

Zusätzliche dielektrische Verluste starrer, polarer Moleküle in verdünnter Lösung bei Frequenzen oberhalb des Maximums der Debye-Absorption

W. Noerpel *

Institut für Physik, Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 31 a, 1543–1550 [1976]; eingegangen am 26. Oktober 1976)

Additional Dielectric Loss of Rigid Polar Molecules in Dilute Solutions at Frequencies in the Far Infrared [FIR]

The dielectric loss of ten polar molecules in dilute solutions has been measured in the 0.3 GHz to 300 GHz range. Besides the Debye-absorption of the polar molecules, in all solvents, i.e. heptane, cyclohexane, mesitylene and decalin there could be separated an additional part of dielectric loss in the range of mm-waves. This absorption has been approximated by a Debye-curve to gain the step of dispersion and the time-constant.

The dielectric loss of the unpolar solvents themselves, which is due to collision induced dipole moments, has also been investigated. The results are discussed and compared with the FIR-absorption of the polar molecules.

Im Mikrowellengebiet zeigen viele dielektrische Stoffe anomale Dispersion. Die Dielektrizitätskonstante (DK) fällt mit steigender Frequenz eines angelegten elektrischen Wechselfeldes vom statischen Wert in einem breiten Dispersionsbereich monoton stufenförmig ab. Die damit zusammenhängende Absorption im Dielektrikum durchläuft in diesem Frequenzband ein Maximum.

Diese Frequenzabhängigkeit der DK gibt u. a. Aufschlüsse über Orientierungsprozesse der polaren Moleküle in dielektrischen Substanzen. Um dabei speziell in Flüssigkeiten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auszuschließen, werden die dielektrischen Verluste an sehr verdünnten Lösungen der polaren Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln bestimmt.

Für solche Moleküle müßte nach der Debye'schen Theorie¹ die Absorptionskurve in logarithmischer Frequenzdarstellung symmetrisch verlaufen mit einer für Relaxationsprozesse geringsten Halbwertsbreite. Dies ist gleichbedeutend mit dem Abklingen der Polarisation mit nur *einer* Zeitkonstanten bei sprunghafter Änderung eines außen angelegten elektrischen Feldes.

Absorptionsmessungen vieler Autoren zeigen bei starren Molekülen aber häufig Abweichungen hiervon. So findet man symmetrische oder auch unsymmetrische Verbreiterungen der Absorptionskurven^{2–4}. Zudem ist oft die mit statischer DK und Brechzahl für sichtbares Licht gemessene Dispersionsstufe größer als die aus dem Absorptions-

maximum der Meßkurve bestimmte. Da zusätzliche dielektrische Absorption bei längeren Wellen durch vergleichende Dispersionsmessungen im MHz-Bereich ausgeschlossen werden können, sind bei mm- und Submillimeterwellen noch weitere Verluste zu erwarten. Heute sind Messungen des dielektrischen Verlustes an verdünnten Lösungen bis zu 1 mm Wellenlänge mit der erforderlichen Genauigkeit von 2 bis 3% durchführbar².

Im folgenden soll das dielektrische Verhalten an starren, möglichst großen Molekülen in verdünnter Lösung unter besonderer Berücksichtigung des Grenzbereichs zum fernen Infrarot (FIR) hin systematisch untersucht werden. Die Meßdaten werden in Abhängigkeit vom Volumen der Dipolmoleküle und von der Viskosität der sowohl aromatischen wie aliphatischen Lösungsmittel und bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

1. Experimentelles

Gemessen wurde die Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Lösung zwischen 0.08 und 5 Mol %. Δ kennzeichnet die Differenz jeder Meßgröße zwischen Lösung und Lösungsmittel. Die gemessenen Absorptionswerte $\Delta\epsilon''$ steigen bei jeder Frequenz linear mit der Konzentration der Lösung an. Der Wert $\Delta\epsilon''/x$ wird bei elf festen Frequenzen über den Frequenzbereich von drei Dekaden zwischen 300 MHz und 300 GHz mit einer Genauigkeit besser als 2% bestimmt^{2, 4}. Zur Kontrolle dienen bei 90, 60, 15 und 10 cm Vakuumwellenlänge gemessene Dispersionswerte $\Delta\epsilon'$, deren relative Fehler ebenfalls weniger als 2% sind. Ergänzend wurde die statische DK $\Delta\epsilon_s$ bei 1,3 MHz

* Reprint requests to Dr. Wolfgang Noerpel, Farbenfabriken Bayer AG, D-5600 Wuppertal-Elberfeld.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit einem Fehler geringer als 2% bestimmt. Das Quadrat des optischen Brechungsindex Δn_D^2 , das näherungsweise dem hochfrequenten Dispersionswert $\Delta\epsilon_\infty$ entspricht, kann mit einem Abbé Refraktometer *absolut* auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden.

Die verwendeten unpolaren *Lösungsmittel* sind Aromate und Aliphaten mit bei 20 °C unterschiedlicher Viskosität: Heptan (0,41 cP), Mesitylen (0,85 cP), Cyclohexan (0,97 cP) und Dekalin (2,70 cP). Dekalin ist eine handelsübliche Mischung von Decahydronaphthalin in cis- und trans-Stellung. Gefrier- und Siedepunkt von Mesitylen liegen weit auseinander, so daß in einem großen Temperaturintervall gemessen werden kann.

2. Messungen und Auswertung

2.1. Absorptionskurven

Für die Darstellung der Absorptionswerte $\Delta\epsilon''/x$ gegen die Frequenz wird der doppeltlogarithmische Maßstab gewählt, in dem die Formen von Debye- und Fröhlich-Kurven⁵ unabhängig von der Größe der Dispersionsstufe sind. Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen die Absorptionskurven einiger Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bei Erniedrigung der Meßtemperatur steigt die Relaxationszeit der gelösten Dipolmoleküle, d. h. die Absorptionskurven verschieben sich zu längeren Wellen. Damit liegt ein noch größerer Teil ihrer

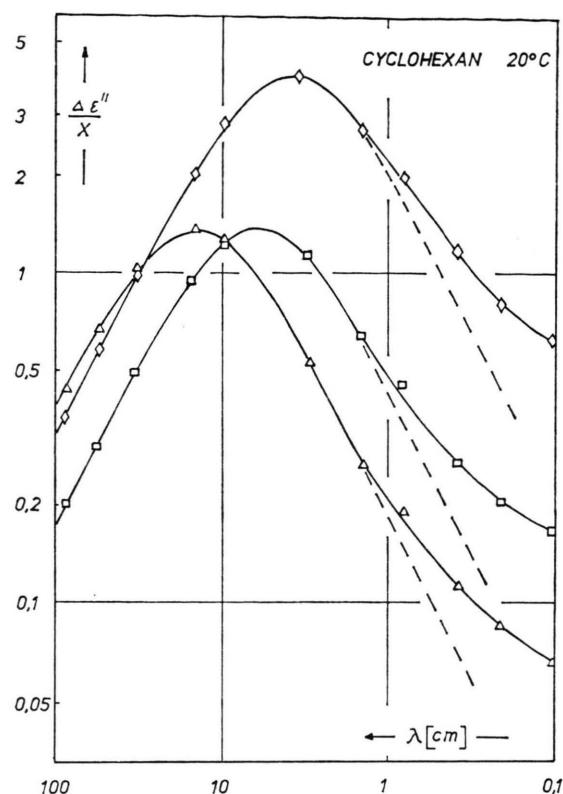


Abb. 2. Dielektrischer Verlust $\Delta\epsilon''/x$. Cyclohexan 20 °C.
 ◇ Benzophenon, □ 2-Bromnaphthalin, ▲ 4-Brombiphenyl.

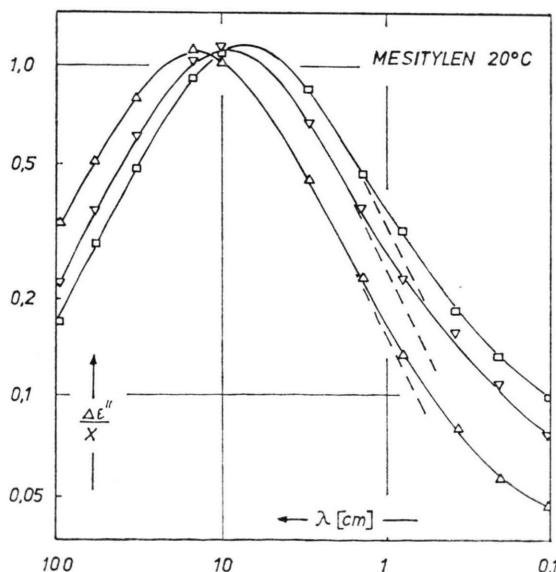


Abb. 1. Dielektrischer Verlust $\Delta\epsilon''/x$. Mesitylen 20 °C. □ 2-Bromnaphthalin, ▽ 9-Bromphenanthren, ▲ 4-Brombiphenyl, —— Hauptabsorptionsgebiet nach Fröhlich.

kurzwelligen Flanke in unserem Meßbereich (Abbildung 4). Allerdings werden Dipolabsorption und auch Meßgenauigkeit im unteren mm-Wellenbereich dann zunehmend geringer. Kondenswasser kam bei tieferen Temperaturen nicht in die Lösungen.

Durch alle Meßwerte $\Delta\epsilon''/x$ einer Dipollösung läßt sich von der langwelligen Flanke her bis über das Absorptionsmaximum hinaus eine Debye-Kurve oder eine etwas verbreiterte Kurve z. B. nach Gevers-Fröhlich⁶ legen. Die Meßwerte bei kurzen Wellen liegen jedoch alle in charakteristischer Weise höher als die extrapolierte symmetrische Kurve. Die Meßapparaturen liefern dort nicht systematisch zu hohe Werte des dielektrischen Verlustes, da die prozentualen Abweichungen von den symmetrischen Kurven für die einzelnen Dipollösungen bei einer Meßfrequenz sehr verschieden sind.

Die in der Literatur häufig verwendeten Cole-Davidson-Kurven⁷ beschreiben hier die unsymmetrischen Meßkurven keinesfalls richtig, weil sie nicht den beobachteten Wendepunkt haben². Der Versuch eine andere *zusammenhängende* Relaxa-

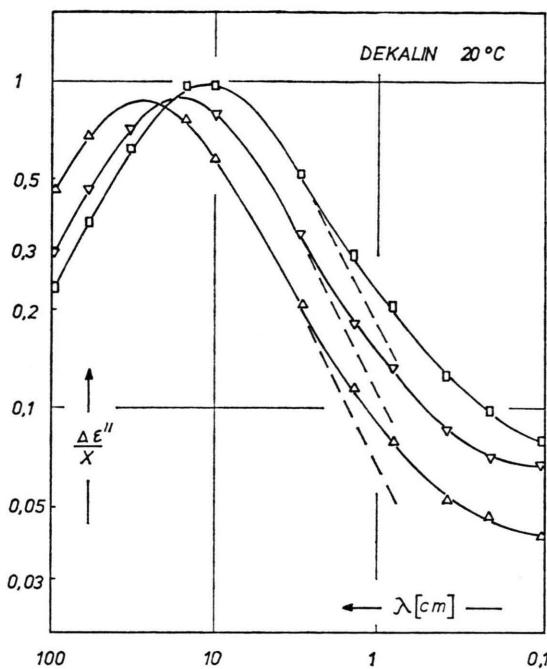


Abb. 3. Dielektrischer Verlust $\Delta\epsilon''/x$. Dekalin 20 °C. □ 2-Bromnaphthalin, ∇ 9-Bromphenanthren, \triangle 4-Brombiphenyl.

tionszeitverteilung aus den Absorptionsdaten abzuleiten, soll nicht vorgenommen werden, weil Meßgenauigkeit und Zahl der Meßdaten dazu kaum ausreichen. Es erscheint vielmehr zweckmäßig, die Meßkurven zu zerlegen in ein symmetrisches Hauptgebiet nach Fröhlich und in einen zusätzlichen hochfrequenten Anteil (FIR-Gebiet). Dieses zu einem schnelleren Orientierungsprozeß von molekularen Dipolen gehörende zweite Gebiet ergibt sich dann als Differenz zu den Meßwerten (Abbildung 5).

2.2. Hauptabsorptionsgebiet

Zunächst betrachten wir die Breite der Absorptionskurve, die an die langwellige Flanke und das Maximum der Meßkurve angepaßt wurde. Die ermittelten Fröhlich-Parameter $p = \ln(\tau_b/\tau_a)$, wobei τ_b und τ_a die Grenzen des kontinuierlichen Relaxationszeitspektrums sind, erreichen bei Zimmertemperatur nur Werte bis 1,0 (s. Tabelle 1). Diese Verbreiterung gegen eine Debye-Kurve ist sehr gering. So sind zwei Kurven mit $p = 0$ und 0,7 bei der vorliegenden Meßgenauigkeit gerade noch unterscheidbar.

Für ähnliche Lösungen starrer Dipolmoleküle leitete Kreuter⁴ breitere Fröhlich-Verteilungen, d. h.

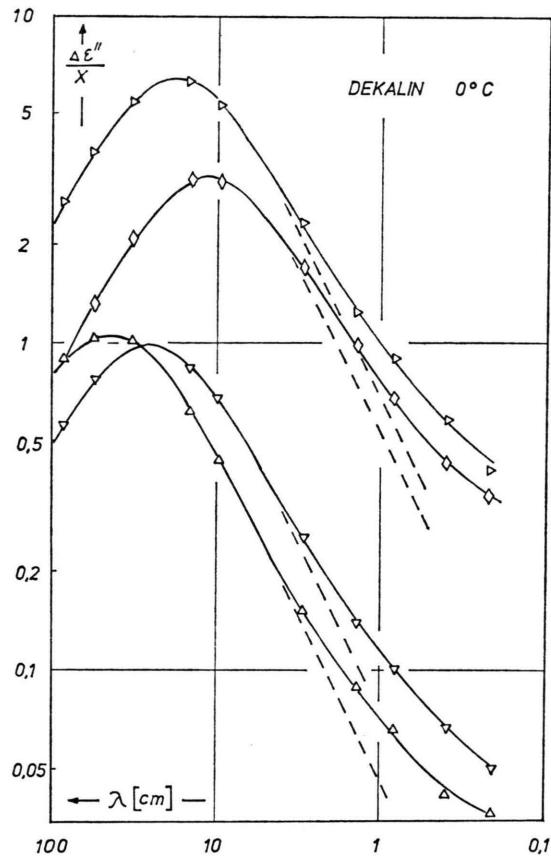


Abb. 4. Dielektrischer Verlust $\Delta\epsilon''/x$. Dekalin 0 °C. □ 2-Cyannaphthalin, ◇ Benzophenon, ∇ 9-Bromphenanthren, \triangle 4-Brombiphenyl.

größere Werte für p , aus seinen Absorptionskurven ab. Seine Meßpunkte erfassen aber hauptsächlich nur die Umgebung des Absorptionsmaximums und erstrecken sich insbesondere nicht bis in den unteren mm-Wellenbereich. Von ihm konnte daher keine Unsymmetrie berücksichtigt werden wie in dieser Arbeit, so daß er zu breiteren Fröhlich-Kurven für die Gesamtabsorption kam. Unter diesen Bedingungen fand er außerdem, daß p mit sinkender Temperatur ansteigt. Auch in einigen unserer Absorptionskurven wird p größer, so liegt dieser Parameter in Mesitylen –30 °C zwischen 0 und 1,4. Dabei macht sich aber die größere Unsicherheit in der Festlegung von p wegen der geringeren Meßgenauigkeit bei tieferen Temperaturen bemerkbar.

2.3. FIR-Gebiet

Die hochfrequente Zusatzausorption, als FIR-Gebiet bezeichnet, ist in dem uns zugänglichen Meß-

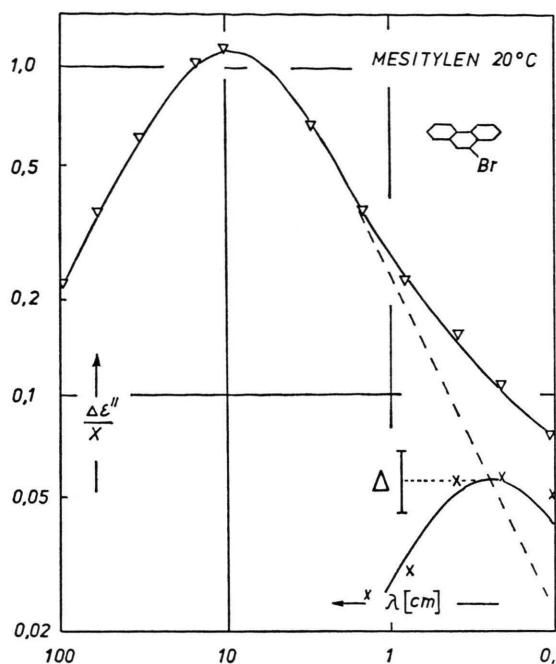


Abb. 5. Dielektrischer Verlust von 9-Bromphenanthren in Mesitylen 20 °C. \times Differenz zwischen den Meßwerten und denen des Hauptrelaxationsgebietes. Δ Abweichung von G_2 um $\pm 0,01$. [Vgl. Gleichung (1).]

bereich, je nach der Viskosität des Lösungsmittels, unterschiedlich weit in ihrer Form zu erkennen. Die abgetrennte FIR-Absorptionskurve überschreitet im Meßbereich in keinem Fall ein Maximum, vielmehr deutet sich ein konstanter Wert an. Für eine quantitative Aussage wird daher formal eine Absorptionskurve nach Debye mit einer längstmöglichen Zeitkonstanten T_2 angepaßt. So wurden insgesamt die Meßdaten mit dem programmierbaren Rechner HP 9100 A nach der Beziehung

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = \frac{S}{x} \left[\frac{1 - G_2}{p_1} \arctan \left(\frac{\omega \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} \right) 2 \sinh \frac{p_1}{2} \right] + G_2 \frac{\omega T_2}{1 + (\omega T_2)^2} \quad (1)$$

analysiert, mit den variablen Parametern τ_1^* , p_1 , G_2 , T_2 und S . Alle erhaltenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Zunächst wurde S_A/x aus der angepaßten Absorptionskurve mit der nach der sog. optischen Methode bestimmten Dispersionsstufe $S/x = \Delta\epsilon_s/x - \Delta n_D^2/x$

* τ_1 ist der Mittelwert $\sqrt{\tau_a \tau_b}$.

verglichen. Durch Meßfehler sind Differenzen bis zu $\pm 3\%$ zu erwarten. Bei den meisten Dipollösungen ist die gefundene Abweichung geringer, so daß dort die Parameter von Gl. (1) die ganze Stufe der anomalen Dispersion erfassen. Ausnahmen bilden 9-Bromphenanthren in Mesitylen -30 °C, sowie 4-Brombiphenyl in Dekalin 20 °C mit 4% bzw. 6% höherem optischen S/x . Nicht durch Meßgenauigkeit zu deuten ist aber das Ergebnis bei Benzophenon und 2-Cyannaphthalin mit größerem elektrischen Dipolmoment, wo S/x in allen Lösungsmitteln um mehr als 3% größer ist als S_A/x . Hierauf wird an anderer Stelle⁸ eingegangen.

2.3.1. Gewicht der Dispersionsstufe

Das Gewicht G_2 der FIR-Absorption ist bei den untersuchten Lösungen kleiner als 0,10 und kann trotz Streuung der maximalen experimentellen Differenzwerte bei jeder Kurve auf $\pm 0,01$ genau bestimmt werden. In Abb. 5 ist diese Unsicherheit mit Δ gekennzeichnet.

Die zusammenfassende Betrachtung von allen untersuchten größeren Dipolmolekülen zeigt eine charakteristische Eigenschaft der Gewichtsanteile G_2 des schnelleren Orientierungsprozesses. Er fällt in jedem Lösungsmittel mit steigender Hauptrelaxationszeit τ_1 , wie aus Abb. 6 und 7 zu ersehen ist. Im untersuchten Bereich von τ_1 kann der Verlauf von G_2 jedesmal grob als Gerade angenähert werden, deren Steigung wenig abhängig vom Lösungsmittel ist. Die Geraden sind zueinander verschoben, und zwar mit steigender Viskosität der Lösungsmittel zu längeren Relaxationszeiten; das gleiche gilt für Temperaturerniedrigung (Abbildungen 6, 7).

Verfolgt man andererseits ein herausgegriffenes polares Molekül in den verschiedenen Lösungsmitteln, so ändert sich G_2 nicht systematisch mit deren Viskosität. Die Höhe der zusätzlichen Dispersionsstufe hängt also im wesentlichen vom Dipolmolekül und auf jeden Fall sehr viel schwächer von der Umgebung ab⁸.

Das ergibt sich auch, wenn wir statt der Debye-Relaxationszeit τ_1 die Molekülgröße mit G_2 in Verbindung bringen. Dazu ziehen wir die empirische, experimentell bestätigte Beziehung von Hufnagel⁹ heran:

$$\tau_1 = \tau_0 \exp \{ \sigma r_{\text{eff}} \}.$$

Der Stoßzeitfaktor τ_0 und der Strukturparameter σ sind temperaturabhängige Eigenschaften nur des Lösungsmittels und können der Literatur entnom-

Tab. 1. Zerlegung der Gesamtabsorption der größeren polaren Moleküle in verdünnter Lösung. Hauptabsorptionsgebiet: τ_1 Relaxationszeit, p_1 Fröhlich-Parameter. FIR-Gebiet: T_2 längst mögliche Zeitkonstante, G_2 Gewicht. Dispersionsstufe: S/x aus $\Delta\epsilon_s/x = \Delta nD^2/x$; S_A/x aus Absorptionskurve mit Zerlegung nach Gleichung (1).

	τ_1 [ps]	p_1	T_2 [ps]	G_2 [%]	S/x	S_A/x	$\frac{S-S_A}{S}$ [%]
Heptan 20 °C							
2-Bromnaphthalin	19,4	0	1,2	6,1	2,14	2,13	+0,5
9-Bromphenanthren	26,8	0	1,4	5,2	1,90	1,92	-1
4-Brombiphenyl	40,6	0,7	1,1	3,2	1,98	1,99	-0,5
Cyclohexan 20 °C							
4-Chlortoluol	17,8	0,7	1,0	8,1	4,02	3,96	+1,5
Benzophenon	20,7	0,7	1,7 ₅	8,25	9,33	8,96	+4
2-Bromnaphthalin	31,8	0,7	2,0	6,6	2,87	2,88	0
2-Cyannaphthalin	34,5	0,7	2,5	5,5	18,7	17,6	+5
9-Bromphenanthren	44,0	0	1,6	5,0	2,62	2,61	+0,5
4-Brombiphenyl	78,0	0	1,2	3,7	2,80	2,74	+2
Mesitylen 20 °C							
2-Bromnaphthalin	38,7	0,7	1,3	4,9	2,48	2,47	+0,5
9-Bromphenanthren	49,9	0,7	1,3	4,6	2,25	2,35	-4,5
4-Brombiphenyl	76,9	0	1,3	2,2	2,25	2,22	+1,5
Mesitylen -30 °C							
Chlorbenzol	27,1	1,0	3,0	8,7	2,71	2,72	-0,5
Chlorcyclohexan	27,6	0	2,8	10,2	5,08	4,90	+3,5
2-Bromnaphthalin	95,5	1,2	2,6	4,0	2,92	2,89	+1
9-Bromphenanthren	164,5	0,7	1,7	2,4	2,99	2,87	+4
4-Brombiphenyl	260,5	1,4	2,4	1,4 ₅	2,74	2,77	-1
Dekalin 20 °C							
Benzophenon	35,0	0	2,3	6,6	6,50	6,00	+7,5
2-Bromnaphthalin	59,4	1,0	2,1	5,6	2,14	2,12	+1
9-Bromphenanthren	84,3	0,7	2,2	4,6	1,91	1,90	+0,5
4-Brombiphenyl	143,5	0,7	2,1	3,4	1,95	1,84	+6
Dekalin 0 °C							
Benzophenon	61,5	0	-1,0	2,5-5,3	6,0-7,0	7,15	6,88-6,98
2-Bromnaphthalin	89,1	0,7	-1,0	4,4	4,9-5,5	2,24	2,16-2,18 ₅
2-Cyannaphthalin	100,8	0		3,2	4,9	14,2	13,5
9-Bromphenanthren	142,2	0		4,3	3,9	2,04	2,04
4-Brombiphenyl	253,0	0		3,6	2,6 ₅	2,18	2,12

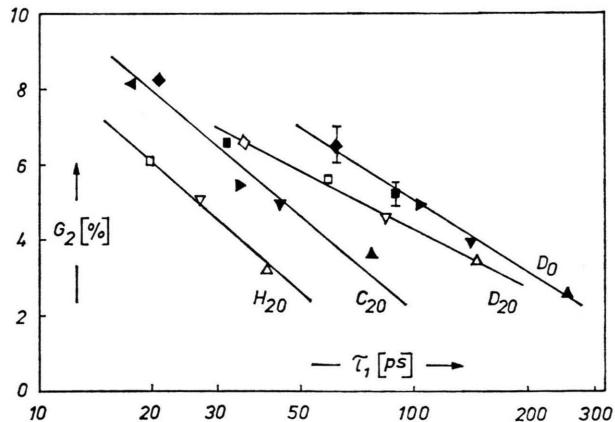


Abb. 6. Gewicht G_2 der FIR-Stufe in Abhängigkeit von der Hauptrelaxationszeit τ_1 . H_{20} Heptan 20 °C, C_{20} Cyclohexan 20 °C, D_{20} Dekalin 20 °C, D_0 Dekalin 0 °C. \triangleleft 4-Chlortoluol, \diamond Benzophenon, \triangleright 2-Cyannaphthalin, \square 2-Bromnaphthalin, ∇ 9-Bromphenanthren, \triangle 4-Brombiphenyl.

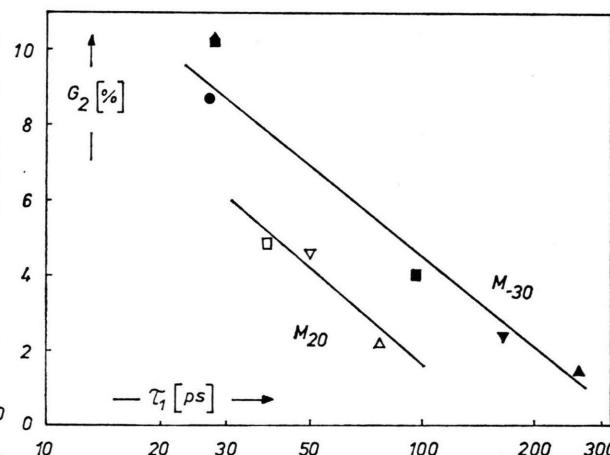


Abb. 7. Gewicht G_2 der FIR-Stufe in Abhängigkeit von der Hauptrelaxationszeit τ_1 . M_{20} Mesitylen 20 °C, M_{-30} Mesitylen -30 °C. \circ Chlorbenzol, \blacksquare Chlorcyclohexan, \square 2-Bromnaphthalin, ∇ 9-Bromphenanthren, \triangle 4-Brombiphenyl.

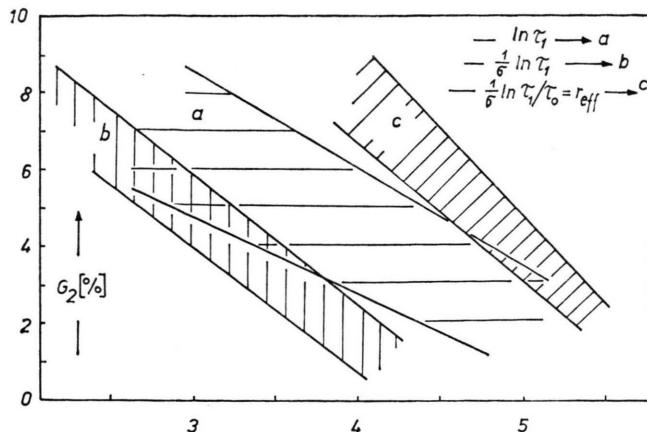


Abb. 8. Bereich für die Kurven nach Abb. 6 und 7 bei verschiedenen Abszissen (s. Text).

men werden⁹. Der sog. effektive Radius r_{eff} charakterisiert die Größe des polaren Moleküls.

Will man überprüfen, ob r_{eff} besser als τ_1 die bestimmende Größe für G_2 ist, so hat man $(1/\sigma) \ln \tau_1 / \tau_0$ gegen G_2 für die verschiedenen Lösungsmittel aufzutragen. Einen Überblick über den jeweiligen Bereich, innerhalb dessen die Kurven in den gewählten Darstellungen verlaufen, zeigt Abbildung 8.

Die Kurvenschar in der Darstellung (b) ist in der Tat schmäler als in (a). Obwohl τ_0 klein gegen τ_1 ist, spielt seine Unsicherheit in $\ln \tau_1 / \tau_0$, d. h. in (c), eine große Rolle. Trotzdem bleibt der Streifen (c) etwa so breit wie (b). Man kann also im ganzen folgern, daß die Molekülgröße, hier ausgedrückt durch den Effektivradius, die stärker bestimmende Größe für G_2 ist gegenüber den Lösungsmitteleinflüssen.

2.3.2. Zeitkonstante

Zur Diskussion von T_2 werden nur Moleküle herangezogen, deren zweite Dispersionsstufe weiter unten auf der Flanke des Hauptabsorptionsgebietes liegt, da diese Angaben, wie später in 2.3.3. gezeigt werden wird, sicherer sind.

Die größtmögliche Zeitkonstante der Zusatzausorption T_2 ändert sich in den jeweiligen Lösungsmitteln nicht monoton mit der Relaxationszeit τ_1 des Dipolmoleküls. Im ganzen bleiben die Unterschiede der T_2 -Werte für alle Moleküle bei jedem Lösungsmittel im Rahmen der Meßgenauigkeit. Die Mittelwerte nach Tab. 1 betragen 1,2 ps für Heptan 20 °C; 1,3 ps für Mesitylen 20 °C;

2,5 ps für Mesitylen – 30 °C; 2,2 ps für Dekalin 20 °C; 3,9 ps für Dekalin 0 °C und 1,7 ps für Cyclohexan 20 °C.

Bei 20 °C steigt T_2 geringfügig mit wachsender Viskosität des Lösungsmittels. Temperaturniedrigung in Mesitylen und Dekalin führt demgegenüber zu einem deutlichen Anstieg von T_2 , der somit nicht allein der Viskositätserhöhung zugeschrieben werden kann.

2.3.3. Kleinere Dipolmoleküle

Um die gefundenen Beziehungen nach kürzeren Relaxationszeiten τ_1 hin zu verfolgen, wurde das Absorptionsverhalten auch kleinerer Moleküle untersucht. Die Schwierigkeiten bei der Auswertung einer solchen Meßkurve seien am Beispiel des Chlorbenzols in Cyclohexan diskutiert (Abbildung 9).

Alle Meßpunkte könnten, im Gegensatz zu denen von größeren Molekülen, hier noch mit einer Cole-Davidson-Kurve erfaßt werden. Die Abweichungen beginnen schon höher auf der kurzweligen Flanke als bei den größeren Molekülen von Abb. 1 bis 3. Die Aufteilung der Meßkurve in zwei Absorptionsgebiete nach Gl. (1) ist hier nicht eindeutig. Werden möglichst viele Meßpunkte mit einer Fröhlich-Kurve für die Debye-Relaxation erfaßt, so erhält man mit dem Parameter $p = 1,0$ die Hauptrelaxationszeit $\tau_1 = 7,5$ ps und für das FIR-Gebiet das Gewicht G_2

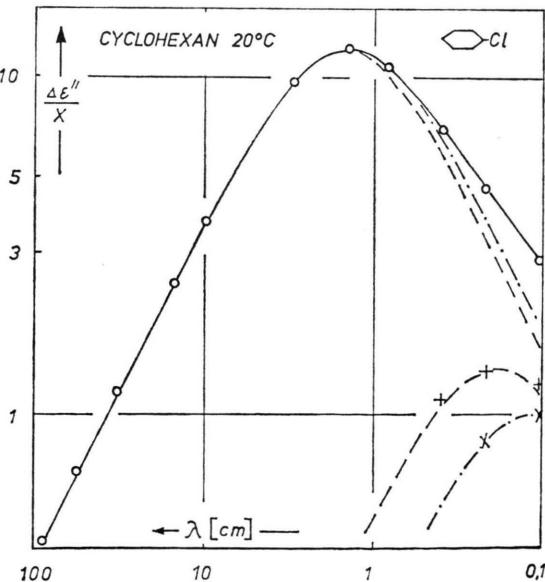


Abb. 9. Dielektrischer Verlust $\Delta \epsilon''/x$. Chlorbenzol in Cyclohexan 20 °C. Zwei Analysenmöglichkeiten. $- - - p = 1,0$; $- - - p = 0$.

= 8,5%. Legt man dagegen eine Debye-Kurve an die langwellige Flanke und durch das Maximum, so werden $\tau_1 = 7,9$ ps und $G_2 = 11\%$. Die Dispersionsstufe S_A stimmt in beiden Fällen mit dem optischen Wert S überein.

Die noch kleineren Moleküle Furan und Tetrahydrofuran haben in Cyclohexan bei 20 °C ihr Absorptionsmaximum bei mm-Wellen, so daß die kurzwellige Seite der Verlustkurve nicht genügend mit Meßwerten belegt werden kann. Alle Meßpunkte liegen auf Fröhlich-Kurven mit $p = 1,4$ und den mittleren Relaxationszeiten τ_1 von 1,5 bzw. 1,6 ps. Letztere sind also von der Größenordnung, die T_2 in diesem Lösungsmittel hat.

3. Diskussion

Über die physikalischen Ursachen für die gefundene dielektrische Zusatzabsorption seien folgende Bemerkungen vorangestellt:

Die Berücksichtigung von Trägheitskräften bei der Molekülbewegung führt zwar grundsätzlich zu Abweichungen von der Debye-Kurve bei Frequenzen kurz oberhalb des Absorptionsmaximums, wie sie hier gefunden wurden, aber aus den Beziehungen von Powles¹⁰ ergeben sie sich also so klein, daß sie noch innerhalb der Meßgenauigkeit liegen würden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht könnten sich einige polare Moleküle in gelockerten Zuständen befinden. Aus ihnen würden sie ihr gesamtes Dipolmoment durch Rotation des ganzen Moleküls mit kleinen Zeitkonstanten, wie sie in T_2 vorliegen², umorientieren.

Andererseits ist daran zu denken, die beobachtete Zusatzabsorption wenigstens teilweise durch gedämpfte Drehschwingungen aller Dipolmoleküle nach Hill¹¹⁻¹³ zu erklären. Schwierigkeiten macht dabei, daß die Zeitkonstante T_2 nicht vom Dipolmolekül, sondern vom Lösungsmittel abhängt und länger ist, als für Drehschwingungen der Moleküle erwartet.

Wenn die Zeitkonstante T_2 der molekularen Vorgänge, die der Zusatzabsorption zugrunde liegen, in erster Linie nur vom Lösungsmittel abhängt, so wird man Bewegungen der Lösungsmittelmoleküle daraufhin untersuchen müssen. So bietet sich als erstes ein Vergleich mit der durch stoßinduzierte Dipole entstehenden dielektrischen Absorption^{14, 15} der reinen Lösungsmittel an. Dazu wurde ϵ'' der benutzten Lösungsmittel mit den Mikrowellenapparaturen

gemessen. Da sie für Differenzmessungen ausgelegt sind, diente Cyclohexan mit nur geringsten Eigenverlusten als Vergleichssubstanz. Probemessungen an Benzol führten zu Ergebnissen, die mit Literaturwerten¹³ gut übereinstimmen. Durch alle Meßpunkte der verwendeten Lösungsmittel lassen sich im erfaßten Frequenzbereich Fröhlich-Kurven legen, aus denen Zeitkonstante τ und Dispersionsstufe, bzw. Momentquadrat μ^2 zu berechnen sind. Die gefundenen Zeitkonstanten in Tab. 2 liegen zwischen 1,5 und 4,5 ps. Sie sind also von derselben Größenordnung wie T_2 der FIR-Absorption, das bei den großen polaren Molekülen zwischen 1,0 und 5,3 ps liegt.

Man findet zudem, daß μ^2 bei Mesitylen als Aromat höher als bei den Aliphaten Heptan und Dekalin ist (Tabelle 2). Für unpolare aromatische Moleküle wie p-Xylol und p-Dichlorbenzol, die in Cyclohexan gelöst sind, ergaben sich aus der Absorption Momentquadrate von 0,016 D^2 bzw. 0,024 D^2 (s. Reference²). Sie sind also etwa so groß wie bei reinem Mesitylen. Für die FIR-Absorption der polaren Moleküle in Cyclohexan errechnet sich ein beteiligtes Momentquadrat $\mu_2^2 = G_2 \mu_0^2$, wenn μ_0 das permanente Moment ist. Die Zusammenstellung in Tab. 3 zeigt, daß μ_2^2 meist um mehr als eine Zehnerpotenz höher ist als der induzierte Wert bei unpolaren Molekülen. Die durch intermolekulare Stöße induzierten Dipolmomente liefern also nur einen kleinen Beitrag zur FIR-Absorption der polaren Moleküle.

Tab. 2. Absorption der reinen Lösungsmittel, Zeitkonstante τ und Momentquadrat μ^2 . p Fröhlich-Parameter.

		τ [ps]	p	μ^2 [D^2]
Heptan	20 °C	2,5	0	0,0035
Mesitylen	20 °C	1,9	3,5	0,024
Mesitylen	-30 °C	4,5	3,5	0,023
Dekalin	20 °C	1,5	2,4	0,0041

Tab. 3. Momentquadrate der abgetrennten FIR-Stufe in Cyclohexan 20 °C.

Dipolmolekül	μ_0 [D]	μ_2^2 [D^2]
4-Chlortoluol	1,97	0,31 ₅
Benzophenon	3,02	0,75
2-Bromnaphthalin	1,66	0,18
2-Cyannaphthalin	4,23	0,98
9-Bromphenanthren	1,59	0,12 ₅
4-Brombiphenyl	1,64	0,099

4. Schlußbemerkung

Über die Ursachen der von uns beobachteten FIR-Absorption bis zu 1 mm Wellenlänge ist folgendes festzustellen:

Durch Stoßinduktion hervorgerufene dielektrische Verluste haben zwar ungefähr die gleiche Zeitkonstante wie die gefundene FIR-Absorption der polaren Dipollösungen, sind in ihrer Höhe allerdings um eine Größenordnung geringer.

Zur Erklärung der FIR-Absorption kann man davon ausgehen, daß durch die Fluktuationen der Lösungsmittelumgebung eines Dipolmoleküls stochastische Abweichungen von der symmetrischen Anordnung hervorgerufen werden⁸. Relaxieren die Dipolmoleküle relativ langsam im Vergleich zu den sie umgebenden Lösungsmittelmolekülen, dann ist ein

zusätzlicher Prozeß zu beobachten. Die Frequenzlage der Zusatzabsorption hängt von der strukturellen Ordnung der Umgebung der Dipolmoleküle ab. Die Zeitkonstante entspricht dann der Umordnungszeit der Lösungsmittelmoleküle. Der zugehörige Gewichtsanteil der FIR-Stufe hingegen korreliert mit der Größe des gesamten Dipolmoleküls.

Die bei ähnlichen Problemen von Anderson und Ullman^{16–18} speziell herausgestellten Kurven von der Form nach Cole-Davidson⁷ widersprechen nicht unseren Ergebnissen. Solche Kurven werden nur bei den kleineren Dipolmolekülen gefunden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Klages, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine tatkräftige Unterstützung durch fördernde Diskussionen. Für die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft habe ich ebenfalls zu danken.

- ¹ P. Debye, *Polare Moleküle*, Leipzig 1929.
- ² H. Kilp, G. Klages u. W. Noerpel, *Molecular Motions in Liquids*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland/Boston-USA 1973, p. 123.
- ³ G. Klages u. G. Krauss, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1272 [1971].
- ⁴ K. Kreuter, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1728 [1968].
- ⁵ H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, London 1949.
- ⁶ M. Gevers, *Philips Res. Rep.* **1**, 197, 279, 361, 447 [1955/56].
- ⁷ D. W. Davidson u. R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **18**, 1417 [1951].
- ⁸ W. Dietz, W. Noerpel u. M. Stockhausen, *Adv. Molec. Relax. Proc.* **7**, 307 [1975].
- ⁹ F. Hufnagel, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1143 [1970].
- ¹⁰ J. G. Powles, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 802 [1948].
- ¹¹ N. E. Hill, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 723 [1963].
- ¹² N. E. Hill, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 5 [1968].
- ¹³ N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price u. M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, London 1969.
- ¹⁴ J. P. Poley, *J. Appl. Sci. Res. B*, **4**, 337 [1955].
- ¹⁵ D. H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 124 [1950].
- ¹⁶ J. E. Anderson u. R. Ullman, *J. Chem. Phys.* **47**, 2178 [1967].
- ¹⁷ J. E. Anderson, *J. Chem. Phys.* **47**, 4879 [1967].
- ¹⁸ R. Ullman, *J. Chem. Phys.* **49**, 831 [1968].