

11.1) Welche Typen von Excitonen wurden in der Vorlesung vorgestellt?

Frenkel-Exciton: e^- -Lochpaar an einem Molekül lokalisiert \rightarrow schwache elektrostatische Abschirmung

Wannier-Exciton: e^- -Lochpaar an benachbarten Molekülen lokalisiert \rightarrow stärkere

11.2) Welche Typen von Aggregaten wurden in der Vorlesung vorgestellt? Wie kann man sie spektroskopisch unterscheiden? Begründen Sie Ihre Antwort.

H-Aggregate: Anordnung Übergangsdipolmomente energetisch ungünstig \rightarrow hypsochrome Verschiebung der Excitonen-Absorption (blau)
J-Aggregate: " " " günstig \rightarrow bathochromic (rot)

11.3) Welche experimentellen Beweise gibt es, die zeigen, dass das Lösungsmittel auf quasi instantane Änderungen von Dipolen reagiert?

- Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren [fs - ps]
- zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung [ps - ns] (TCSPC)

Aufgabe 44: Dynamische Stokes-Verschiebung

Wird ein gelöster Farbstoff elektronisch angeregt, kann sich seine ElektronendichteVerteilung erheblich ändern. Das Lösemittel wird sich dann umorientieren, um die neue Ladungsverteilung zu stabilisieren. Eine Möglichkeit diese Umorientierung zeitlich zu beobachten bietet die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie.

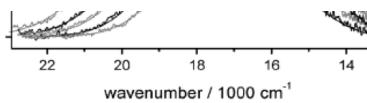
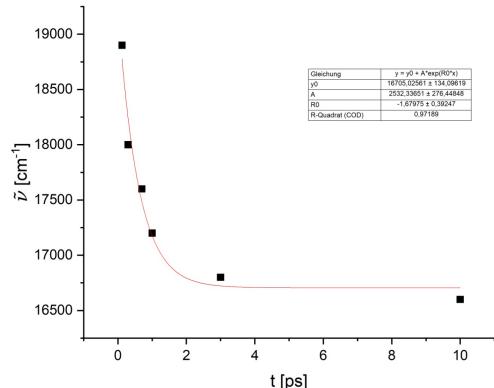
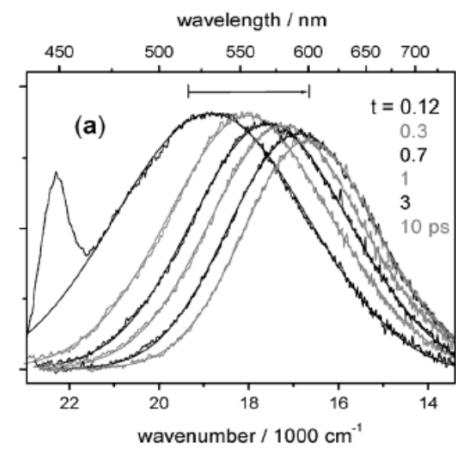
a) Die Abbildung zeigt Fluoreszenzspektren eines Chinolin-Farbstoffes in Wasser zu verschiedenen Zeiten nach der Photoanregung (aus Sajadi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 17768). Erläutern Sie wieso sich das Spektrum mit der Zeit zu höheren Wellenlängen verschiebt.

- Neuorientierung der Lösemittelmoleküle um angeregten Dipol
 \hookrightarrow Energie gesenkt \rightarrow Stabilisierung, Rotverschiebung

b) Tragen Sie die energetische Position der Maxima gegen die Zeit auf und bestimmen Sie die scheinbare Solvatationszeit.

t [ps]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	t_{solv} bei konstanten $\tilde{\nu}$
0,12	18900	
0,3	18000	
0,7	17600	
1	17200	
3	16800	
10	16600	

$t_{\text{solv}} \approx 3,4 \text{ ps}$



c) Wie in der Vorlesung behandelt tragen meist 3-4 Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen zur Solvation bei. Im Fall von Wasser ist die Solvation „eigentlich“ schon innerhalb von 17 fs zu über 70 % abgeschlossen. Welche Prozesse der Lösemittelmoleküle können auf dem Weg zur vollständigen Solvation stattfinden?

- Austausch
- Orientierung
- Polarisierung

d) Welche Probleme können bei der Verwendung von Farbstoffmolekülen zur Messung von Lösemittelleigenschaften auftreten?

- kurze Lebensdauer der Fluoreszenz $k_f \gg k_{\text{solv}}$
- Relaxationsprozesse \rightarrow ungewollte Shifts
- Reaktion von Farbstoff & Lösungsmittel

Aufgabe 45: Spektren

Unter welchen Bedingungen kann es zu Verschiebungen optischer Übergänge von Chromophoren in flüssiger Phase kommen? Nennen und erläutern Sie mindestens drei mögliche Ursachen und skizzieren Sie die elektronischen Potentialflächen (jeweils ein Satz).

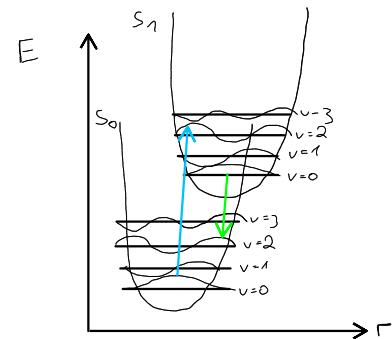
1) Stokes-Shift

Anregung in höheren Schwingungszustand v von $S_1, v > 0$

↳ strahlungslose Relaxation in $S_1, v = 0$

→ Emission in Grundzustand (kleineres ΔE , höheres λ)

↳ Rotverschiebung

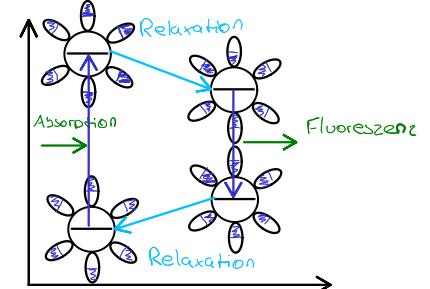


2) Solvationsprozesse

Anregung → Änderung Dipolmoment des Chromophors

↳ Stabilisierung dieses Zustands erst nach gewisser Zeit

→ Abnahme Energie, Fluoreszenz bei höherem λ



3) Excitonenbildung

Bildung Excitonen → Verschiebung, Aufspaltung & Intensitätsänderung

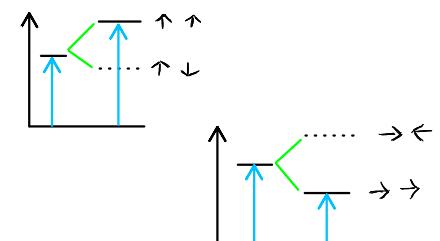
Spektrallinien

↳ Bildung H-Bande: hypsochrome Verschiebung

↳ Anordnung Übergangsdipolmomente ungünstig

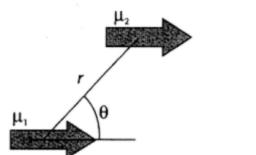
↳ Bildung J-Bande: bathochrome Verschiebung

↳ Anordnung Übergangsdipolmomente günstig



Aufgabe 46: Excitonenabsorption im molekularen Festkörper (I)

Gleichung 11.1 beschreibt die Wechselwirkungsenergie V zweier paralleler Dipole:



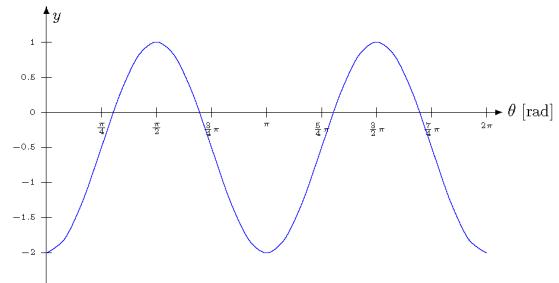
$$V = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0 r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta) = V_{\max} (1 - 3 \cos^2 \Theta) \quad (11.1)$$

a) Skizzieren Sie das Potential V in Abhängigkeit des Winkels Θ . Unter welchen Bedingungen ist V gleich Null? Wann spricht man von H-, bzw. J-Aggregaten?

$$V=0 = 1 - 3 \cos^2(\Theta)$$

$$\cos^2(\Theta) = \frac{1}{3}$$

$$\Theta = \cos^{-1}(\sqrt{\frac{1}{3}}) \approx 0,955 \approx 54,74^\circ$$



$V > 0, \Theta > 54,7^\circ$: Abstoßung → H-Aggregat

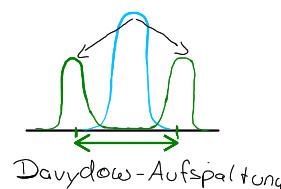
$V < 0, \Theta < 54,7^\circ$: Anziehung → J-Aggregat

b) Was ist eine Davydov-Aufspaltung und wann tritt sie auf?

Abstand Excitonenbünden

↳ Abstoßende & anziehende Wechselwirkungen

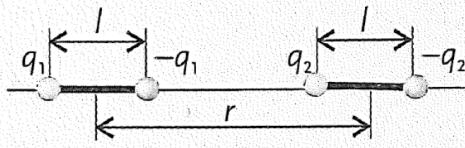
⇒ Abstand zw. zwei Maxima des Absorptionsspektrums



Aufgabe 47: Excitonenabsorption im molekularen Festkörper (II)

Leiten Sie Gl. 11.1 (aus Aufgabe 46) für $\Theta = 0^\circ$ mit Hilfe der Coulomb-Energie $V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$

und der Näherung für Punktdipole ($l \ll r$ in der Abbildung) her.



l : Abstand der Ladungen im Dipol
 r : Abstand der Dipole
 q_1, q_2 : Ladungen

Hinweise: Die vier Wechselwirkungen $q_1 \leftrightarrow q_2, q_1 \leftrightarrow -q_2, -q_1 \leftrightarrow q_2$ und $-q_1 \leftrightarrow -q_2$ müssen berücksichtigt werden. Die Reihenentwicklungen $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots$ und $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$ werden benötigt.

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3\cos^2 \Theta) = V_{\max} (1 - 3\cos^2 \Theta) \quad \Theta = 0$$

$$= \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3\cos^2 0) = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3) = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (-2)$$

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[\frac{q_1 q_2}{r} + \frac{-q_2 q_1}{r+1} + \frac{-q_1 q_2}{r-1} + \frac{q_1 q_2}{r} \right]$$

$$= \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \frac{1}{(1+\frac{1}{r})} - \frac{1}{(1-\frac{1}{r})} + 1 \right] \quad | \frac{1}{r} = x$$

$$= \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[2 - (1+x) - (1-x) \right]$$

$$= \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} [2 - (1-x+x^2) - (1+x+x^2)]$$

$$= \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} [2 - 1 + x - x^2 - 1 - x - x^2]$$

$$= \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} [-2x^2] = -2 \frac{l^2}{r^2} \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -2 l^2 \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad | \mu_i = q_i \cdot l$$

$$= \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (-2)$$

Aufgabe 48: Berechnung des Dipolmoments einer Amidgruppe

Das Dipolmoment eines Moleküls (oder auch eines Teils eines Moleküls) kann bei Kenntnis der Atompositionen und der entsprechenden Partialladungen an diesen Positionen berechnet werden. Dazu werden zunächst die Projektionen des Dipolmoments auf die drei Raumachsen bestimmt. Für die x -Koordinate ergibt sich: $\mu_x = \sum q_i x_i$ mit den Partialladungen q_i und den Positionen x_i der einzelnen Atome i . Entsprechend für die beiden anderen Raumrichtungen. Den Betrag des Gesamtdipolmoments erhält man mit: $\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$.

<p>(182, -87, 0) (132, 0, 0) (0, 0, 0) (-62, 107, 0)</p> <p>Atompositionen in der Amidgruppe (x,y,z) in pm</p>	<p>C: +0,45 e H: +0,18 e N: -0,36 e O: -0,38 e</p> <p>Partialladungen in der Amidgruppe in Einheiten der Elementarladung</p>
---	---

Berechnen Sie das Dipolmoment.

	x	y	z	q_i
H	182	-87	0	0,18 e
N	132	0	0	-0,36 e
C	0	0	0	0,45 e
O	-62	107	0	-0,38 e

$$\mu_x = 182 \cdot 0,18 e + 132 \cdot (-0,36 e) + 0 \cdot 0,45 e + (-62) \cdot (-0,38 e) = 8,8 e$$

$$\mu_y = -87 \cdot 0,18 e + 0 \cdot (-0,36 e) + 0 \cdot 0,45 e + 107 \cdot (-0,38 e) = -56,32 e$$

$$\mu_z = 0 e$$

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} = \sqrt{(8,8 e)^2 + (-56,32 e)^2 + (0 e)^2} = 57,00 e$$