

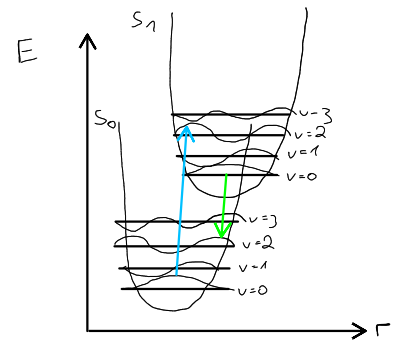
- kurze Lebensdauer der Fluoreszenz  $k_f \gg k_{\text{solu}}$
- Relaxationsprozesse  $\rightarrow$  ungewollte Shifts
- Reaktion von Farbstoff & Lösungsmittel

### 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).

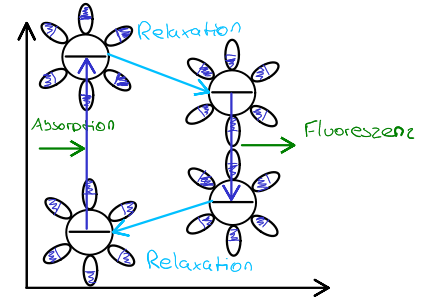
#### 1) Stokes-Shift

- Anregung in höheren Schwingungszustand  $v$  von  $S_1$ ,  $v > 0$
- ↳ strahlungslose Relaxation in  $S_1$ ,  $v = 0$
- Emission in Grundzustand (kleineres  $\Delta E$ , höheres  $\lambda$ )
- ↳ Rotverschiebung



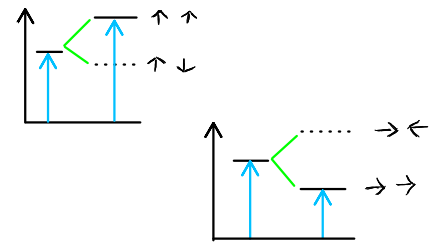
#### 2) Solvationsprozesse

- Anregung → Änderung Dipolmoment des Chromophors
- ↳ Stabilisierung dieses Zustands erst nach gewisser Zeit
- Abnahme Energie, Fluoreszenz bei höherem  $\lambda$



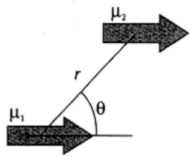
#### 3) Excitonenbildung

- 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:



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

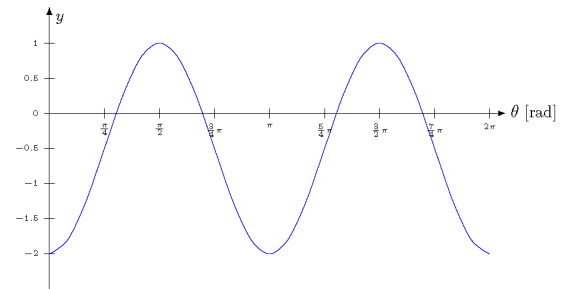
a) Skizzieren Sie das Potential  $V$  in Abhängigkeit des Winkels  $\Theta$ . Unter welchen Bedingungen ist  $V$  gleich Null? Wann spricht man von H-, bzw. J-Aggregaten?

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

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

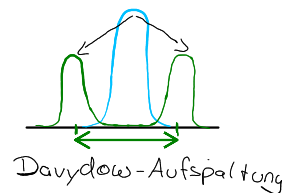
$$\Theta = \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right) \approx 0,955 \hat{=} 54,74^\circ$$

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



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

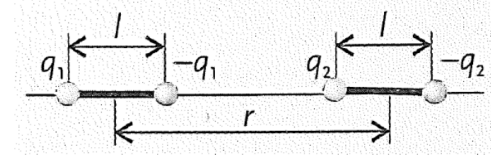
- Abstand Excitonen banden
- ↳ Abstoßende & anziehende Wechselwirkungen
- ⇒ Abstand zw. zwei Maxima des Absorptionsspektrums



# 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 Reihentwicklungen  $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots$  und  $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$  werden benötigt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 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>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

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

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

$$\mu_z = 0 e$$

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