

11. Übungsblatt zur Vorlesung SMKS-1 (WS 25/26)

Seidel/Kühnemuth

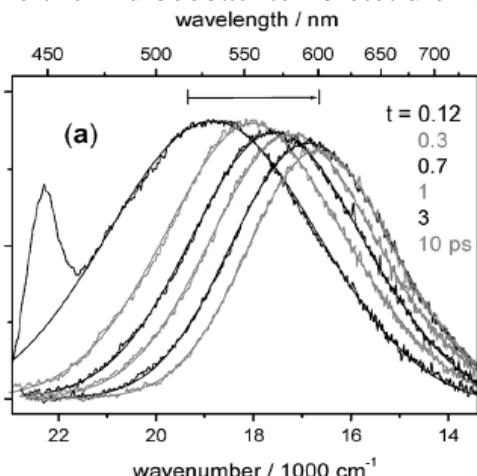
Abgabe bis Sonntag 18.1.2026, 24:00 Uhr
Besprechung: Dienstag, 20.1.2026

Wiederholungsfragen:

- 11.1) Welche Typen von Excitonen wurden in der Vorlesung vorgestellt?
- 11.2) Welche Typen von Aggregaten wurden in der Vorlesung vorgestellt? Wie kann man sie spektroskopisch unterscheiden? Begründen Sie ihre Antwort.
- 11.3) Welche experimentellen Beweise gibt es, die zeigen, dass das Lösungsmittel auf quasi instantane Änderungen von Dipolen reagiert?

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.
- b) Tragen Sie die energetische Position der Maxima gegen die Zeit auf und bestimmen Sie die scheinbare Solvatationszeit.
- c) Wie in der Vorlesung behandelt tragen meist 3-4 Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen zur Solvatation bei. Im Fall von Wasser ist die Solvatation „eigentlich“ schon innerhalb von 17 fs zu über 70 % abgeschlossen. Welche Prozesse der Lösemittelmoleküle können auf dem Weg zur vollständigen Solvatation stattfinden?
- d) Welche Probleme können bei der Verwendung von Farbstoffmolekülen zur Messung von Lösemitteleigenschaften auftreten?

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).

Aufgabe 46: Excitonenabsorption im molekularen Festkörper (I)

Gleichung 11.1 beschreibt die Wechselwirkungsenergie V zweier paralleler Dipole:

Ein Diagramm zeigt zwei parallele Dipole μ_1 und μ_2 , die durch einen Abstand r voneinander entfernt sind. Der Winkel zwischen den Dipolen ist Θ . Ein Pfeil weist auf die Wechselwirkungsenergie V hin.

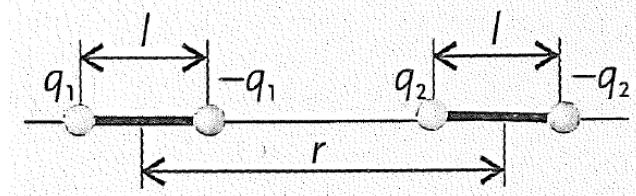
$$V = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3\cos^2 \Theta) = V_{\max} (1 - 3\cos^2 \Theta) \quad (11.1)$$

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

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.

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.