]). Die zu den Kurven gehörenden Temperaturen sind oberhalb der Glastemperatur des Materials: 262,1 / 266,3 / 270,1 / 274,4 / 278,9 / 283,9 / 287,5 / 293,1 / 298,3 / 303,1 / 308,0 / 313,0 / 317,9 / 323,1 / 327,9 und 331,8 K (von links nach rechts).

6. Dielektrisches Verhalten von Wasser

Die gemessene Permittivität ϵ_{rel} ist stark frequenzabhängig. Dafür ist das Wechselspiel zweier Prozesse verantwortlich: Bei tiefen Frequenzen unter 200 Hz nimmt ϵ_{rel} enorm zu und erreicht Werte $> 10^4$ (Abb. 12). Dies wird auf die dielektrische Wirkung von Ionen zurückgeführt. Diese entstehen in destilliertem Wasser durch Autodissoziation in H^+ und OH^- Ionen, auch Autoprotolyse genannt. H^+ kann sich dabei zu H_3O^+ umwandeln (Oxonium-Ionen). Dieser Prozess hat eine positive Temperaturabhängigkeit. Damit wird auch verständlich, warum der Prozess der Erhöhung von ϵ_{rel} bei niedrigen Frequenzen um Größenordnungen stärker ist, wenn man normales Leitungswasser anstelle von bi-distilliertem Wasser verwendet (vgl. Abb. 5 in [2]).

Bei hohen Frequenzen $f > 2$ kHz verliert sich die Frequenzabhängigkeit zunehmend und das dielektrische Verhalten wird durch das Dipolmoment der Wassermoleküle mit der daraus folgenden Molekülpolarisation bestimmt. Erst dann gilt das Temperaturverhalten nach der verallgemeinerten Clausius-Mosotti-Gleichung (37)

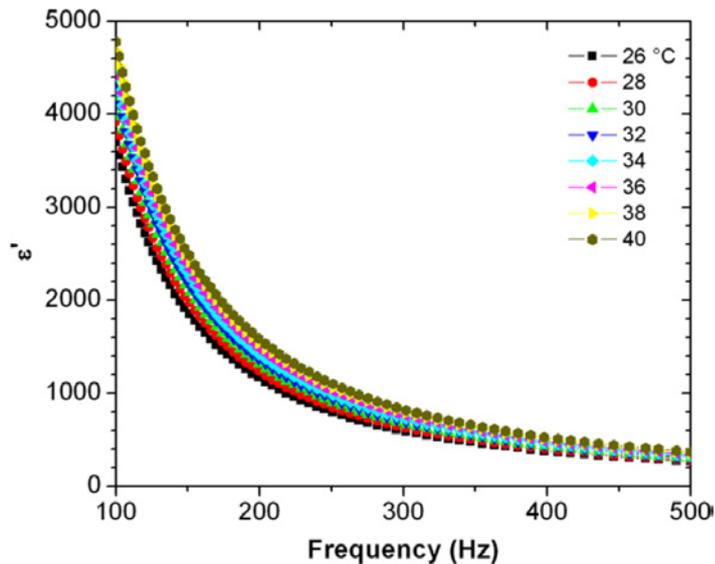


Abb. 12: Die relative Permittivität von Wasser bei niedrigen Frequenzen [2].

Erst im Jahre 2011 wurde gefunden, dass Wasser einen isopermittiven Punkt bei einer Frequenz von ca. 2780 Hz aufweist. Bei dieser Frequenz ist ϵ_{rel} in weiten Grenzen nicht von der Temperatur abhängig (Abb. 13).

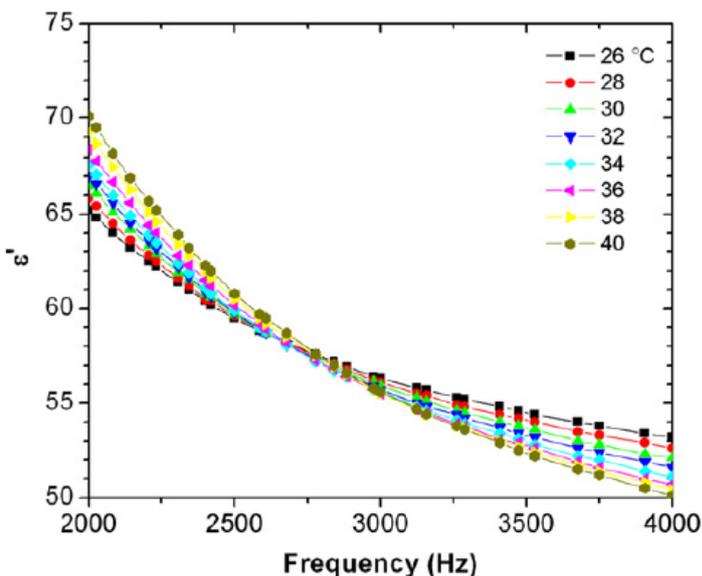


Abb. 13: Auftreten eines isopermittiven Punktes in Wasser [2].

Wie erwähnt ist der Prozess der Autoprotolyse stark temperaturabhängig (vergl. Abb. 14). Es wird also erwartet, dass bereits der Widerstand von Wasser stark temperaturabhängig ist. Da die Ionenkonzentration durch die reale Verschiebbarkeit der Ionen einen hohen Einfluss auf die Permittivität ϵ_{rel} hat, gilt bei niedrigen Frequenzen die verallgemeinerte Clausius-Mosotti-Gleichung (37) nicht und die Permittivität steigt mit der Temperatur sogar an, während der Widerstand fällt.

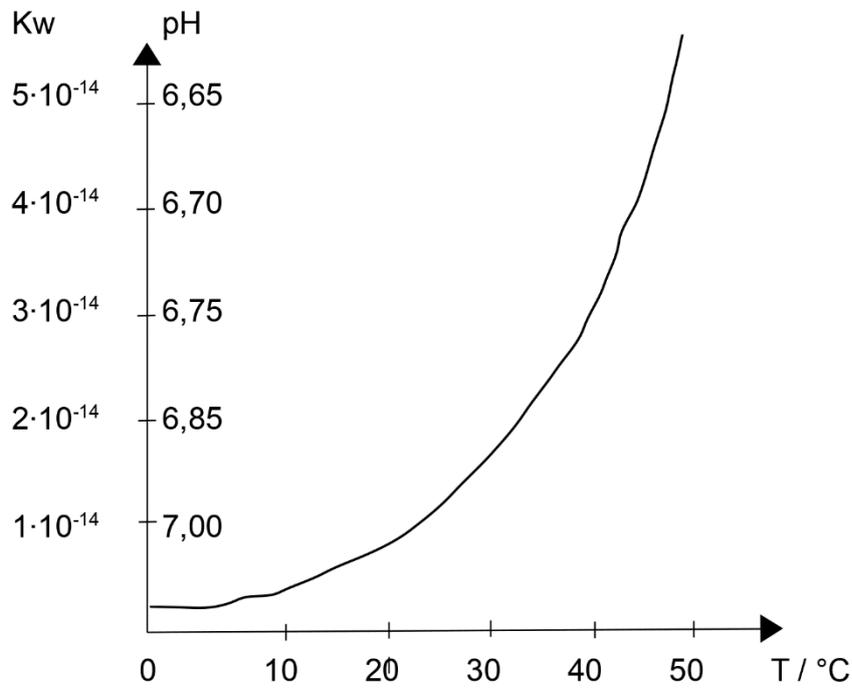


Abb. 14 Ionenprodukt und entsprechender pH-Wert von destilliertem Wasser, nach „Freies Lehrbuch "Anorganische Chemie" – hoffmeister.it [3]

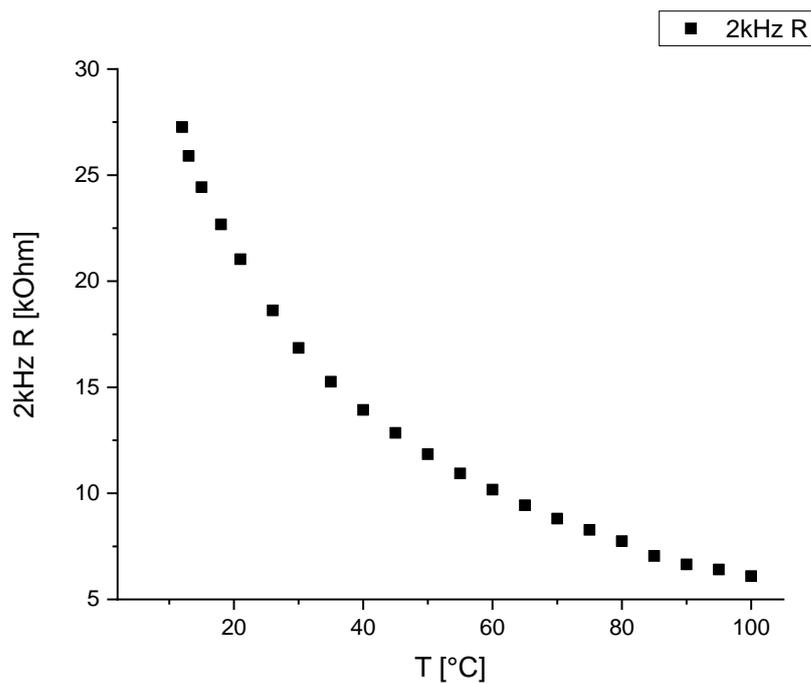


Abb. 15 Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Wasser zwischen Wand und Mittelelektrode bei 2 kHz im vorliegenden Edelstahlgefäß

Literatur:

- [1] S. Corezzi, M. Beiner, et al.; J. of Chem. Physics, **117** (2002) 2435 – 2448
- [2] A. Angulo-Sherman, H. Mercado-Uribe, Chemical Physics Letters **503** (2011) 327–330
- [3] „Freies Lehrbuch "Anorganische Chemie" – hoffmeister.it
- [4] G. Mierdel, „Elektrophysik“, Kap. 5, Verlag Technik Berlin 1970