



TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ
Institut für Festkörperphysik
Egbert Zojer

UNTERSUCHUNG DER POLARISIERBARKEIT
ORGANISCHER HALBLEITER

Bachelorarbeit

Graz 9. Juni 2008

Verfasser:
Peter Krabb
peter.krabb@student.tugraz.at
MatrikelNr.:0431173

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Revision und Autoren von Gaussian03	5
1.2	Ausgabe der Daten	5
1.3	Verwendete Methoden und Basissätze	6
2	Vergleich verschiedener Methoden	9
2.1	Pentan	9
2.2	1,3-Butadiene	10
2.3	Anthracene	11
3	Untersuchung verschieden langer Moleküle	12
3.1	Alkane	12
3.2	Polyene	13
3.3	Oligoacene	16
3.4	Oligophenylene	16
3.5	Oligo-para-Phenylene-Vinylene(PPV)	18
4	Vergleich der Daten	19
5	Zusammenhang zwischen molekularer Polarisierbarkeit und Dielektrizitätskonstante	23
5.1	Clausius-Mossotti-Beziehung	24
5.2	Debye-Gleichung	25
5.3	Korrektur zur Clausius-Mossotti-Beziehung	26
5.4	Korrektur der Clausius-Mossotti Gleichung für ellipsoide Moleküle	28
5.5	Theorien mittels statistischer Mechanik	29
6	Zusammenfassung	31
7	Anhang	32

1 Einleitung

Ein entscheidender Parameter für die praktische Anwendung von organischen Halbleitermaterialien in der Optoelektronik, in der nichtlinearen Optik, aber auch im Bereich der molekularen Elektronik ist die Polarisierbarkeit des organischen Gerüsts, die durch gezielte chemische Synthese definiert eingestellt werden kann. Ziel der vorliegenden Bachelorarbeit ist es, ein grundlegendes Verständnis zum Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur eines Moleküls und seiner Polarisierbarkeit zu erarbeiten.

In der vorliegenden Bachelorarbeit werden ausschließlich Backbones ohne ihre Substituenten untersucht. Dabei werden 5 Molekülsorten verschiedener Längen berechnet und die Polarisierbarkeit ausgewertet:

- **Alkane**



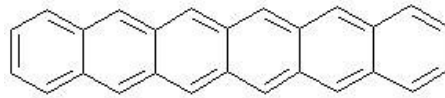
Die Alkane zählen zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen mit sp^3 Hybridisierung und besitzen daher keine Mehrfachbindungen. In dieser Arbeit werden nur n-Alkane, also kettenförmige, unverzweigte Moleküle untersucht. Da die Polarisierung nur durch Verschieben der am Atomkern gebundenen Elektronen entstehen kann ist eine sehr geringe bzw. die geringste Polarisierbarkeit zu erwarten.

- **Polyene**



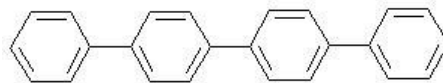
Polyene sind organische Verbindungen die mehr als 2 C-C Doppelbindungen enthalten. Zwischen den C und H Atomen bilden sich sp^2 Hybridorbitale aus. Die nicht benutzten p-Orbitale überlappen und bilden die π Doppelbindung. In dieser Arbeit werden kettenförmige Polyene mit konjugierten Doppelbindungen untersucht. Da sich Doppel- und Einfachbindungen immer abwechseln sind die π Orbitale über die ganze Länge des Moleküls delokalisiert. Zu erwarten ist eine sehr große bzw. die größte Polarisierbarkeit.

- **Oligoacene**



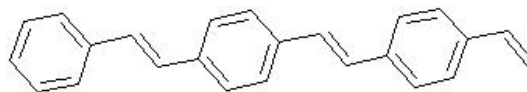
Die Oligoacene bestehen aus direkt kondensierten Benzolringen. Diese Benzolringe zeichnen sich durch ihre besondere Stabilität aus.

- **Oligophenylene**



Bei den Oligophenylene sind die Benzolringe mit einem sp^2 Hybridorbital gebunden.

- **Poly-para-phenylen-vinylene (PPV)**



PPV's sind viel verwendete Moleküle für organischen Halbleiter. Hier sind die Benzolringe durch eine vinyl-Gruppe verbunden.

Die Berechnungen erfolgen mit dem Programm Gaussian03 Revision C.02. In dieser Arbeit wird der Polarisierbarkeitstensor und die mittlere Polarisierbarkeit angegeben, da hier der Vergleich mit experimentellen Daten am leichtesten fällt.

1.1 Revision und Autoren von Gaussian03

Gaussian 03, Revision C.02,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

1.2 Ausgabe der Daten

Die Polarisierbarkeit α ist der Proportionalitätsfaktor zwischen angelegtem elektrischem Feld \vec{E} und der Polarisation \vec{P} . Da diese beiden vektoriiellen Größen bei nicht kugelförmigen Molekülen, nicht die selbe Richtung aufweisen, ist die Polarisierbarkeit ein Tensor 2.Stufe:

$$\vec{P} = \underline{\underline{\alpha}} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

mit:

$$\underline{\underline{\alpha}} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

In Gaussian muss zuerst eine Geometrie-Optimierung (keyword: *opt*) durchgeführt werden, wobei das Minimum der Energie gesucht wird. Erst dann ist die Frequenzberechnung (keyword: *freq*) möglich, durch Berechnung der 2.Ableitungen der Energie bezüglich des Ortes. Im Outputfile der Frequenzberechnung erfolgt die Ausgabe des Polarisierbarkeitstensors.

Da der **Polarisierbarkeitstensors** symmetrisch ist, also $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$, erfolgt die Ausgabe in Form einer oberen Dreiecksmatrix der 6 Komponenten:

$$\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{yy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz} \quad (3)$$

Die mittlere Polarisierbarkeit wird folgendermaßen berechnet:

$$\langle \alpha \rangle = \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_{ii}}{3} \quad (4)$$

Das Koordinatensystem wird von Gaussian festgelegt und ist im Outputfile unter *Standard orientation* angegeben. Gaussian legt das Koordinatensystem aufgrund von Symmetrieeigenschaften fest, darum ist es bei weniger symmetrischen Molekülen nicht immer gleich im Molekül verankert.

Da die PPV's die unsymmetrischsten Moleküle sind, wurden nur bei dieser Molekülsorte die Koordinatenachsen in verschiedene Richtungen gelegt. Dies macht es nötig eine Hauptachsentransformation durchzuführen, um die Richtungskomponenten des Polarisierbarkeitstensors mit den anderen Molekülen zu vergleichen. Dazu muss der Polarisierbarkeitstensor diagonalisiert werden, sodass die Eigenwerte in der Diagonale stehen. Dies geschieht nach den Regeln der Linearen Algebra durch finden der Nullstellen des charakteristischen Polynoms:

$$0 = \det(\lambda E - \alpha) \quad (5)$$

λ ... Eigenwerte, E ... Einheitsmatrix, α ... Polarisierbarkeitstensor

Lösen dieser Gleichung führt zu 3 Eigenwerten, also Polarisierbarkeiten: dem Maximum, dem Minimum und einem Wert dazwischen. Die zugehörigen Eigenvektoren, also die Hauptachsenkoordinaten findet man durch lösen der folgenden Gleichung:

$$(\lambda E - \alpha)\mathbf{x} = 0 \quad (6)$$

x ... Eigenvektoren

Gaussian gibt die Polarisierbarkeit in atomaren Einheiten aus, also vielfache vom Bohrschen Radius $a_0 = (0,529177208 \pm 2) \cdot 10^{-10}m$ (Ref.[1]). Die Daten in dieser Arbeit sind in der Größenordnung $10^{-24}cm^3$ angegeben, um den Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen.

1.3 Verwendete Methoden und Basissätze

Die folgende Zusammenfassung der Methoden ist den Unterlagen *Models to describe the electronic properties of conjugated organic materials* entnommen.

1. Hartree-Fock-Methode (HF) keyword: *rhf*

Die Hartree-Fock-Methode zählt zu den Ab-initio-Methoden, was bedeutet dass sie ohne empirische Werte auskommt. Dabei wird die Vielteilchen Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ näherungsweise als Produkt von Eielektronen Wellenfunktionen (Spinorbitale χ_i) angesetzt. Diese Spinorbitale müssen antisymmetrisch kombiniert werden, da Elektronen Fermionen sind und sie sonst gegen das Pauli-Prinzip verstoßen würden.

Die einfachste Art einer solchen antisymmetrischen Kombination bestehend aus N

Spinorbidalen wird *Slater Determinante* genannt:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Eingesetzt in die zeitunabhängige Schrödingergleichung des zu untersuchenden Systems, werden die Spinorbitale gesucht, die die Energie des Systems minimieren. Da die minimale Energie die Grundzustandsenergie ist, wird bei guter Wahl der Spinorbitale eine Näherung der Grundzustandsenergie berechnet.

Mathematisch geschieht dies über die Variationsrechnung und führt zu den *Hartree-Fock Gleichungen*, die wegen ihrer Nichtlinearität, iterativ gelöst werden müssen: Mit einem 'Testspinorbital' werden die Hartree-Fock Gleichungen gelöst und ergeben eine bessere Näherung für die Spinorbitale, mit denen dann wieder die Hartree-Fock Gleichungen gelöst werden, bis sich die Energie nur mehr unwesentlich ändert.

Nachteil dieser Methode ist, dass die Energie nie den exakten Wert erreichen kann, da in den Hartree-Fock Gleichungen gemittelte Potentiale für die Wechselwirkung der Elektronen untereinander verwendet wird.

2. Dichtefunktionaltheorie

Die Grundlegende Idee der Dichtefunktionaltheorie ist, dass die Grundzustandseigenschaften von jedem System durch Funktionale der Grundzustands *Elektronendichte* ausgedrückt werden können.

Dabei werden N Einelektronen-Wellenfunktionen ψ_i angesetzt. Die Elektronendichte $n(\vec{r})$ des Systems ergibt sich aus der Summe der Einelektronendichten:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (8)$$

Diese Einelektronen-Wellenfunktionen ψ_i sind Lösungen der Schrödingergleichung in einem effektiven Potential V_{eff} , sie werden auch die *Kohn-Sham-Gleichungen* genannt:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (9)$$

Das darin enthaltene effektive Potential wird wieder in 3 Terme unterteilt:

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \phi(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (10)$$

$V_{ext}(\vec{r})$ beschreibt im Wesentlichen die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne. $\phi(\vec{r})$ ist das klassische Coulomb Potential, das die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt. Diese Größen sind alle berechenbar,

interessant ist nun das *Austausch-Korrelations-Potential* v_{xc} wofür Näherungen gemacht werden müssen.

Da in $\phi(\vec{r})$ wieder die gesuchte Elektronendichte $n(\vec{r})$ vorkommt, müssen die Kohn-Sham-Gleichungen ebenfalls iterativ gelöst werden.

Verwendete Näherungen für das **Austausch-Korrelations-Potential** v_{xc} :

- **Lokale Dichtenäherung (LDA)** keyword: *svwn*
Dies ist die gröbste Näherung, dabei wird angenommen, dass v_{xc} eine Funktion der Elektronendichte $n(\vec{r})$ ist. In vielen Fällen bietet diese Methode eine ausreichend genaue Lösung, vor allem dann wenn die Änderung der Elektronendichte nicht zu stark ist, was auf das Elektronengas von Metallen zutrifft.
- **Gradienten-Näherung (GGA)** keyword: *pw91pw91*
Eine Bessere Beschreibung des Systems bietet die Gradienten-Näherung von v_{xc} . Dabei handelt es sich um Funktionale die nicht nur die Elektronendichten enthalten, sondern auch deren Gradienten, also die Ableitungen nach dem Ort.
- **Hybrid-Methoden (B3LYP)** keyword: *rb3lyp*
Hier wird nur ein Teil von v_{xc} mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Mit der Hartree-Fock-Methode ist die Austausch-Energie exakt berechenbar. Dieses Ergebnis wird mit LDA und GGA Funktionalen über 'Mischparameter' kombiniert. Diese Parameter werden in einer semiempirischen Weise bestimmt. Das meist verwendete Funktional *rb3lyp* beinhaltet 3 'Mischparameter'.

3. Basissätze:

Der Basissatz 6-31g ist eine Split-Valence Basis, bei der die inneren Schalen aus einer Minimal Basis (genau eine Basisfunktion pro Atomorbital) und die Valenzorbitale aus einer Double Zeta Basis (zwei Basisfunktion pro Atomorbital) bestehen.

- Normal 6-31g(d,p)
Hier werden zusätzliche Polarisationsfunktionen verwendet um das 'verzerren' (polarisieren) der Orbitale im Molekül besser zu beschreiben: p-Orbitale für die H-Atome und für die schwereren Atome d-Orbitale.
- Groß 6-31+g(d)
Hier werden 'diffuse' Basissätze verwendet, dies bedeutet das die verwendeten Gaussfunktionen einen kleineren Exponenten aufweisen, und daher weiter in den Raum reichen. Polarisationsfunktionen in Form von d-Orbitalen werden nur auf die H-Atome angewandt.

Genauere Beschreibung der Methoden und Basissätze sind nach zuschlagen in Ref.[2]

2 Vergleich verschiedener Methoden

Moleküle mittlerer Länge werden mit verschiedenen Methoden gerechnet und anschließend mit experimentellen Daten verglichen. Als experimentelle Vergleichswerte dienen mittlere Polarisierbarkeiten berechnet nach Gl.4, die bei isotroper Verteilung der Moleküle auftreten.

2.1 Pentan

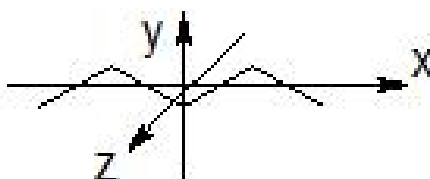


Abbildung 1: Koordinatensystem für Pentan C_5H_{12}

Tabelle 1: Methodenvergleich für Pentan C_5H_{12}

α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in $10^{-24}cm^3$

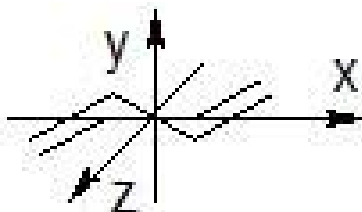
$\langle\alpha\rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in $10^{-24}cm^3$

$\langle\alpha_E\rangle$... Experimentelle Daten aus [3] in $10^{-24}cm^3$

Methode	Basissatz	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\alpha_E\rangle$
HF	6-31g(d,p)	9,02	0	7,42	0	0	7,29	7,91	9,99
HF	6-31+g(d)	8,82	0	7,29	0	0	7,19	7,76	
LDA	6-31g(d,p)	9,90	0	7,93	0	0	7,68	8,50	
LDA	6-31+g(d)	9,72	0	7,82	0	0	7,59	8,38	
GGA	6-31g(d,p)	9,96	0	7,82	0	0	7,57	8,45	
GGA	6-31+g(d)	9,77	0	7,71	0	0	7,45	8,31	
B3LYP	6-31g(d,p)	9,63	0	7,68	0	0	7,47	8,26	
B3LYP	6-31+g(d)	10,40	0	8,57	0	0	7,97	8,98	

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für Pentan, das Alkan mit 5 Kohlenstoffatomen zusammengefasst, die Lage der Koordinaten ist Abb.1 zu entnehmen. Wie ersichtlich stimmt die mittlere Polarisierbarkeit mit allen Methoden relativ gut mit den experimentellen Ergebnis überein, auffällig ist aber, dass mit allen Methoden der experimentelle Wert unterschätzt wird.

2.2 1,3-Butadiene

Abbildung 2: Koordinatensystem für 1,3-Butadiene C_4H_6

In Tab.2 sind die Ergebnisse für 1,3-Butadiene, das Polyene mit 2 Doppelbindungen dargestellt. Das entsprechende Koordinatensystem ist Abb.2 zu entnehmen. Die Verwendung des diffusen Basissatzes 6-31+g(d) minimiert den Fehler.

Tabelle 2: Methodenvergleich für 1,3-Butadiene C_4H_6

α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in $10^{-24} cm^3$

$\langle \alpha \rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in $10^{-24} cm^3$

$\langle \alpha_E \rangle$... Experimentelle Daten aus [3] in $10^{-24} cm^3$

Methode	Basissatz	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha_E \rangle$
HF	6-31g(d,p)	11,35	-1,29	5,68	0	0	2,34	6,46	8,64
HF	6-31+g(d)	12,36	-1,45	5,90	0	0	4,68	7,65	
LDA	6-31g(d,p)	11,69	0,71	6,06	0	0	2,42	6,72	
LDA	6-31+g(d)	13,07	0,86	6,52	0	0	4,79	8,13	
GGA	6-31g(d,p)	11,83	-0,74	5,97	0	0	2,42	6,74	
GGA	6-31+g(d)	13,31	-0,9	6,45	0	0	4,88	8,21	
B3LYP	6-31g(d,p)	11,57	0,86	5,87	0	0	2,37	6,60	
B3LYP	6-31+g(d)	12,92	1,02	6,27	0	0	4,82	8,00	

Überraschend ist die Tatsache das beim Vergleich, der experimentellen sowie der berechneten Daten von Pentan und 1,3-Butadiene die mittlere Polarisierbarkeit $\langle \alpha \rangle$ beim 1,3-Butadiene kleiner ist als beim Pentan, obwohl sie sich nur um ein Kohlenstoffatom unterscheiden und das Pentan keine π -Elektronen besitzt.

Zu erklären ist dieser Umstand durch den großen α_{zz} Beitrag des Pentans zu $\langle \alpha \rangle$, durch die Ausdehnung der H-Atome in z-Richtung. Betrachtet man die Polarisierbarkeit in x-Richtung hat das 1,3 Butadiene wie erwartet die größere Polarisierbarkeit.

2.3 Anthracene

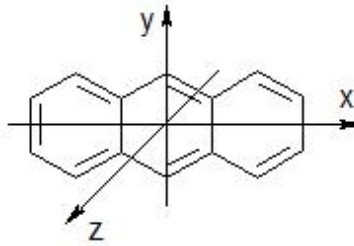


Abbildung 3: Koordinatensystem für Anthracene $C_{14}H_{10}$

In Tab.3 sind die Ergebnisse für Anthracene das Oligoacene mit 3 Benzolringen dargestellt. Das Koordinatensystem ist Abb.3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Methodenvergleich für Anthracene $C_{14}H_{10}$

α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in $10^{-24}cm^3$

$\langle\alpha\rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in $10^{-24}cm^3$

$\langle\alpha_E\rangle$... Experimentelle Daten aus [3] in $10^{-24}cm^3$

Methode	Basissatz	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\alpha_E\rangle$
HF	6-31g(d,p)	35,86	0	21,22	0	0	6,62	21,23	25,40
HF	6-31+g(d)	38,07	0	22,51	0	0	11,85	24,14	
LDA	6-31g(d,p)	40,85	0	22,76	0	0	6,71	23,44	
LDA	6-31+g(d)	43,73	0	24,60	0	0	11,93	26,75	
GGA	6-31g(d,p)	41,54	0	22,91	0	0	6,76	23,73	
GGA	6-31+g(d)	44,68	0	24,89	0	0	12,14	27,24	
B3LYP	6-31g(d,p)	61,63	-4,15	13,84	0	0	5,48	26,98	
B3LYP	6-31+g(d)	66,71	-4,48	15,03	0	0	10,54	30,76	

Hier fällt auf, dass die Werte für $\langle\alpha\rangle$ mit dem Basissatz 6-31+g(d) für LDA,GGA und B3LYP größer als die experimentellen Vergleichsdaten sind. Im allgemeinen ist aber wieder eine gute Übereinstimmung aller Methoden zu vermerken.

3 Untersuchung verschieden langer Moleküle

Nachdem sich gezeigt hat, dass sich bezüglich der verwendeten Methode das Ergebnis nicht drastisch ändert, wird für den Vergleich der Moleküllängen B3LYP mit kleinem Basissatz gewählt. Es ist zu beachten, dass die meisten Ergebnisse im Methodenvergleich etwas unter den experimentellen Vergleichswerten lagen.

3.1 Alkane

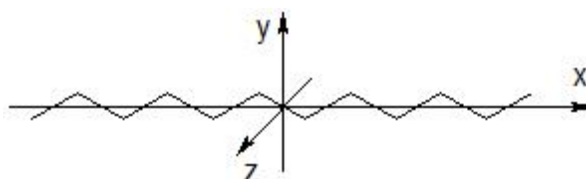


Abbildung 4: Koordinatensystem für Alkane

In Tab.4 sind die Daten für verschieden lange Alkane mit den Koordinatenachsen nach Abb.4 ersichtlich. Die Polarisation steigt linear mit der Länge der Moleküle. Dieser Zusammenhang ist in Abb.5 für alle Richtungen und die mittlere Polarisierbarkeit dargestellt. Die größte Polarisierbarkeit ist in x-Richtung festzustellen, die anderen Komponenten sind aber sehr ähnlich. In y -und z-Richtung nimmt die Polarisierbarkeit in etwa gleiche Werte an, da die H-Atome der Alkane auch eine Ausdehnung in z-Richtung besitzen.

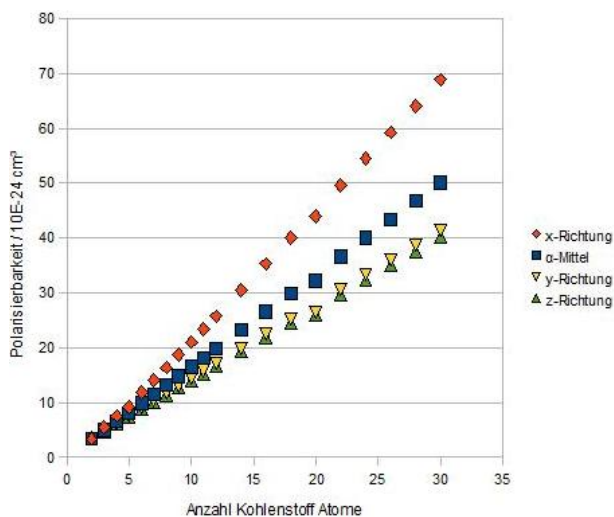


Abbildung 5: Abhängigkeit von α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} und $\langle\alpha\rangle$ von der Moleküllänge für Alkane

Tabelle 4: Polarisierbarkeiten verschiedener Alkane

Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)

 n ... Molekül mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n+2}
 α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in $10^{-24}cm^3$
 $\langle\alpha\rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in $10^{-24}cm^3$

l ... Moleküllänge in x-Richtung in Angström

n	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	l / Å
2	3,38	0	3,38	0	0	3,63	3,46	1,54
3	5,45	0	4,90	0	0	4,79	5,05	2,52
4	7,53	0,03	6,28	0	0	6,13	6,65	3,88
5	9,19	0	7,68	0	0	7,47	8,11	5,03
6	11,85	-0,01	9,02	0	0	8,79	9,89	6,32
7	14,11	0	10,40	0	0	10,11	11,54	7,58
8	16,40	-0,01	11,74	0	0	11,42	13,19	8,76
9	18,72	0	13,10	0	0	12,73	14,85	10,23
10	21,06	-0,03	14,45	0	0	14,05	16,52	11,57
11	23,40	0	15,80	0	0	15,35	18,18	12,78
12	25,77	0,06	17,14	0	0	16,67	19,86	14,04
14	30,51	0,06	19,84	0	0	19,28	23,21	16,56
16	35,28	0,07	22,54	0	0	21,90	26,57	19,07
18	40,07	0,09	25,22	0	0	24,51	29,93	21,58
20	44,03	0	26,48	0	0	26,04	32,18	24,10
22	49,66	0,10	30,60	0	0	29,73	36,66	26,95
24	54,47	-0,12	33,30	0	0	32,35	40,04	29,52
26	59,29	-0,12	35,98	0	0	34,96	43,41	32,08
28	64,10	-0,12	38,66	0	0	37,56	46,78	34,65
30	68,92	0,13	41,36	0	0	40,17	50,15	37,21

3.2 Polyene

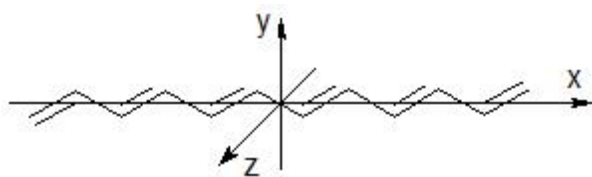


Abbildung 6: Koordinatensystem für Polyene

In Tab.5 sind die Daten für verschieden lange Polyene im Koordinatensystem nach Abb.6 dargestellt.

Tabelle 5: Polarisierbarkeiten verschiedener Polyene

Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)

 α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in 10^{-24}cm^3
 $\langle \alpha \rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in 10^{-24}cm^3

l ... Moleküllänge in x-Richtung in Angström

Molekül	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$	l / Å
C_2H_4	4,61	0	3,07	0	0	1,32	3,00	1,33
C_3H_6	6,51	0,61	4,79	0	0	2,87	4,72	2,55
C_4H_6	11,57	0,86	5,87	0	0	2,39	6,61	3,68
C_5H_8	14,48	-1,26	7,45	0	0	3,90	8,61	5,04
C_6H_8	23,03	1,79	8,57	0	0	3,42	11,67	6,11
C_7H_{10}	27,41	-2,36	10,05	0	0	4,95	14,14	7,52
C_8H_{10}	39,57	2,89	11,20	0	0	4,45	18,4	8,55
C_9H_{12}	45,26	-3,50	12,65	0	0	5,97	21,29	9,99
$C_{10}H_{12}$	61,61	4,15	13,84	0	0	5,48	26,98	10,99
$C_{11}H_{14}$	68,65	4,79	15,25	0	0	6,99	30,30	12,43
$C_{12}H_{14}$	89,52	5,57	16,46	0	0	6,51	37,50	13,44
$C_{14}H_{16}$	123,48	7,14	19,09	0	0	7,54	50,04	15,89
$C_{16}H_{18}$	163,71	8,86	21,71	0	0	8,57	64,66	18,43
$C_{18}H_{20}$	210,24	-10,73	24,33	0	0	9,60	81,39	21,02
$C_{20}H_{22}$	263,03	0	26,85	0	0	10,62	100,17	23,29
$C_{22}H_{22}$	322,33	14,88	29,59	0	0	11,65	121,19	25,92
$C_{24}H_{22}$	387,09	17,13	32,23	0	0	12,68	144,00	28,40
$C_{26}H_{28}$	458,16	-19,52	34,87	0	0	13,71	168,91	30,87
$C_{28}H_{26}$	534,86	-22,03	37,51	0	0	14,74	195,70	33,34
$C_{30}H_{28}$	616,98	-24,64	40,14	0	0	15,77	224,30	35,85

Der lineare Zusammenhang zwischen α und der Länge der Moleküle geht verloren. Die Polarisierbarkeit in x-Richtung, ist hier im Vergleich zu den Alkanen um ein Vielfaches größer, bei Molekülen mit 30 C-Atomen um ca. den Faktor 10. In y Richtung sind die Werte in etwa gleich, in z-Richtung sind die Werte der Alkane geringfügig größer.

Dieser starke Unterschied in x-Richtung kommt von den π -Elektronen, die über die gesamten Moleküllänge delokalisiert sind. Der geringe Unterschied in z-Richtung ist den H-Atomen der Alkane zuzuordnen, die eine Ausdehnung in z-Richtung besitzen.

In Abb.7 ist der starke Unterschied der verschiedenen Richtungen erkennbar.

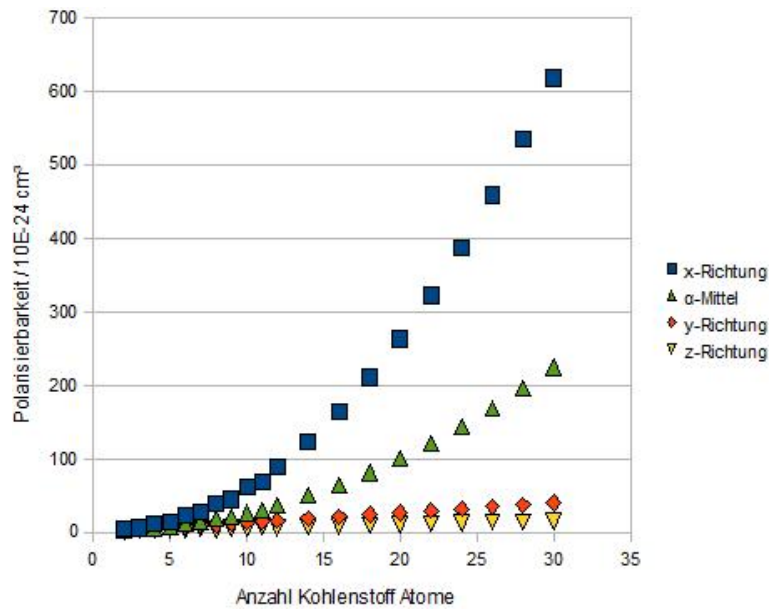


Abbildung 7: Abhängigkeit von α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} und $\langle\alpha\rangle$ von der Moleküllänge für Polyene

Wie in Abb.8 zu erkennen ist tritt mit steigender Anzahl der C-Atome kein linearer Anstieg der Polarisierbarkeit auf. Erhöht sich die Anzahl der C-Atome auf einen geraden Wert, ist α_{xx} stark angestiegen, bei Erhöhung auf einen ungeraden Wert, ist α_{xx} nur leicht gestiegen. Dies erklärt sich mit der Art der Bindung des letzten C-Atoms bei ungerader Anzahl. Sie weist keinen Doppelbindungscharakter auf, die C-H Bindung ist sp^3 - hybridisiert und besitzt keine π -Elektronen. Dadurch ändert sich nur die Länge und nicht die Anzahl, der für die Polarisierbarkeit maßgeblichen, π -Elektronen.

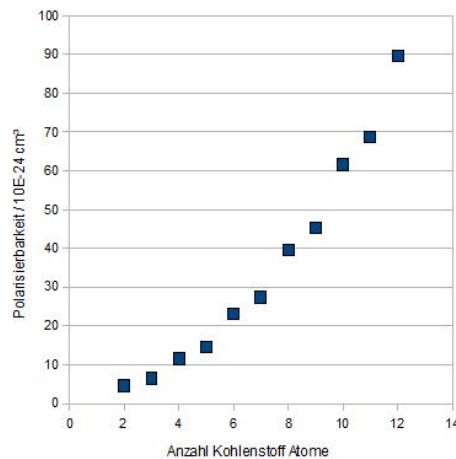


Abbildung 8: Abhängigkeit von α_{xx} von der Moleküllänge für Polyene

3.3 Oligoacene

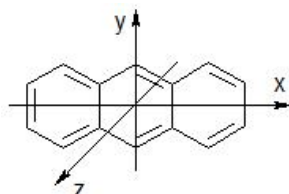


Abbildung 9: Koordinatensystem für die Oligoacene

In Tab.6 sind die Polarisierbarkeiten von Oligoacenen mit verschiedener Anzahl von Benzolringen dargestellt. Die Koordinatenachsen sind wie in Abb.9 veranschaulicht festgelegt.

Tabelle 6: Polarisierbarkeiten für verschiedene Acene;

Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)

 α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in 10^{-24}cm^3 $\langle \alpha \rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in 10^{-24}cm^3

l ... Moleküllänge in x-Richtung in Angström

Molekül	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$	l / Å
Benzene (C_6H_6)	10,64	0	10,64	0	0	3,17	8,15	2,84
Naphtalene ($C_{10}H_8$)	22,88	0	16,46	0	0	4,92	14,75	4,92
Anthracene ($C_{14}H_{10}$)	39,98	0	22,44	0	0	6,67	23,03	7,30
Tetracene ($C_{18}H_{12}$)	61,84	0	28,64	0	0	8,40	32,96	9,81
Pentacene ($C_{22}H_{14}$)	88,11	0	35,12	0	0	10,12	44,45	12,18
Hexacene ($C_{26}H_{16}$)	118,38	0	41,86	0	0	11,85	57,37	14,64
Heptacene ($C_{30}H_{18}$)	152,29	0	48,84	0	0	13,57	71,57	17,22
Octacene ($C_{34}H_{20}$)	189,11	0	56,01	0	0	15,31	86,81	19,52

3.4 Oligophenylene

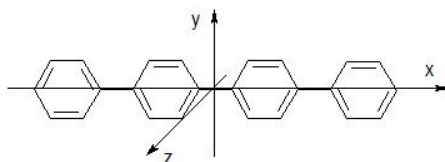


Abbildung 10: Koordinatensystem für die Oligophenylene

Das verwendete Koordinatensystem ist in Abb.10 dargestellt. In Tab.7 sind die Daten für verschiedene Oligophenylene ersichtlich, die **Benzolringe** sind in **einer Ebene** gezwungen.

Tabelle 7: Polarisierbarkeiten verschiedener Oligophenylene (planar gezwungen);
 Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)
 α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in $10^{-24}cm^3$
 $\langle\alpha\rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in $10^{-24}cm^3$
 l ... Moleküllänge in x-Richtung in Angström

Molekül	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$	l / Å
$C_{12}H_{10}$	29,77	0	19,06	0	0	5,91	18,25	7,17
$C_{18}H_{14}$	56,58	0	27,33	0	0	8,64	30,85	11,54
$C_{24}H_{18}$	88,73	0	35,56	0	0	11,35	45,22	15,91
$C_{30}H_{22}$	124,43	0	43,79	0	0	14,06	60,76	20,28
$C_{36}H_{26}$	162,08	0	51,98	0	0	16,77	76,95	24,65

Da diese Geometrie nur metastabil ist, tritt in der Natur meist ein Konformere auf: Durch Abstoßung der Wasserstoffelektronen auf Grund des Pauli-Prinzips, ist eine energetisch günstigere Geometrie, wenn sich die Benzolringe längs der x-Achse verdrehen (twisten).

In Tab.8 sind die Daten von Oligophenylene mit getwisteten Benzolringen ersichtlich. Die Verdrehung ist nicht schraubenförmig, sondern jeder zweite Benzolring ist um ca. 40° gekippt.

Tabelle 8: Polarisierbarkeiten verschiedener Oligophenylene (getwistet);
 Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)
 α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in $10^{-24}cm^3$
 $\langle\alpha\rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in $10^{-24}cm^3$

Molekül	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
$C_{12}H_{10}$	28,32	0	17,9	0	0	7,62	17,95
$C_{18}H_{14}$	51,35	0	26,23	0	0,27	10,73	29,43
$C_{24}H_{18}$	77,28	0	33,79	0	0	14,61	41,89
$C_{30}H_{22}$	105,06	0	41,94	0	0,37	17,83	54,94
$C_{36}H_{26}$	133,5	0	49,58	0	0	21,58	68,22

Wie zu erwarten steigt die Polarisierbarkeit in z-Richtung leicht, dafür sinkt sie in x- und in y-Richtung.

3.5 Oligo-para-Phenylene-Vinylene (PPV)

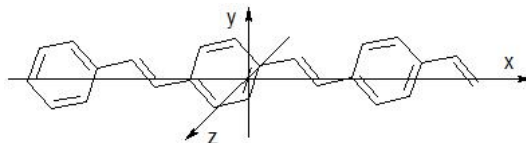


Abbildung 11: Koordinatensystem für die Poly-para-Pehnylen-Vinylene (PPV)

Tabelle 9: Polarisierbarkeiten verschiedener PPV's;

Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)

α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in 10^{-24}cm^3

$\langle \alpha \rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in 10^{-24}cm^3

l ... Moleküllänge in x-Richtung in Angström

Molekül	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$	$l / \text{Å}$
$C_{16}H_{14}$	61,66	-1,91	24,30	0	0	7,93	31,30	11,65
$C_{24}H_{20}$	47,48	-30,42	111,51	0	0	11,69	56,89	18,65
$C_{32}H_{26}$	141,74	-72,86	102,11	0	0	15,44	86,43	25,35
$C_{40}H_{32}$	277,73	-6,59	57,69	0	0	19,19	118,20	32,05

In Tab.9 ist die Ausgabe von Gaussian für verschiedene PPV's angegeben. Dabei wird das Koordinatensystem von Gaussian leider nicht immer wie in Abbildung 11 festgelegt. Oft stimmt die Koordinatenachse nicht mit der Längsachse des Moleküls überein, wie an den teilweise großen Werten der xy-Komponente von $\underline{\alpha}$ zu erkennen ist.

Um einen Vergleich der Komponenten mit anderen Molekülen durchführen zu können, muss ins Hauptachsensystem transformiert werden. Dies geschieht mit einem Matlab Programm, die Korrektheit dieser Transformation wird durch die nicht ändernden mittleren Polarisierbarkeiten in Tab.10 bestätigt.

Tabelle 10: Molekülvergleich für PPV hauptachsentransformiert;

Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)

α_{ii} ... Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in 10^{-24}cm^3

$\langle \alpha \rangle$... Durchschnittspolarisierbarkeit nach Gl.4 in 10^{-24}cm^3

Molekül	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$
$C_{16}H_{14}$	61,76	0	24,20	0	0	7,93	31,30
$C_{24}H_{20}$	123,66	0	35,33	0	0	11,69	56,89
$C_{32}H_{26}$	197,38	0	46,38	0	0	15,41	86,39
$C_{40}H_{32}$	277,99	0	57,50	0	0	19,19	118,23

4 Vergleich der Daten

Verglichen werden hier die Polarisierbarkeiten in x-Richtung (α_{xx}), da hier die stärkste Polarisierbarkeit vorherrscht. Qualitativ gelten diese Aussagen auch für die mittlere Polarisierbarkeit $\langle\alpha\rangle$. In Abb.12 ist der Vergleich zwischen Alkanen und Polyenen dargestellt.

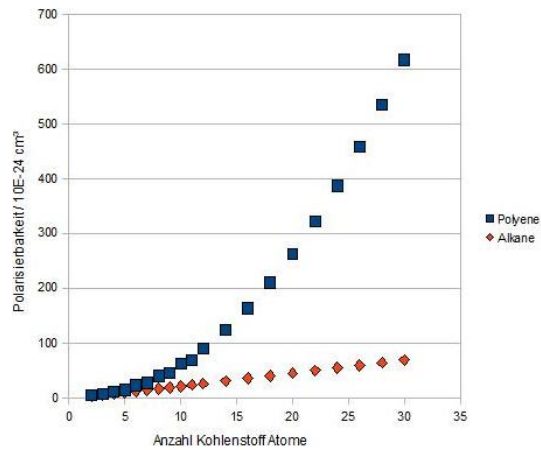


Abbildung 12: Vergleich der Polarisierbarkeit in x-Richtung zwischen Alkanen und Polyenen in Abhängigkeit der Länge des Moleküls

Mit länger werdenden Molekülen steigt bei den Alkanen die Polarisierbarkeit linear an.

Um den Beitrag 'eines π -Elektrons' zur Polarisierbarkeit zu erhalten, wird die Differenz zwischen $\langle\alpha\rangle$ von den Alkanen und Polyenen gebildet und durch die Anzahl der C-Atome, also die Anzahl der π -Elektronen dividiert. In Abb.13 ist dies für verschiedene Moleküllängen aufgetragen.

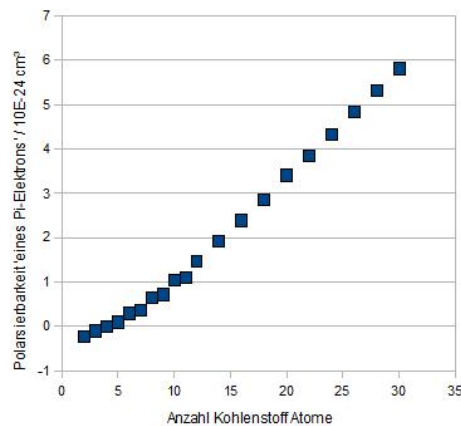


Abbildung 13: Polarisierbarkeit eines π -Elektrons in Abhängigkeit der Moleküllänge

Es ist eine nahezu lineare Zunahme der Polarisierbarkeit zu vermerken. Bis zu 4 C-Atome kommt noch ein negativer Werte für die Polarisierbarkeit 'eines π -Elektrons' heraus, da die mittlere Polarisierbarkeit der Polyene erst ab 5 C-Atomen größer ist als bei den Alkanen. Dieser Effekt kommt wieder vom Beitrag α_{zz} zur mittleren Polarisierbarkeit, also die Ausdehnung der H-Atome in z-Richtung bei den Alkanen. In x-Richtung, also längs der Molekülachse, ist die Polarisierbarkeit der Polyene für alle Längen größer, als die der Alkane.

In Abb.14 sind die Polarisierbarkeiten (längs der x-Achse) für alle untersuchten Moleküle aufgetragen. Wie zu erwarten sind die Alkane ohne π -Elektronen die unpolarisierbarsten. Die Polyene besitzen bei weitem die größte Polarisierbarkeit, da die π -Elektronen über die ganze Länge des Moleküls delokalisiert sind.

Bei den Molekülen mit Benzolringen scheint die Stabilität der Benzolringe die Polarisierung zu hemmen. Die PPV's erreichen noch die größte Polarisierbarkeit der aromatischen Systeme, durch die Doppelbindung zwischen den Benzolringen. Danach kommen die Oligoacene und die Oligophenylene. Die Polyphenylene sind nicht viel polarisierbarer als die Alkane.

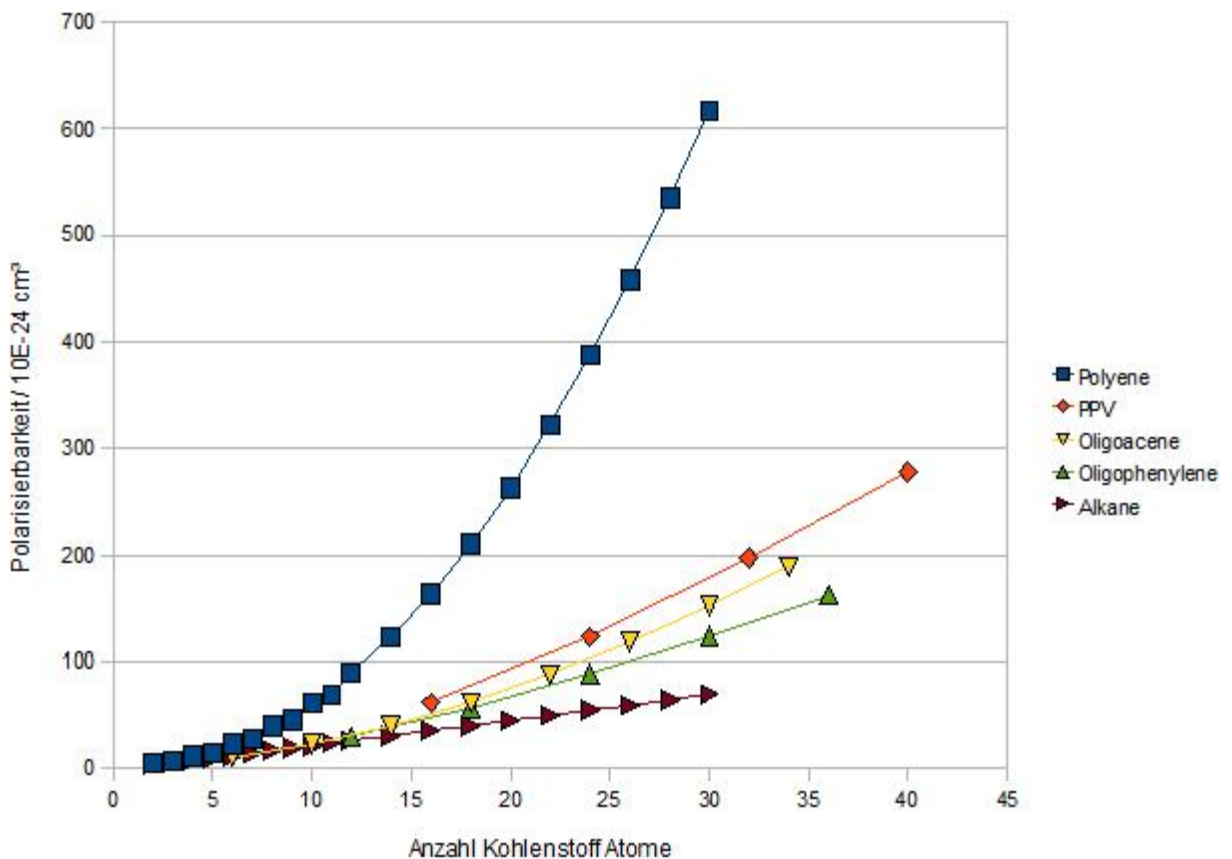


Abbildung 14: Polarisierbarkeiten α_{xx} verschiedener Moleküle in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoff Atome

Zum Vergleich sind in Abb.15 die mittleren Polarisierbarkeiten aufgetragen. Wie anfangs schon erwähnt ändert sich von der qualitativen Aussage nichts, nur die Polarisierbarkeiten sind geringer.

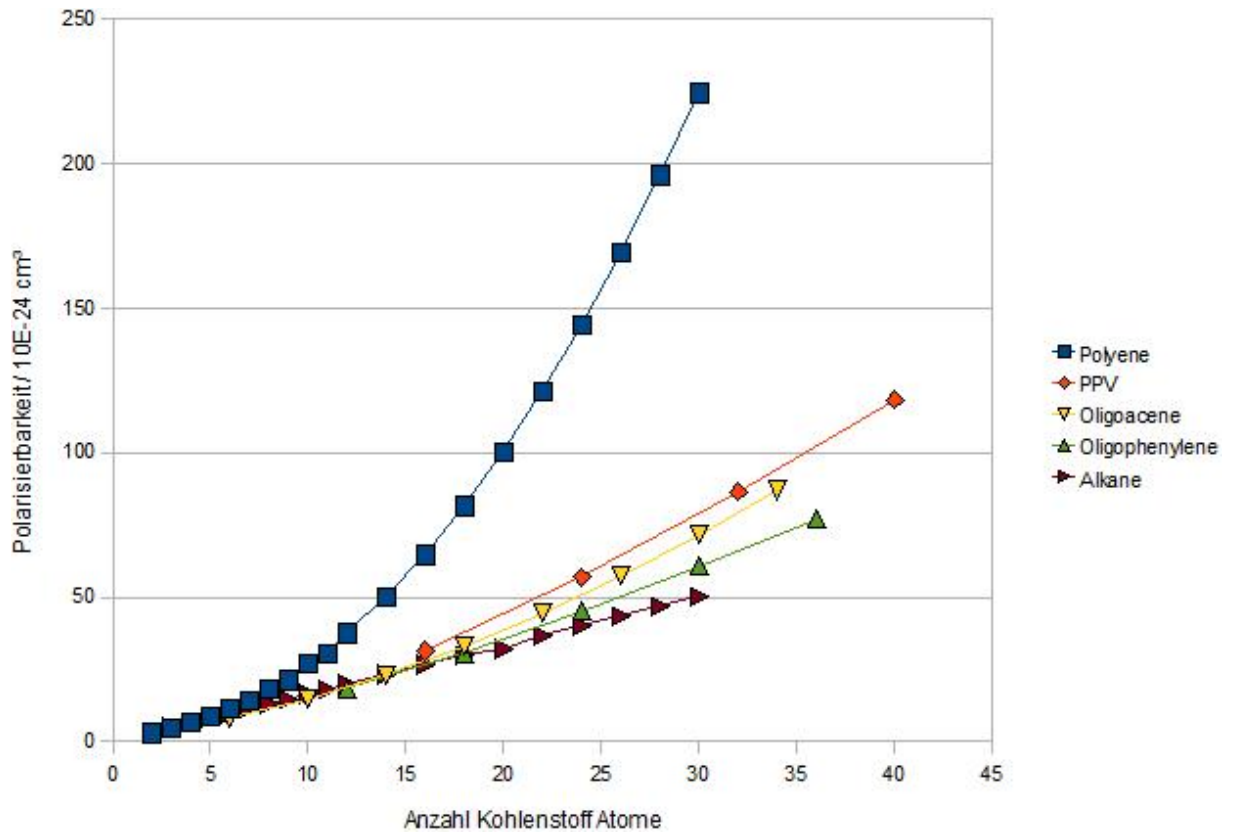


Abbildung 15: mittlere Polarisierbarkeiten $\langle\alpha\rangle$ verschiedener Moleküle in Abhängigkeit der Anzahl ihrer Kohlenstoff Atome

In Abb.16 ist die Polarisierbarkeit in x-Richtung α_{xx} über der Moleküllänge aufgetragen. Dabei wurde die Länge der Moleküle zwischen den äußersten C-Atomen in x-Richtung gemessen.

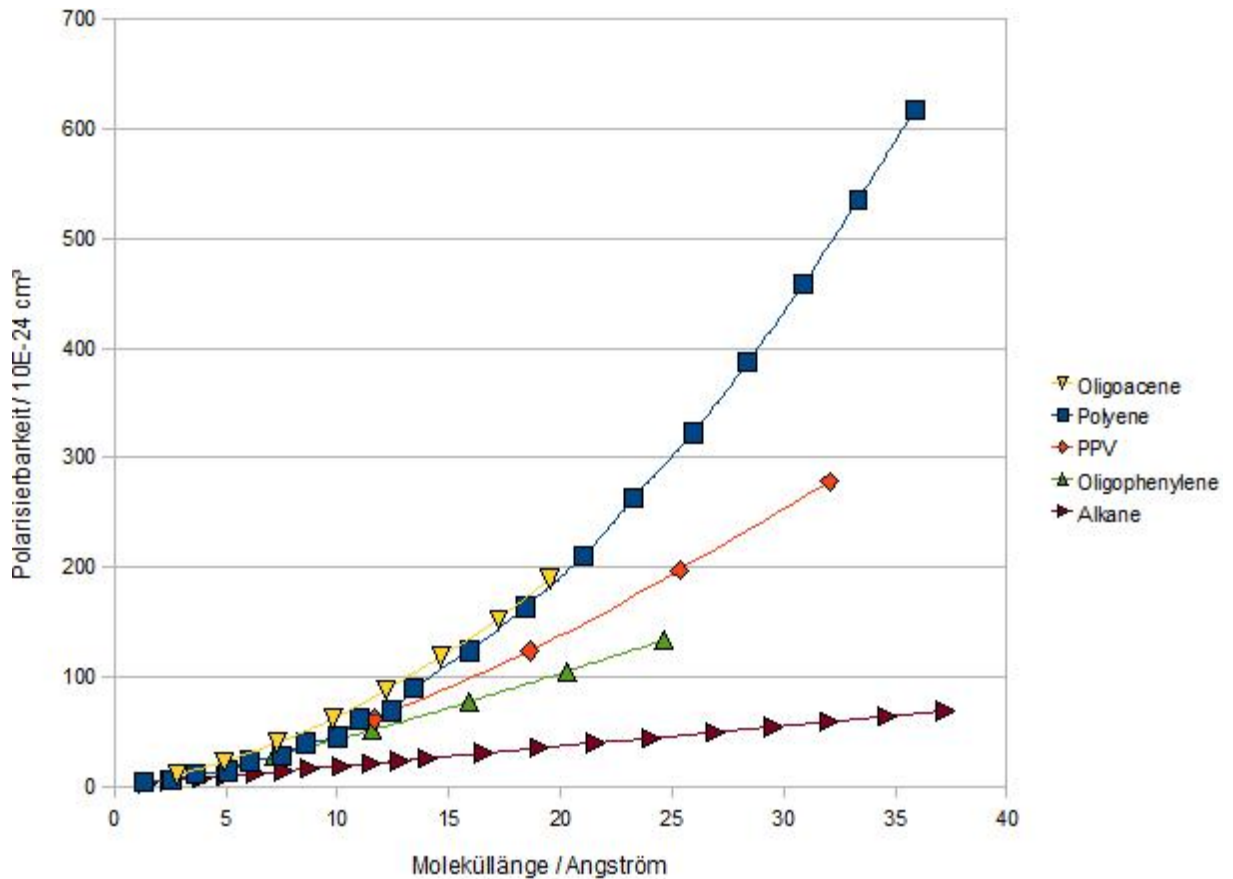


Abbildung 16: Polarisierbarkeiten α_{xx} verschiedener Moleküle in Abhängigkeit ihrer Längen in x Richtung

Die Oligoacene besitzen die größte Polarisierbarkeit, da bezüglich der Länge am meisten C-Atome vorhanden sind. Eigentlich sollten die Oligoacene mehr als die doppelte Polarisierbarkeit als die Polyene besitzen, da ein Oligoacene, bei gleicher Länge, aus 2 Polyenen und zusätzlich noch ein π -Elektron pro Benzolring besteht. Da sie ca. die gleiche Polarisierbarkeit aufweisen, bestätigt dass unser Verständnis über die aromatischen π -Elektronensysteme, die weniger Polarisierbarer sind als die π -Elektronen der Polyene.

5 Zusammenhang zwischen molekularer Polarisierbarkeit und Dielektrizitätskonstante

Die von Gaussian berechneten Polarisierbarkeiten sind molekulare Polarisierbarkeiten, und das elektrische Feld in Gleichung 1 ist das interne Feld (lokal, am Molekül anliegend). Zur Anwendung kommen allerdings nicht einzelne Moleküle sondern Festkörper. Hier interessieren die makroskopischen Eigenschaften Dielektrizitätskonstante ϵ und die Brechzahl n , die beeinflusst bzw. gemessen werden können.

Für den Zusammenhang zwischen der atomaren Größe *molekularer Polarisierbarkeit* α und der makroskopischen Größe *Dielektrizitätskonstante* ϵ werden hier Modelle aus dem Buch *Theory of electric polarization* von **C.J.F. Böttcher** angegeben und soweit möglich deren Grenzen aufgezeigt.

Die folgenden Ausführungen sind im Gauß'schen **cgs**-System angegeben.

Im Falle nicht zu hoher Feldstärken, isotroper Systeme und niederfrequenten Feldern ist die Polarisation proportional dem angelegtem Feld:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (11)$$

\vec{P} ... Polarisation, ϵ ... Dielektrizitätskonstante, \vec{E} ... Elektrische Feldstärke

Die Polarisation ist die Summe aller Einzeldipolmomente (Dipolmomente der Moleküle) pro Volumen, und wird daher auch *Dipoldichte* genannt. Ein Anstieg der Dipoldichte kann durch 3 Effekte hervorgerufen werden:

- **Translatorische Effekte**

Es werden die Elektronen relativ zu positive Ladungen verschoben (elektronische Polarisation), oder ganze Atome bzw. Atomgruppen relativ zu anderen Atomen (atomare bzw. ionische Polarisation).

- **Rotations Effekt**

Das Elektrische Feld richtet permanente Dipole aus.

Dadurch spaltet sich der Polarisationsvektor in 2 Teile auf, die *induzierte Polarisation* \vec{P}_α und die *dipol-* oder *orientierungs Polarisation* \vec{P}_μ :

$$\vec{P} = \vec{P}_\alpha + \vec{P}_\mu \quad (12)$$

Die *induzierte Polarisation* \vec{P}_α kann als Summe aller induzierten Dipole angeschrieben werden, wobei \vec{E}_i das *interne Feld* ist, das eine wichtige Rolle in der Theorie der elektrischen Polarisation spielt:

$$\vec{P}_\alpha = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_i)_k \quad (13)$$

N ist die Anzahl der Teilchen pro cm^3 , α die *skalare Polarisierbarkeit* eines Teilchens. Der Index k bezieht sich auf die k -te Art von Teilchen, es können also verschiedenartige Teilchen erfasst werden.

Die *dipol Polarisation* \vec{P}_μ kann mit dem *permanenten Dipolmoment* μ eines Teilchens folgendermaßen geschrieben werden:

$$\vec{P}_\mu = \sum_k N_k \vec{\mu}_k \quad (14)$$

Nach zusammenfügen von Gl.11 bis Gl.14 ergibt sich für die Polarisation:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_i)_k + \sum_k N_k \vec{\mu}_k \quad (15)$$

5.1 Clausius-Mossotti-Beziehung

Für nicht polare Systeme fällt der Term der *dipol Polarisation* in Gl.15 weg. Jetzt muss noch der Zusammenhang zwischen dem *internen Feld* \vec{E}_i und dem *Maxwell Feld* \vec{E} hergestellt werden. Das Maxwellfeld ist das äußere Feld, generiert von den festen Ladungen außerhalb des Körpers minus dem Feld der Flächenladungsdichte auf der Außenfläche der Probe, generiert vom äußeren Feld.

Dieser Zusammenhang wurde von **Lorentz** für kubische Kristallsysteme abgeleitet. Mit Hilfe einer fiktiven Kugel in deren Mittelpunkt das Teilchen sitzt, dessen *internes Feld* gesucht wird. Dabei müssen zwei Beiträge beachten werden:

- Das *Maxwell Feld* \vec{E} polarisiert die Kugel von außen, es entstehen Oberflächenladungen die ein Feld \vec{E}_K erzeugen. Mit geometrischen Überlegungen findet man die Beziehung:

$$\vec{E}_K = \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (16)$$

- Der zweite Beitrag, das von den Dipolen innerhalb der Kugel erzeugte Feld \vec{E}_3 hängt von der Kristallstruktur ab. Da es sich um ein kubisches System handelt, verschwindet dieser Beitrag ($\vec{E}_3=0$).

Die vektorielle Addition dieser Beiträge, ergibt das Lorentz Feld ($\vec{E}_L = \vec{E} + \vec{E}_K + \vec{E}_3$). Kombiniert mit Gl.11 ergibt dies die **Lorentz-Beziehung**:

$$\vec{E}_L = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad (17)$$

In der Lorentz Gleichung wird das lokale Feld an einem Molekül innerhalb einer Kugel mit dem Maxwell Feld verknüpft.

Setzt man nun Gl.17 in Gl.15 ein und ordnet die Terme um gelangt man zur **Clausius-Mossotti-Beziehung** für kubische Systeme:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (18)$$

Für Stoffe aus nur einer Teilchensorte ist $k=1$.

Laut Jackson [5] stimmt diese Formel am Besten für Gase. Bei der Beschreibung von Flüssigkeiten und Feststoffen ist Gl.18 nur mehr näherungsweise gültig, besonders wenn die Dielektrizitätskonstante groß ist.

5.2 Debye-Gleichung

Für Moleküle mit permanenten Dipolmoment geht die Clausius-Mossotti-Beziehung über in die Debye-Gleichung. Dabei muss die *induzierte Polarisation* \vec{P}_μ berücksichtigt werden. Das *permanente Dipolmoment* $\vec{\mu}$ aus Gl.14 kann auch über die Energie des Dipols im elektrischen Feld ausgedrückt werden, diese Energie ist abhängig vom Teil des elektrischen Felds das die Dipole ausrichtet \vec{E}_d (*Direktionsfeld*).

E_d ist ein Teil des *internen Feldes* \vec{E}_i . Die *Energie* W des Dipols hängt vom *Winkel* θ , den \vec{E}_d und $\vec{\mu}$ einschließen ab:

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_d = -\mu E_d \cos\theta \quad (19)$$

Die Wahrscheinlichkeit einen Dipol im thermodynamischen Gleichgewicht mit dieser Energie zu finden, genügt einer Boltzmannverteilung. Geometrische Überlegungen kombiniert mit dem Boltzmann Faktor ergeben den Ansatz, der nach längerer Rechnung zum Zusammenhang des *permanenten Dipolmoments* $\vec{\mu}$ und dem *Direktionsfeld* \vec{E}_d mit k der *Boltzmann - Konstanten* und T der *absoluten Temperatur* führt:

$$\vec{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} \vec{E}_d \quad (20)$$

Eingesetzt in Gl.15 ergibt dies:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \sum_k N_k \left[\alpha_k (\vec{E}_i)_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} (\vec{E}_d)_k \right] \quad (21)$$

In der Debye Gleichung wird **nicht** zwischen *internen Feld* E_i und *Direktionsfeld* E_d unterschieden. für beide Felder wird das Lorentz-Feld nach Gl.17 benützt. Eingesetzt in

Gl.21 führt dies zur **Debye - Gleichung**:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \left(\alpha_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} \right) \quad (22)$$

Die Debye Gleichung unterliegt den selben Einschränkungen wie die Clausius-Mossotti-Beziehung, sie liefert aber auch brauchbare Ergebnisse für verdünnte Lösungen von polaren Molekülen in nicht polaren Lösungsmitteln.[6]

5.3 Korrektur zur Clausius-Mossotti-Beziehung

Die Clausius-Mossotti Gleichung kann über eine alternative Betrachtung hergeleitet werden:

Es wird nicht wie oben, die Kugel (bestehend aus dem Dielektrikum) herausgeschnitten und die Umgebung als Oberflächenladung auf der Kugel miteinbezogen, sondern hier wird das Feld \vec{E}_c einer 'Vakuum' Kugel ($\epsilon = 1$), erzeugt vom *Maxwellfeld* \vec{E} im umgebenden Dielektrikum betrachtet.

$$\vec{E}_c = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} \quad (23)$$

Durch diese Feld \vec{E}_c werden in der Umgebung wieder Dipole induziert, diese erzeugen ein so genanntes *Reaktionsfeld* \vec{R} :

$$\vec{R} = \vec{E}_c \frac{f\alpha}{1 - f\alpha} \quad (24)$$

mit f dem Reaktionsfeldfaktor für eine sphärische Kugel:

$$f = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad (25)$$

a ... Radius der fiktiven Kugel

Die Überlagerung dieser Felder ergibt dann wieder das *interne Feld* \vec{E}_i :

$$\vec{E}_i = \vec{E}_c + \vec{R} \quad (26)$$

Wie aus Gl.25 ersichtlich, ist das Reaktionsfeld abhängig vom *Radius der Kugel* a. Nun wählt man den Radius so, dass das Volumen der Kugel, dem Volumen entspricht das für jedes Teilchen zur Verfügung steht:

$$\frac{4\pi}{3} Na^3 = 1 \quad (27)$$

Dabei ist N die *Teilchenanzahl/cm³*.

Kombiniert man Gl.23 bis Gl.26, kommt man mit der **Onsaga Näherung** (Gl.27) genau zur Clausius-Mossotti-Beziehung Gl.18.

Genau diese Onsaga Näherung veranlasst **Böttcher**, einen Korrekturfaktor der Clausius-Mossotti-Beziehung herzuleiten. Er erkannte das für Gase die Onsaga Näherung einen Radius der Kugel ergibt, der viel größer ist als die Distanz, die sich 2 Moleküle nähern können. Darum schlug er vor einen konstanten Radius, unabhängig von der Dichte der Teilchen zu verwenden.

Dazu wird die *molare Polarisierbarkeit* $[P]$ eingeführt, welche die Polarisierbarkeit eines *mol* einer Teilchensorte angibt:

$$[P] = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (28)$$

M ... molekulare Masse, d ... Dichte, N_A ... Avogadro-Konstante

Mit Einführung der Größe $u = \frac{\alpha}{a^3}$ kann ein *Korrekturfaktor* h hergeleitet werden:

$$h = \frac{9\epsilon}{(\epsilon + 2)[2\epsilon + 1 - 2u(\epsilon - 1)]} \quad (29)$$

Dieser Faktor ergibt die '*ideale molare Polarisierbarkeit*' $[P]_0$ also den korrigierten Wert. Die beiden Größen sind folgendermaßen verknüpft:

$$[P] = h[P]_0 \quad (30)$$

In Abb.17 ist h als Funktion von ϵ für $u = 0,25$ und $u = 0,50$ aufgetragen.

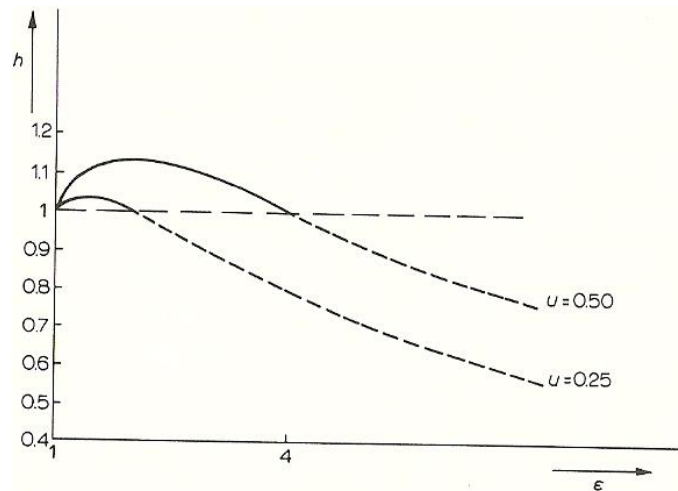


Abbildung 17: Korrekturfaktor h in Abhängigkeit von ϵ für $u = 0,25$ und $u = 0,50$

Es ist zu erkennen, dass für $\epsilon = 1$ der Korrekturfaktor $h = 1$, also ergeben sich keine

Abweichungen von der Clausius-Mossotti-Beziehung. Für größere Werte von ϵ gibt es eine beachtliche Abweichung, die bei $u = 0,25$ eine maximale Abweichung von $[P]$ von nur 3% hat, aber bei $u = 0,75$ ist diese Abweichung 35% [7].

Zum Vergleich der Angaben im nächsten Kapitel wird dieser Zusammenhang noch mit $N = \frac{N_A d}{M}$ umgeformt:

$$\frac{12\pi\epsilon d}{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)} = \frac{M}{N_A \alpha} - \frac{M}{N_A a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad (31)$$

5.4 Korrektur der Clausius-Mossotti Gleichung für ellipsoide Moleküle

Bei den bisherigen Modellen wurden die Moleküle als sphärisch betrachtet. Mit der Einführung einer Ellipsoiden Molekülform muss die Polarisierbarkeit als Tensor betrachtet werden.

Es wird hier nur das Endergebnis aufgezeigt und danach mit Gl.31 verglichen. Dabei werden Konstanten A_λ verwendet, die sich aus der Form des Ellipsoids, also der Längen seiner Hauptachsen a, b und c (jeweils in x, y und z -Richtung) ergeben:

$$A_\lambda = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + \lambda^2)R} \quad (\lambda = a, b, c) \quad (32)$$

mit:

$$R^2 = (s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)$$

Diese Konstanten besitzen die Eigenschaft:

$$A_a + A_b + A_c = 1$$

Geht die Ellipsoide Form über in eine Kugel, also $a = b = c$, haben die Konstanten alle den selben Wert $A_\lambda = \frac{1}{3}$.

Die Abgeleitete Formel der Korrektur der Clausius-Mossotti-Beziehung für ellipsoide Moleküle ergibt sich zu:

$$\boxed{\frac{12\pi\epsilon d}{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)} = \frac{M}{N_A} \left\langle \frac{1}{x + 2 - 3xA_\lambda - \frac{9\alpha_\lambda A_\lambda (1 - A_\lambda)x}{abc}} \right\rangle} \quad (33)$$

mit:

$$x = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}$$

M ... molekulare Masse, d ... Dichte, N_A ... Avogadro-Konstante, α_λ ... Polarisierbarkeit der verschiedenen Richtungen, a, b, c ... Hauptachsen, $\langle \dots \rangle$... Mittelwertbildung der verschiedenen Richtungen x, y, z

Für sphärische Moleküle also $A_\lambda = \frac{1}{3}$ und $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \langle \alpha \rangle$ ergibt diese Formel

wieder die Gl.31, die korrigierte Clausius-Mossotti-Beziehung.[8]

5.5 Theorien mittels statistischer Mechanik

Mit den Methoden der Statistischen Physik können hier Makroskopische Größen berechnet werden, wenn die Eigenschaften der Moleküle und die molekularen Wechselwirkungen bekannt sind.

Meist können nur einfache Modelle für Moleküle und intermolekulare Kräfte verwendet werden, um die Rechnungen erst berechenbar zu machen. Zum Beispiel wird ein Molekül durch einen idealen Dipol und eine skalare Polarisierbarkeit und das intermolekulare Potential als Lennard-Jones Potential angenommen.

Werden die molekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vernachlässigt, führen die Methoden der Statistische Mechanik wieder zur Clausius-Mossotti-Beziehung Gl18.

Die Einbeziehung der intermolekularen Wechselwirkung, führt zu einem verallgemeinerten Ausdruck für die Clausius-Mossotti-Gleichung mit einem *Korrekturterm* S :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha(1 + S) \quad (34)$$

Diese Korrekturterm wird in eine Potenzreihe bezüglich der *Teilchendichte* N entwickelt und nur der erste Term von S berechnet:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha [1 + \alpha^2(b_1N + b_2N^2 + \dots) + O(\alpha^3)\dots] \quad (35)$$

b_1 und b_2 sind Koeffizienten, die durch Wahl eines geeigneten intermolekularen Potentials bestimmt werden. Numerische Ergebnisse für die Koeffizienten, bei Wahl eines 'Lennard-Jones' Potential oder eines 'square-well' Potentials existieren.[9]

Wird das intermolekulare Potential als 'hard-sphere' Potential gewählt ergeben sich die Koeffizienten zu:

$$b_1 = \frac{8\pi}{3\sigma^3}, \quad b_2 = -\frac{5}{3}\pi^2 \quad (36)$$

wobei σ der Durchmesser der Kugeln ist.

Wenn nun der Durchmessers σ der Kugeln in Gl.35 bzw. Gl.36 gleich dem *Radius* a in der Gleichung des *Korrekturfaktor* h (Gl29) gewählt wird, ergibt sich genau die korrigierte Clausius-Mossotti-Gleichung.

Die Berücksichtigung der anziehenden Van der Waals Wechselwirkung führt zu kleinen Korrekturtermen:

$$b_1 = \frac{8\pi}{3\sigma^3} \left(1 + \frac{C}{3kT\sigma^6}\right), \quad b_2 = -\frac{5}{3}\pi^2 \left(1 + 0.007 \frac{C}{kT\sigma^6}\right) \quad (37)$$

C ... Wahrscheinlichkeitskonstante für das Van der Waals Potential, k ... Boltzmann Konstante, T ... Temperatur

Alle diese verschiedenen intermolekularen Potentiale führen qualitativ zur gleichen Aussage:

Eine beginnender Anstieg des Clausius-Mossotti Terms $\frac{\epsilon-1}{(\epsilon+2)N}$ mit steigender Dichte, gefolgt von einem Abfall.

Diese Aussage stimmt für nicht polare Gase (mit Ausnahme von Helium, hier dominieren quantenmechanische Effekte) qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für Flüssigkeiten ist die Dichte so hoch, das nur der Abfall der Werte beobachtet werden kann.

In Abb.18 ist der Vergleich des theoretischen Modells für das 'Lennard-Jones' und das 'hard-sphere' Potential mit experimentellen Ergebnissen für Argon dargestellt. Der Clausius-Mossotti Term ist hier über der Teilchendichte in Amagat ($1 \text{ Amagat} = 4,4660 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$) aufgetragen. Es ist ersichtlich das für hohe Dichten, große Abweichungen von den theoretisch voraus gesagten Werten auftreten.[10]

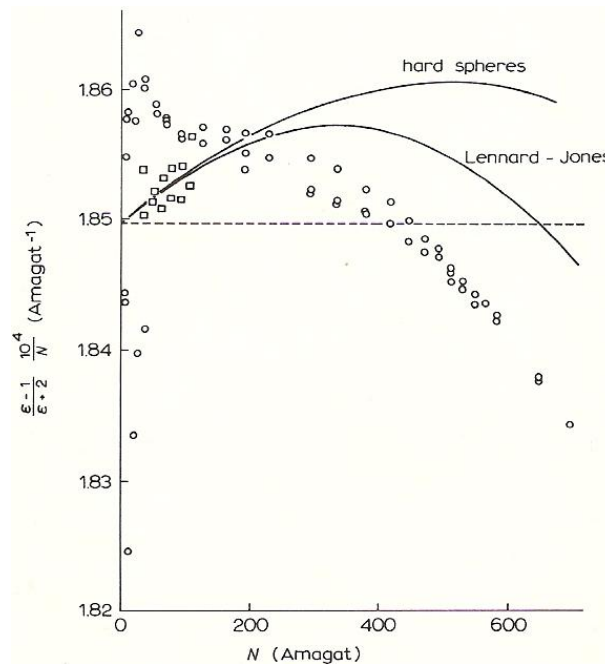


Abbildung 18: Vergleich des Clausius-Mossotti Terms in Abhängigkeit der Teilchendichte N mit experimentelle Daten

6 Zusammenfassung

Die Daten der von Gaussian berechneten Moleküle decken sich mit den qualitativ erwarteten Ergebnissen.

Da sich die Π -Orbitale entlang konjugierter Moleküle überlappen, sind die Π -Elektronen nicht mehr an das Atom gebunden und es bildet sich sozusagen ein Leitungsband aus, indem die Elektronen delokalisiert sind. Durch diese beweglichen Π -Elektronen steigt die Polarisierbarkeit stark an.

Die Stabilität der aromatischen π -Elektronensysteme wirkt der Polarisation entgegen.

Die Daten sind den Tabellen in den jeweiligen Abschnitten zu entnehmen.

In Abb.14 ist der Vergleich der 5 Kohlenwasserstoffgruppen bezüglich der Polarisierbarkeit in x-Richtung dargestellt.

Abb.15 zeigt den Vergleich der mittleren Polarisierbarkeiten.

Betrachtet man die Polarisierbarkeit bezüglich der Anzahl der Kohlenstoffatome, weisen die Polyene die größte Polarisierbarkeit auf. Danach kommen die Poly-para-Phenylen-Vinyl (PPV) Moleküle, die als Verbindung der Benzolringe die sehr gut polarisierbaren Polyene enthalten. Die Oligoacene sind besser polarisierbar als die Oligophenylene. Am schlechtesten schneiden erwartungsgemäß die Alkane ab, die keine Π -Elektronen besitzen.

Wird die Polarisierbarkeit bezüglich der Moleküllänge betrachtet, besitzen die Oligoacene die größte Polarisierbarkeit, da sie die meisten C-Atome pro Länge besitzen.

Modelle für den Zusammenhang zwischen atomarer Polarisierbarkeit und der Dielektrizitätskonstanten sind im Abschnitt 5 aufgezeigt.

7 Anhang

Literatur

- [1] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 22. Auflage, **Einband**
- [2] Gaussian98 User's Reference Second Edition, **32ff**
- [3] D.R. Lide, *Handbook of CHEMISTRY and PHYSICS*, 74th Edition, **10-198**
- [4] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, **418**
- [5] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Third Edition, **162**
- [6] C.J.F. Böttcher *Theory of electric Polarization*, Second Edition Vol.1, **190**
- [7] C.J.F. Böttcher *Theory of electric Polarization*, Second Edition Vol.1, **192ff**
- [8] C.J.F. Böttcher *Theory of electric Polarization*, Second Edition Vol.1, **198**
- [9] C.J.F. Böttcher *Theory of electric Polarization*, Second Edition Vol.1, **227**
- [10] C.J.F. Böttcher *Theory of electric Polarization*, Second Edition Vol.1, **229**

Abbildungsverzeichnis

1	Koordinatensystem für Pentan C_5H_{12}	9
2	Koordinatensystem für 1,3-Butadiene C_4H_6	10
3	Koordinatensystem für Anthracene $C_{14}H_{10}$	11
4	Koordinatensystem für Alkane	12
5	Abhängigkeit von α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} und $\langle\alpha\rangle$ von der Moleküllänge für Alkane .	12
6	Koordinatensystem für Polyene	13
7	Abhängigkeit von α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} und $\langle\alpha\rangle$ von der Moleküllänge für Polyene .	15
8	Abhängigkeit von α_{xx} von der Moleküllänge für Polyene	15
9	Koordinatensystem für die Oligoacene	16
10	Koordinatensystem für die Oligophenylene	16
11	Koordinatensystem für die Poly-para-Pehnylen-Vinylene (PPV)	18
12	Vergleich der Polarisierbarkeit in x-Richtung zwischen Alkanen und Polyenen in Abhängigkeit der Länge des Moleküls	19
13	Polarisierbarkeit eines Π -Elektrons in Abhängigkeit der Moleküllänge	19
14	Polarisierbarkeiten α_{xx} verschiedener Moleküle in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoff Atome	20
15	mittlere Polarisierbarkeiten $\langle\alpha\rangle$ verschiedener Moleküle in Abhängigkeit der Anzahl ihrer Kohlenstoff Atome	21
16	Polarisierbarkeiten α_{xx} verschiedener Moleküle in Abhängigkeit ihrer Längen in x Richtung	22
17	Korrekturfaktor h in Abhängigkeit von ϵ für u = 0,25 und u = 0,50	27
18	Vergleich des Clausius-Mossotti Terms in Abhängigkeit der Teilchendichte N mit experimentelle Daten	30

Tabellenverzeichnis

1	Methodenvergleich für Pentan C_5H_{12}	9
2	Methodenvergleich für 1,3-Butadiene C_4H_6	10
3	Methodenvergleich für Anthracene $C_{14}H_{10}$	11
4	Polarisierbarkeiten verschiedener Alkane Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	13
5	Polarisierbarkeiten verschiedener Polyene Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	14
6	Polarisierbarkeiten für verschiedene Acene; Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	16
7	Polarisierbarkeiten verschiedener Oligophenylene (planar gezwungen); Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	17
8	Polarisierbarkeiten verschiedener Oligophenylene (getwistet); Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	17
9	Polarisierbarkeiten verschiedener PPV's; Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	18
10	Molekülvergleich für PPV hauptachsentransformiert; Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31g(d,p)	18