## Skript zur Vorlesung

# Experimentalphysik V - Molekülund Festkörperphysik

Prof. Dr. Peter Michler ws 2025/26

Stuttgart, den 21. Oktober 2025

Autoren: Maksym Glavatski

Simon Kloos

Korrekturen an: st189361@stud.uni-stuttgart.de

# Inhaltsverzeichnis

I.	Mol	ekülphysik	2
	1.	Einführung	ę
		Elektrische und magnetische Eigenschaften	Ç

Vorwort Experimentalphysik V

#### Vorwort

Das Vorlesungsskript zur Experimentalphysik V bei Prof. Dr. Peter Michler wurde im Auftrag des IHFG vorlesungsbegleitend von zwei Studierenden entwickelt. Fragen, Anregungen und Korrekturvorschlägen zum Skript dürfen gerne an st189361@stud.unistuttgart.de gestellt werden. Wenn nicht anderweitig gekennzeichnet, beziehen sich alle Informationen auf die Vorlesung im WS 2025/26.

Anmerkungen, welche den Aufschrieb ergänzten, sind wie folgt gekennzeichnet:

Dies ist ein Beispiel, wie mündliche Anmerkungen während der Vorlesung dargestellt sind.

Definitionen und erstmals eingeführte Begriffe sind blau markiert:

#### **DEFINITION: BEISPIELDEFINITION**

Dies ist ein Beispiel, wie Definitionen dargestellt sind.

Besonders wichtige Fakten und zusammenhänge sind rot gekennzeichnet:

Informationen in roten Kästen sind besonders wichtig und merkenswert.

# Kapitel I: Molekülphysik

### 1. Einführung

Die Themen der Molekülphysik sind vielseitig: während einfache Moleküle heute gut verstanden sind, widmet sich die heutige Forschung vor allem dynamischen Systemen. In dieser Vorlesung soll es jedoch um einfache Moleküle mit wenigen Atomen gehen.

#### 1.1. Motivation

#### Ziele der Vorlesung Wir wollen verstehen...

- wieso gibt es H<sub>2</sub> aber kein H<sub>3</sub>
- wieso ist NH<sub>3</sub> eine Pyramide?
- wieso ist CH<sub>4</sub> ein Tetraeder?
- wieso ist C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Benzol) flach?
- wie sind Moleküle aufgebaut?
- welche Kräfte halten Moleküle zusammen?

$$O_2$$
 (kovalent) vs. KBr (ionisch)

- wie groß und schwer sind Moleküle?
- was sind die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Molekülen?
- Können wir die komplexen optischen Spektren von Molekülen verstehen und zur Beantwortung obiger Fragen nutzen?

#### Aktuelle Forschung Aktuelle Fragen in der Forschung sind in der...

- Umwelttechnik: Fernanalyse von Schadstoffen und Emissionen, Ozonloch, Treibhauseffekt (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)
- Astrophysik: Atmosphäre von Planeten, Gibt es Leben außerhalb der Erde?
- Biologie: Proteine, Makromoleküle

#### Unterschiede zur Atomphysik Wesentliche Unterschiede zur Atomphysik sind

- Innere Freiheitsgrade vorhanden (Rotation, Schwingung)
- Größere Mannigfaltigkeit:
  - ► Einfache Moleküle (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCl...)
  - ► Große Moleküle (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)
  - ► Makromoleküle (~ 1000 Atome, Polyacetylen)
  - ► Biomoleküle (DNS (engl. DNA))

• Wirkung in Physik, Chemie, Biologie

Biomoleküle werden meist in Spezialvorlesungen der Physik und Chemie, sowie bei Vorlesungen der (technischen) Biologie betrachtet.

**Historische Bemerkungen** Die Molekülphysik hat bereits eine lange Historie. Wichtige Ecksteine sind

- 1811 Avogadro: Einführung des Begriffs Molekül im Zusammenhang mit chemischen Reaktionen.
  - Hypothese: Gleiche Volumina verschiedener idealer Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Moleküle oder Atome
- 1864 Kékule: Entdecker der Benzolstruktur
- Loschmidt: Berechnung von Zahlenwerten für die Größe von Molekülen mit Hilfe der kinetischen Gastheorie
- 20. Jahrhundert Kossel: heteropolare Bindung
- 1915-1920 Lewis und Langmuir: homöopolare Bindung
- Hund, Heitler, London und andere: Quantentheorie der chemischen Bindung
- NP 1954 Linus Pauling: Natur der chemischen Bindung und ihre Anwendung zur Aufhellung der Struktur komplexer Substanzen
- 1960 Crick und Watson: Doppelhelix der DNA-Struktur
- NP 1988 Michel, Huber, Dreisenhofer: 3D-Struktur des photsynthese Reaktionszentrums
- NP 1996 Curl, Kroto, Smalley: C<sub>60</sub> (3. Modifikation des Kohlenstoffs) (sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>)
- NP 2002 Fenn, Tanaka, Wüthrich: Analyse von biologischen Makromolekülen
- NP 2008 Shimomura, Chalfie, Tsien: Entdeckung und Weiterentwicklung des grün fluoreszierenden Proteins

#### 1.2. Eigenschaften eines Moleküls

#### 1.2.1. Größe

Die Größe von Molekülen wurde im Laufe der Zeit mit unterschiedlichen Methoden gemessen, bzw. abgeschätzt.

**Avogadros Gesetz** ein Mol eines idealen Gases nimmt bei Normalbedingungen ein Volumen von 22,4 L ein. Ein Mol besteht aus  $N_{\rm A}=6,022\cdot 10^{23}$  Molekülen.

Beim Phasenübergang Gas  $\rightarrow$  Flüssigkeit, bzw. Gas  $\rightarrow$  Festkörper nimmt das Volumen

stark ab: beispielsweise ist das Volumen eines Festkörpers  $\approx \frac{1}{1000}$  des Gasvolumens.

- $\rightarrow$  Annahme: Die Moleküle berühren sich.
- $\rightarrow$  Molekülradien  $\sim 1 \,\text{Å}$

p-V-Isothermen reeler Gase n = 1 mol eines reelen Gases wird mit

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$
(1.1)

beschrieben. Dazu wird der Binnendruck a und das Kovolumen der Gasmoleküle b verwendet, welches das etwa vierfache deren Eigenvolumens beträgt.

Transportphänomene: Gaskinetische Methoden (Diffusion, Viskosität, Wärmeleitung)

- $\rightarrow$  mittlere freie Weglängen  $\rightarrow$  Wirkungsquerschnitt
- → Moleküldurchmesser (Haken-Wolf)

#### Moderne Methoden:

- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Auflösungsgrenze  $\sim 0.05\,\mathrm{nm}$
- Rastersondenmikroskopie (STM, AFM)

**Definition der Größe** Wenn man von der Größe d eines Moleküls spricht, muss man definieren, um welche physikalischen Eigenschaften es sich handelt. Beispielsweise kann

- $d_{\min}$  als der Abstand zweier Moleküle, an welchem die Energie minimal ist,
- $d_{\rm T}$  als der Abstand, an welchem sich die Moleküle verformen,

definiert werden. Abbildung 1.1 zeigt diese beiden Größen im radialabhängigen Potential.

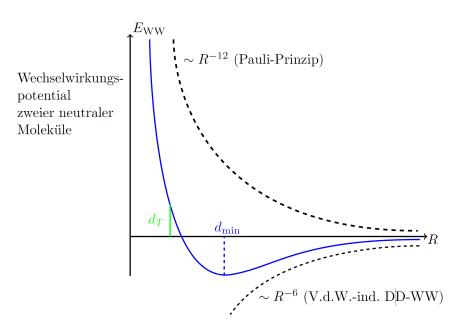


Abb. 1.1.: Minimaler Abstand  $d_{\min}$  und Verformungsabstand  $d_{\mathrm{T}}$  zweier Moleküle. Blau eingezeichnet ist das Wechselwirkungspotential zwischen den Molekülen, welches sich aus einem abstoßendem Potential  $\sim R^{-12}$  nach dem Pauli-Prinzip und einem attraktiven Potential  $\sim R^{-6}$  nach der Van-der-Waals-induzierten Wechselwirkung (V.d.W.-ind. DD-WW) zusammensetzt.

#### 1.2.2. Form

Über die Form von Molekülen können durch verschiedene Verfahren Informationen gewonnen werden. Unter anderem kann durch...

- Röntgen, Neutronen-, und Elektronenbeugung an geordneten Strukturen die Abstände zwischen Kernen auf  $\pm 0,01$  Å und der Winkel auf  $0,01^{\circ}$  bestimmt werden.
- Spektroskopie das Spektrum eines Moleküls analysiert werden.

#### 1.2.3. Masse

Die Massenbestimmung ist im Haken-Wolf beschrieben. In dieser Vorlesung soll sie nicht besprochen werden.

#### 1.2.4. Spez. Wärme und kinetische Energie

Experimentell zeigt sich, dass die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes von seiner Temperatur abhängt. Für das Wasserstoffmolekül  $\rm H_2$  ist dieser Verlauf in Abbildung 1.2 dargestellt.

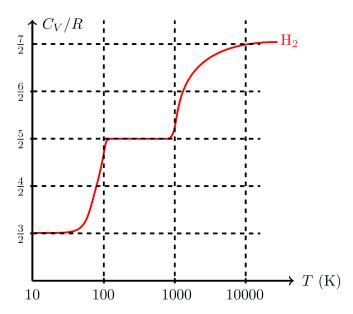


Abb. 1.2.: Spezifische Wärmekapazität  $C_{\rm V}/R$  von Wasserstoff  ${\rm H_2}$  aufgezeichnet über die Temperatur T.

**Spezifische Wärmekapazität** Die Wärmekapazität gibt Rückschlüsse auf die Anzahl und die Bewegungsstände der Moleküle: Ein Molekül mit drei Freiheitsgraden der Translation hat die kinetische Energie

$$\bar{E}_{\rm kin} = \frac{3}{2}k_BT.$$

Ein Mol diesen Stoffes hat die kinetische Energie

$$\bar{E}_{\rm kin}^{\rm mol} = \frac{3}{2} N_{\rm A} k_{\rm B} T = \frac{3}{2} R T$$

Ein einzelner Freiheitsgrad f hat die kinetische Energie

$$\bar{E}_{\mathrm{kin},f} = \frac{1}{2}k_B T$$

Die spezifische Wärmekapazität ist definiert als die Temperaturableitung der Energie

$$C_V^{\mathrm{Mol}} = \frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}R \quad \rightarrow \quad C_V^{\mathrm{Mol}} = \frac{f}{2}R$$

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität Bei Molekülen hängt die spezifische Wärmekapazität  $C_V$  von der Temperatur T ab (vgl. H<sub>2</sub> in Abbildung 1.2).

Ein Molekül hat **innere** Freiheitsgrade, die mit der Rotation und Schwingung verknüpft sind. Energiezustände sind gequantelt und verschieden groß.

- Rotation:  $\frac{1}{2}$ k<sub>B</sub>T pro Freiheitsgrad f, außer um die Längsachse bei linearen Molekülen wegen des kleinen Trägheitsmoments. Allgemein besitzen Moleküle jedoch 3 Rotationsfreiheitsgrade um die Hauptträgheitsachsen.
- Schwingung: Atome im Molekül schwingen. Die Zahl der Freiheitsgrade

$$f = 3n - 6 \tag{1.2}$$

(bzw. f=3n-5 bei linearen Molekülen) hängt von der Atomzahl n ab. Zweiatomige Moleküle (n=2) haben somit f=1 Schwingungsfreiheitsgrad.

Gleichung (1.2) folgt daraus, dass jedes Atom f=3n Freiheitsgrade der Translation besitzt. Davon werden subtrahiert

- ▶ 3 Freiheitsgrade der Translation des SP
- ▶ 3 (2 für lineare) Freiheitsgrade der Rotation um die Hauptträgheitsachsen

Bei der Betrachtung von Abbildung 1.2 fällt auf, dass Wasserstoff scheinbar zwischen 1000 K und 10000 K zwei Freiheitsgrade dazubekommt. Das steht aber im Widerspruch dazu, dass nur ein Schwingungsfreiheitsgrad dazukommt.

Bei Freiheitsgraden der Schwingungen beträgt die Energie

$$E = 2 \cdot \frac{1}{2} \mathbf{k}_{\mathrm{B}} T = \mathbf{k}_{\mathrm{B}} T$$

pro Freiheitsgrad f, da sowohl potentielle, als auch kinetische Energie vorhanden sind.

## 2. Elektrische und magnetische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Molekülen näher betrachtet

#### 2.1. Dielektrische Polarisierbarkeit

Ziel dieses Abschnittes ist es, von Eigenschaften eines Kontinuums an Molekülen auf mikroskopische Eigenschaften einzelner Teilchen zu schließen.

Im Medium gilt nach Maxwell

$$\vec{D}_{\rm m} = \tilde{\varepsilon} \varepsilon_0 \vec{E} \tag{2.1}$$

mit der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}_{\rm m}$  im Medium m, und der dielektrischen Funktion  $\hat{\varepsilon}$ .

Üblicherweise ist die dielektrische Funktion  $\tilde{\varepsilon}$  ein 3x3-Tensor. In vielen Stoffen vereinfacht sich die dielektrische Funktion sogar zu einem Skalar  $\varepsilon$ , welcher häufig **relative Dielektrizitätskonstante** genannt wird. In paralektrischen Stoffen erreicht dieser große Werte  $\varepsilon \gg 1$ , aufgrund der permanenten elektrischen Dipole. Beispielwerte für die relative Dielektrizitätskonstante sind in Tabelle 2.1 eingetragen.

Tabelle 2.1.: Beispielwerte der relativen Dielektrizitätskonstante.

	Не	$H_2$	$N_2$	$\rm H_2O$	Benzol	LiF
ε	1,00007	1,00027	1,0008	78	2,27	9,3

Definition: elektrische Suszeptibilität 
$$\chi$$
 
$$\vec{P} = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 \vec{E} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \tag{2.3}$$

Die makroskopische Polarisation  $\vec{P}$  setzt sich additiv aus dem Dipolmoment  $\vec{p}$  der im Volumen V befindlichen Moleküle zusammen.

Polarisation: 
$$\vec{p} = q\vec{d}$$
 (2.4)  
Einheit  $[\vec{p}] = Asm$ 

Abb. 2.1.: Zwei Ladungen +q und -q im Abstand  $\vec{d}$  bilden einen elektrischen Dipol  $\vec{p}$ 

Es folgt für  $\vec{P}$ 

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_z} \vec{p}_z = N \vec{p'}, \tag{2.5}$$

wobei es sich bei  $\vec{p'}$  um das räumliche Mittel handelt.

Es wird das räumliche Mittel betrachtet, da nicht alle Dipole im Feld ausgerichtet sind. Deshalb wird mit der Durchschnittsausrichtung gerechnet.

Bei vollkommener Ausrichtung gilt

$$\vec{P} = N\vec{p} \tag{2.6}$$

mit der Anzahldichte  $N = N_z/V$ .

Eine weitere Einheit für  $\vec{p}$  ist das **Debye** D: zwei Ladungen e im Abstand 1 Å ein Dipolmoment von  $\vec{p} = 4.8$  D. Beispielwerte der Polarisation lauten

$$H_2O: \vec{p} = 1.85 D$$
 und  $HCl: \vec{p} = 1.08 D$ .

#### 2.2. Unpolare Moleküle

Unpolare Moleküle sind zum Beispiel

$$H \longrightarrow H$$
,  $O \Longrightarrow O$ ,  $N \Longrightarrow N$  und  $C$  ...,  $Cl$  .

Polarisierbarkeit  $\alpha$  Zentrosymmetrische Moleküle sind unpolar, d.h. sie haben kein permanentes Dipolmoment  $\vec{p}$  ohne äußeres Feld. Für  $\vec{E} \neq 0$  existiert ein induziertes Dipolmoment

induziertes Dipolmoment 
$$\vec{p}_{ind} = \alpha \vec{E}_{lok}$$
 (2.7)

mit der lokalen Feldstärke  $\vec{E}_{lok}$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Diese ist ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiver zu negativer Ladung in einem Molekül und hat die Einheit  $[\alpha] = A \, \text{s} \, \text{m}^2 / \text{V}$ .

In manchen Lehrbüchern steht auch

$$\vec{P}_{\rm ind} = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_{\rm lok}$$

wodurch kein  $\varepsilon_0$  in der Clausius-Mossoti-Beziehung (2.14) auftaucht.

Die durch Ladungsverschiebung entstehende Polarisation heißt "Verschiebungspolarisation". Bei Verschiebung von Elektronen e^ gegen positiven Kern spricht man von Elektronenpolarisation, bei positiven Ionen (Kathionen) gegen negativen Ionen (Anionen) von Ionenpolarisation.

#### Bemerkung

- Es gibt in starken Feldern auch Terme von  $\vec{p}_{\text{ind}}$ , die proportional zu  $E_{\text{lok}}^2$  sind. Dies nennt sich **Hyperpolarisierbarkeit**.
- Elektrische und ionische Polarisierbarkeit sind additiv:  $\alpha_{ges} = \alpha_{el} + \alpha_{ion}$ .
- Ebenfalls verwendet wird das

Polarisierbarkeitsvolumen 
$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$$
.

• Die Polarisierbarkeit ist im allgemeinen Fall ein Tensor  $\tilde{\alpha}$ .

Beziehung zwischen makroskopischen und mikroskopischen Größen In verdünnten Gasen beeinflussen sich die Moleküle nicht gegenseitig; es gilt

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E}$$

und

$$\vec{P} = N\vec{p}_{\text{ind}} = N\alpha \vec{E}_{\text{lok}} \tag{2.8}$$

mit  $N = \frac{N_{\rm A}\rho}{M}$ , der Dichte  $\rho$  und der molaren Massse M. Es folgt

$$\vec{P} = \frac{N_{\rm A}\rho}{M}\alpha\vec{E}.\tag{2.10}$$

Mit 2.3 ergibt sich

$$\varepsilon = 1 + \frac{N_A \rho}{M \varepsilon_0} \alpha = 1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \alpha.$$
 (2.11)

Durch die Messung der makroskopischen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  (z.B. im Plattenkondensator) ist die mikroskopische Polarisierbarkeit  $\alpha$  bestimmbar.

Clausius-Mossotti-Gleichung Bei Festkörpern ist das lokale elektrische Feld *nicht* gleich dem angelegten Feld aufgrund der Dipolfelder der umgebenden Moleküle, wie Abbildung 2.2 verdeutlicht.

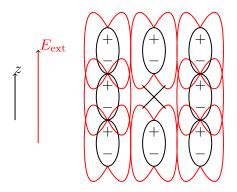


Abb. 2.2.: Dipole im externen elektrischen Feld  $E_{\rm ext}$ . An der Stelle X im Zentrum wirken die Dipole, wodurch das lokale Feld ungleich dem externen Feld ist.

Die Herleitung des Dipolfeldes nach Gleichung (2.12) findet in der Vorlesung FORT-GESCHRITTENE MOLEKÜL- UND FESTKÖRPERPHYSIK statt und kann detailiert in der Literatur (z.B. Hunklinger, "Festkörperphysik", Oldenbourg-Verlag) nachgeschlagen werden. Dazu wird die Vorüberlegung aus Abbildung 2.2 verwendet, um das Gesamtfeld als Summe der Teilfelder zu berechnen.

Die z-Komponente des lokalen elektrischen Feldes eines Dipoles beträgt

$$E_{z,\text{lok}} = E_{z,\text{ext}} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i} p_i \frac{3z_i^2 - v_i^2}{v_i^5}.$$

Das lokale Feld folgt additiv aus den Teilfeldern

$$\vec{E}_{lok} = \underbrace{\vec{E}_{ext} + \vec{E}_{N}}_{\text{makroskopisch}} + \underbrace{\vec{E}_{L}}_{\text{Lorentzfeld}} = \vec{E}_{ext} - \frac{1}{\varepsilon_{0}} N \vec{P} + \frac{1}{3\varepsilon_{0}} \vec{P}$$

$$= \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_{0}} \vec{P}. \tag{2.12}$$

mit dem probenabhängigen **Depolarisationsfaktor** N ist.

Damit folgt aus 2.8

$$\vec{P}_{\text{ind}} = \frac{\vec{P}}{N} = \frac{\vec{P}M}{N_{\text{A}}\rho} = \alpha \left( \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{P} \right). \tag{2.13}$$

Mit Gleichung (2.3) eliminiert sich das elektrische Feld  $\vec{E}$  aus 2.13:

$$\frac{\vec{P}M}{N_{\rm A}\rho} = \alpha \left( \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \left( \varepsilon - 1 \right)} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \right) = \frac{\vec{P} \left( \varepsilon + 2 \right)}{3\varepsilon_0 \left( \varepsilon - 1 \right)} \alpha.$$

Daraus folgt die

#### Clausius-Mossotti-Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_{A}}{\varepsilon_{0}} \alpha \equiv P_{\text{mol}}$$
 (2.14)

mit der molaren Polarisierbarkeit  $P_{\text{mol}}$ . Diese Gleichung verknüpft die makroskopischen Größen  $\varepsilon$ , M,  $\rho$  mit der mikroskopischen Größe  $\alpha$ .

**Lorentz-Lorenz-Gleichung** Bisher war das gegebene Feld statisch. Jetzt wird die die Wechselwirkung mit Licht, also einem sich mit einer Frequenz von  $\omega > 10^{14} \mathrm{Hz}$  änderndem Feld, betrachtet. Die charakteristische Zeit für die Umpolarisation von **Ionen** entspricht derjenigen Zeit einer Molekülschwingung ( $\sim 10^{13} \mathrm{Hz}$ )

- $\rightarrow$  Ionen können dem Wechselfeld nicht folgen
- $\rightarrow \alpha (\omega_{\text{Licht}}) \ll \alpha (0)$ : die Polarisation ist Frequenzabhängig; bei Lichtfrequenzen ist sie erheblich niedriger als bei keiner elektromagnetischen Strahlung.
- $\rightarrow$  Für Licht im sichtbaren Spektralbereich kommt es nur zur Verschiebungspolarisation der Elektronen.

Mit dem Brechungsindex  $n^2 = \varepsilon \mu$  und  $\mu = 1$  bei hohen Frequenzen gilt die

#### Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \beta \equiv R_M$$
 (2.15)

mit der optischen Polarisierbarkeit  $\beta$  und der Molrefraktion  $R_{\rm M}$ .

#### 2.3. Polare Moleküle

**Orientierungspolarisation** Bisher wurde nur die temperaturunabhängige Verschiebungspolarisation betrachtet. Nun soll die temperaturabhängige Orientierungspolarisation untersucht werden. Dazu illustriert Abbildung 2.3, wie ausgerichtete polare Moleküle ein  $\vec{E}$ -Feld erzeugen. Beispiele für polare Moleküle mit permanenten Dipolmomenten sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

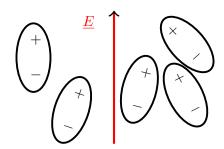


Abb. 2.3.: Polare Moleküle richten sich ähnlich aus und bilden dadurch ein permanentes  $\vec{E}\text{-Feld}.$ 

Tabelle 2.2.: Permanentes Dipolmoment p polarer Moleküle. Diese sind drei Größenordnungen größer als induzierte Dipolmomente und erzeugen  $\vec{E}$ -Felder der Ordnung  $\sim 10^5 \, \mathrm{V/(C\,m)}$ .

	HF	$\rm H_2O$	$CO_2$
$p / 10^{-30}  { m Asm}$	6,0	3,17	0

Der Zusammenhang zwischen Orientierungspolarisation  $\vec{P}_{\rm or}$  und permanentem Dipolmoment  $\vec{P}_{\rm p}$  lautet

$$\vec{P}_{\rm or} = \frac{\varepsilon \vec{P}_{\rm p}}{V} = N \vec{P}_{\rm p}'.$$

Die Temperaturabhängigkeit rührt daher, dass die Orientierungsenergie  $W_{\rm or} = -\vec{p_{\rm p}} \cdot \vec{E}$  in Konkurrenz mit der thermischen Energie  $\sim k_{\rm B}T$  steht. Je heißer das Medium, desto weniger Moleküle sind im äußeren Feld ausgerichtet und tragen zur Gesamtpolarisation bei. Das Gleichgewicht wird annähernd durch die Boltzmannverteilung beschrieben. Die genaue Rechnung wurde 1900 von Langevin gemacht und ist auf Blatt 2 der Gruppenübungen.

Bei hohen Temperaturen gilt  $k_B T \gg \vec{P}_p \cdot \vec{E} = P_p E \cos{(\theta)}$  mit  $P_p' = P_p \overline{\cos{(\theta)}}$ .

 $\theta$  beschreibt den Winkel zwischen der Polarisation eines Moleküls  $\vec{P}_{\rm p}$  und dem kontinuierlich erzeugten  $\vec{E}$ -Feld. Da dieser Winkel für jedes Molekül im Ensemble anders ist, wird der Mittelwert  $\bar{\theta}$  und die daraus entstehende mittlere Polarisation  $P_{\rm P}'$  betrachtet.

Einsetzen und umformen liefert

$$\overline{\cos\left(\theta\right)} = \frac{P_p E}{3k_B T}.$$

Daraus folgt die Näherung für die

#### orientierte Polarisation

$$\vec{P}_{\text{or}} = N \frac{P_{\text{p}}^2 \vec{E}}{3k_{\text{B}}} \tag{2.16}$$

für hohe Temperaturen T.

#### Bemerkungen

- Curie Gesetz: analog besteht eine Temperaturabhängigkeit für Paramagnetismus, wo magnetische Momente ausgerichtet werden
- Die genaue Rechnung betrachtet die mittlere Polarisation

$$p' = p\overline{\cos(\theta)} = pL\left(\frac{pE}{k_{\rm B}T}\right)$$

mit der Langevin-Funktion

$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}$$

In Vergleich mit Abbildung 2.4 ist die lineare Approximation der Langevin-Funktion für  $x \gg 1$  eine gute Näherung.

Für hohe Temperaturen T wird das Argument klein und somit

$$L\left(\frac{pE}{k_{\rm B}T}\right) \to \frac{pE}{k_{\rm B}T}.$$

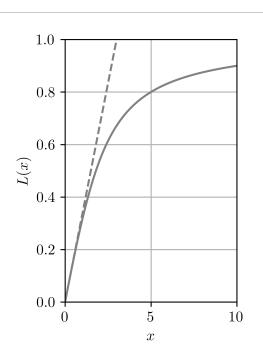


Abb. 2.4.: Langevin-Funktion L(x) und gestrichelte lineare Approximation.

• In verdünnten Gasen mit  $\varepsilon - 1 \ll 1$  gilt mit (2.3), (2.10) und (2.16)

$$\varepsilon = 1 + N\left(\underbrace{\frac{\alpha}{\varepsilon_0}}_{\text{induziert}} + \underbrace{\frac{P_p^2}{3\varepsilon_0 k_B T}}_{\text{permanent}}\right) = 1 + \chi \tag{2.17}$$

• Im Festkörper  $(E_{lok} = E)$  gilt die

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_A \left( \alpha + \frac{P_p^2}{3k_B T} \right) = P_M$$
 (2.18)

anstelle der Clausius Mossotti-Gleichung (Rechnung analog).

Mithilfe von Messwerten wie in Abbildung 2.5 kann aus  $\varepsilon(T)$  die mikroskopischen Größen Polarisierbarkeit  $\alpha$  und permanentes Dipolmoment  $P_{\rm p}$  mit der Debye-Beziehung (2.18) gefittet werden.

Insbesondere fällt auf, dass unpolare Moleküle keine Steigung im Plot haben, da  $P_{\rm P}=0$  und somit der temperaturabhängige Teil der Debye-Beziehung (2.18) verschwindet.

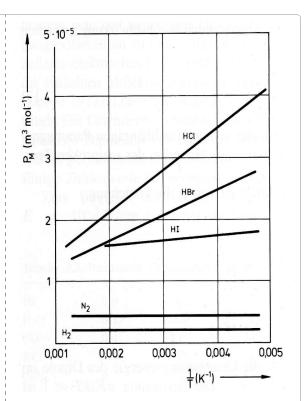


Abb. 2.5.: Molpolarisierung  $P_{\rm M}$  gegen die Temperaturinverse  $\frac{1}{T}$  für verschiedene Stoffe [1].

Bemerkung 2 Die charakteristische Zeit für die Umorientierung eines Moleküls entspricht der Zeit zur Rotation eines Moleküls ( $\sim 10^{-12}\,\mathrm{s}$ ). Also können Moleküle mit

Frequenzen  $\geq 100\,\mathrm{GHz},$  wie dem Wechselfeld von Strahlung, aufgrund ihrer Trägheit nicht mehr mithalten.

## Literatur

[1] H. Haken und H. C. Wolf. Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. Springer, 2006.