

# Praktikum Physikalische Chemie II

Wechselwirkung von Molekülen und Excimerenbildung



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Prof. Dr. B. Dick

SS 2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Potentialkurvenschema . . . . .	2
1.2.1	Monomere . . . . .	2
1.2.2	Dimere . . . . .	3
1.2.3	Excimere . . . . .	4
1.3	Abschätzung der elektronischen Übergangsenergie nach dem Modell der freien Elektronen . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung und Auswertung</b>	<b>8</b>
2.1	Emissionsmessungen . . . . .	8
2.2	Absorptionsmessungen . . . . .	8
2.3	Auswertung . . . . .	9
2.3.1	Absorption . . . . .	9
2.3.2	Perimetermodell . . . . .	9
2.3.3	Dimere/Excimere . . . . .	10
2.4	Wichtige Hinweise zur Protokollführung . . . . .	10
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>11</b>



# 1

## Theoretische Grundlagen

### 1.1 Einleitung

Bei hohen Konzentrationen von gelösten Substanzen lassen sich die Moleküle häufig nicht mehr als isoliert betrachten. Infolge der Wechselwirkungen können sich Verbindungen zweier (Dimere) oder vieler Moleküle (Oligomere) bilden. Die Spektroskopie ist eine empfindliche Methode, um derartige Wechselwirkungen nachzuweisen.

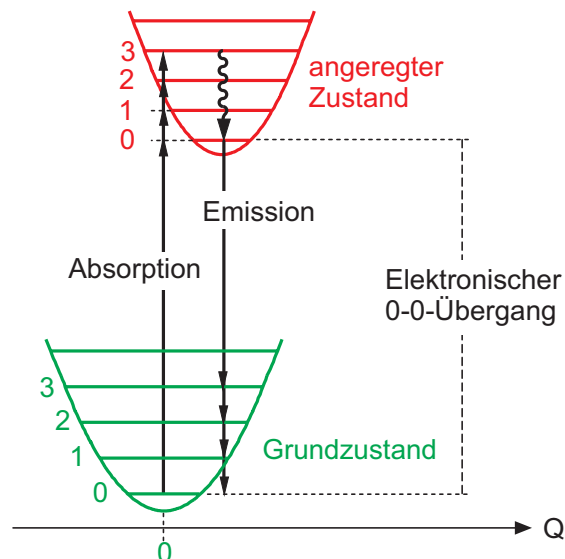
Enthält das Absorptionsspektrum bei hohen Konzentrationen im Vergleich zur verdünnten Lösung zusätzliche Banden, so deutet dies darauf hin, dass schon im Grundzustand Dimere/Oligomere vorliegen. Treten dagegen mit wachsender Konzentration nur im Emissionsspektrum zusätzliche Banden auf, im Absorptionsspektrum jedoch nicht, dann ist dies häufig darauf zurückzuführen, dass sich erst im angeregten Zustand Dimere bilden. Man spricht dann von Excimeren.<sup>1</sup> Bei sehr hohen Konzentrationen können Spektren entstehen, die den Kristallspektren ähnlich sind.

Die Excimerenbildung von gelösten Molekülen ist im Allgemeinen diffusionsbestimmt. Das heißt, durch Abkühlung unter den Erstarrungspunkt der Lösung wird die Diffusion der angeregten Moleküle behindert, und man findet demzufolge vorwiegend die Emission der isolierten Moleküle. Sehr gut lässt sich die Excimerenbildung an der Lumineszenz<sup>2</sup> von Pyren beobachten [1,2].

---

<sup>1</sup>Excimer=**Exc**ited **Dimer**, Exciplex=**Exc**ited **Complex**

<sup>2</sup>Phosphoreszenz und/oder Fluoreszenz



**Abbildung 1.1:** Potentialkurven-Schema für ein isoliertes Molekül (Monomer). Die potentielle Energie hängt von der Auslenkung längs einer Schwingungskordinate  $Q$  ab. Im Absorptionsspektrum treten Schwingungsprogressionen des angeregten Zustandes auf, während das Emissionsspektrum Schwingungsprogressionen des Grundzustandes zeigt. Die 0-0-Übergänge liegen in Emission und Absorption bei gleicher Energie.

## 1.2 Potentialkurvenschema

### 1.2.1 Monomere

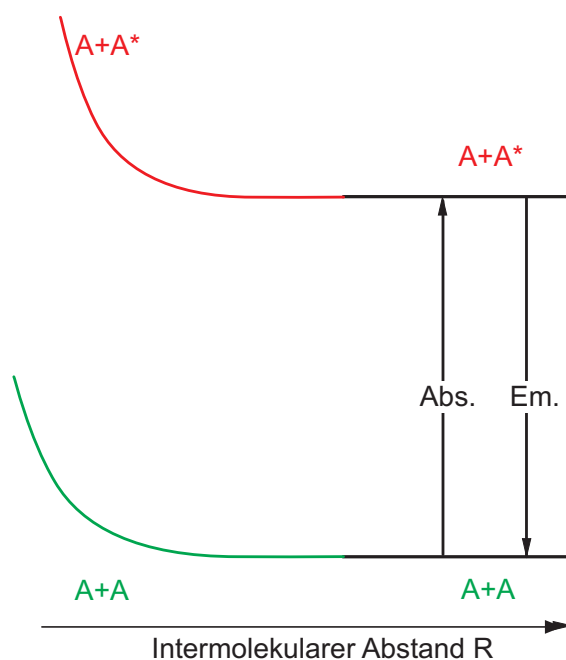
Absorptions- und Emissionseigenschaften von isolierten Molekülen lassen sich durch Potentialkurven-Diagramme charakterisieren. Die Abb. 1.1 zeigt ein derartiges Diagramm für den elektronischen Grundzustand und einen elektronisch angeregten Zustand (vgl. Versuch „Absorption und Emission organischer Moleküle“).

Weisen z. B. zwei Monomere (Typ  $A$ ) weder im Grundzustand noch im angeregten Zustand eine ausgeprägte Wechselwirkung auf, so kann man von einem Monomeren-Paar sprechen.

$$A + h\nu = A^*$$

$$A + A + h\nu = A + A^*$$

Nähern sich die Moleküle, dann resultiert eine rücktreibende Kraft, die bei weiterer Annäherung mit einem ansteigenden Potential verbunden ist, wodurch die Moleküle auf Distanz gehalten werden. Das gilt sowohl für den Grundzustand als auch für den angeregten Zustand. Konzentrationsänderungen in der Lösung haben deshalb



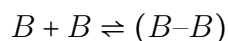
**Abbildung 1.2:** Grundzustand und angeregter Zustand des Monomerenpaares ohne bindende Wechselwirkungen. Die eingezeichneten elektronischen Übergänge entsprechen den 0-0-Übergängen bei großen intermolekularen Abständen.

wenig Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsverhalten.

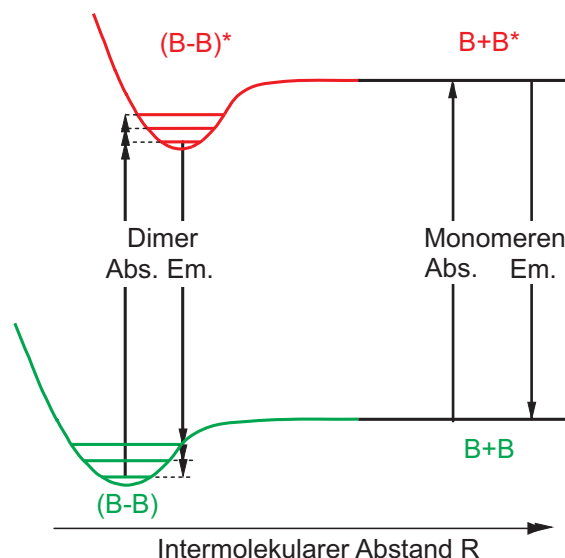
In der Abb. 1.2 sind die energetischen Lagen vom Grundzustand und vom angeregten Zustand des Monomerenpaares als Funktion des intermolekularen Abstandes  $R$  aufgetragen. Die energetischen Lagen bei großen  $A$ - $A$ -Abständen entsprechen den Energien der isolierten Monomere (Nullpunktsschwingungsenergien gemäß Abb. 1.1).

### 1.2.2 Dimere

Bei Dimeren findet sich bereits im elektronischen Grundzustand eine bindende Wechselwirkung zwischen den Monomeren  $B$



Die getrennten Monomere haben auch andere Grundzustandsenergien und auch andere Energien im angeregten Zustand als die Dimere. In Abb. 1.3 sind entsprechende Potentialverläufe als Funktion des Abstandes zwischen den Monomeren dargestellt. Wesentlich für Dimere ist, dass bereits im Grundzustand eine bindende Wechselwirkung gegeben ist. Sehr oft findet sich dann auch eine bindende Wechselwirkung für den angeregten Zustand. Diese Aussage ist allerdings nicht zwingend.

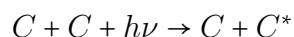


**Abbildung 1.3:** Eine bindende Wechselwirkung im Grundzustand führt zur Dimeren-Bildung. Bei großen intermolekularen Abständen (kleinen Konzentrationen) beobachtet man die Übergänge der Monomere.

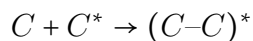
Mit wachsender Konzentration der gelösten Moleküle  $B$  wächst der Anteil der Dimere  $(B-B)$  bzw.  $(B-B)^*$ . Folglich zeigen sowohl die Emissions- als auch die Absorptionsspektren deutliche Veränderungen mit wachsender Konzentration.

### 1.2.3 Excimere

Moleküle  $C$ , die keine bindende Wechselwirkung im Grundzustand aufweisen, aber im elektronisch angeregten Zustand eine bindende Tendenz zeigen, führen zur Excimer-Bildung. Absorption aus dem Grundzustand erfolgt stets mit der Übergangsenergie, die für Monomere gefunden wird.



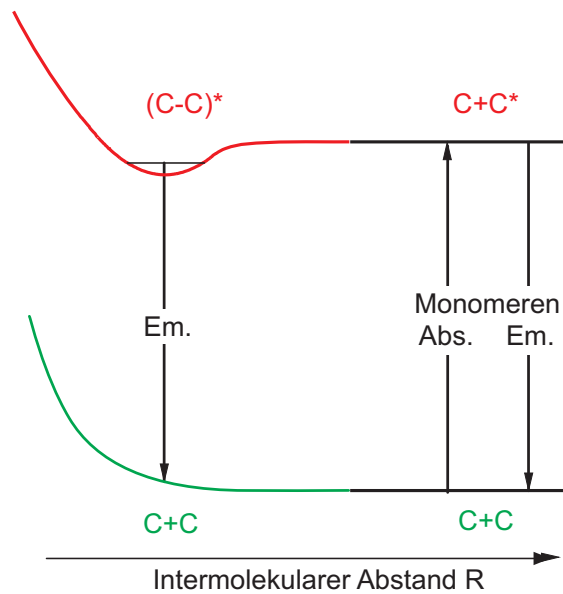
Bei genügend hoher Konzentration und genügend schneller Diffusion der Moleküle  $C$  bilden sich Excimere



Die Emission aus dem Excimer  $(C-C)^*$  unterscheidet sich deutlich von der Monomeren-Emission.

In Abb. 1.4 ist das entsprechende Potentialkurvenschema dargestellt. Bei großen intermolekularen Abständen zwischen den Monomeren  $C$  (kleine Konzentrationen) findet man im wesentlichen Absorptions- und Emissionsspektren der Monomere. Mit





**Abbildung 1.4:** Bei Excimeren findet sich eine bindende Wechselwirkung nur, falls ein Monomer-Molekül elektronisch angeregt ist. Das Excimer kann emittieren. Danach zerfällt es in zwei nicht angeregte Monomere (Grundzustandsmonomere).

abnehmenden Abständen (höherer Konzentration) können die angeregten Monomere zu nicht-angeregten Monomeren diffundieren und eine bindende Wechselwirkung erfahren. Es entsteht das Excimer.

Nach Abb.1.4 muss die Emission des Excimers  $(C-C)^*$  langwelliger liegen als die des Monomers  $C+C^*$ . Konzentrationserhöhung kann sich also nur im Emissionsspektrum bemerkbar machen. Neben der Monomeren-Emission tritt eine wachsende Excimeren-Emission auf. Die Excimeren-Emission ist im allgemeinen relativ breit, da sie auf dem ansteigenden Ast der Grundzustandspotentialkurve endet. Bei sehr hohen Konzentrationen können Spektren entstehen, die denen der reinen Kristalle von  $C$  ähnlich sind. Das Auftreten von Excimeren wurde zuerst 1955 von Th. Förster am Beispiel des Pyrens nachgewiesen [2].

### 1.3 Abschätzung der elektronischen Übergangsenergie nach dem Modell der freien Elektronen

Genauere Berechnungen der elektronischen Übergangsenergien von organischen Molekülen, z. B. Polyacenen, sind nur mit größerem Rechenaufwand möglich. Allerdings kann mit einem sehr vereinfachten Modell, der Freien-Elektronen-Methode (FEM),

eine Abschätzung der Lage der energetisch niedrigsten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergänge vorgenommen werden. Da die  $\pi$ -Elektronen entlang der Verbindungslinie der C-Atome relativ frei beweglich sind, setzt man zur Vereinfachung das Potential entlang dieser Verbindungslinie gleich Null. Dabei beschränkt man sich bei dem hier zur Diskussion stehenden Molekül Pyren nur auf die periphere Verbindungslinie, d. h. auf die das Molekül umgebende Bahn (auch „Perimeter“ genannt). Außerhalb dieser Bahn soll das Potential unendlich sein. Damit hat man das Modell eines eindimensionalen, in sich geschlossenen Kastens.

Vernachlässigt man die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen untereinander (Einelektronen-Modell) und bezeichnet die Ortskoordinate entlang der Bahn mit  $x$  (Modell eines eindimensionalen Kastens), so kann man von folgender Schrödingergleichung für das einzelne  $\pi$ -Elektron ausgehen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (1.1)$$

Eine allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung liefert folgender Ansatz:

$$\Psi(x) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mEx}\right) + B \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mEx}\right) \quad (1.2)$$

Die Koordinate  $x$  erfasst den Bereich von  $x = 0$  bis  $x = L$ , der gesamten Länge der Bahn. Da die Bahn in sich geschlossen ist, wird mit  $x = 0$  und  $x = L$  derselbe Punkt der Bahn bezeichnet. Um physikalisch sinnvolle Lösungen zu erhalten, ist zu verlangen, dass die Werte von  $\Psi(x)$  (und deren Ableitung) für  $x = 0$  und  $x = L$  gleich sind:

$$\Psi(x = 0) = \Psi(x = L) \quad (1.3)$$

Diese *Randbedingung* liefert eine Aussage über die Koeffizienten  $A$  und  $B$  und einen Ausdruck für die Energie  $E$ . Es ergeben sich diskrete Energieniveaus (Quantenzahl  $n$ ), die im wesentlichen durch die Länge  $L$  des Kastens bestimmt sind.

$$\Psi(x = 0) = A + B \quad (1.4)$$

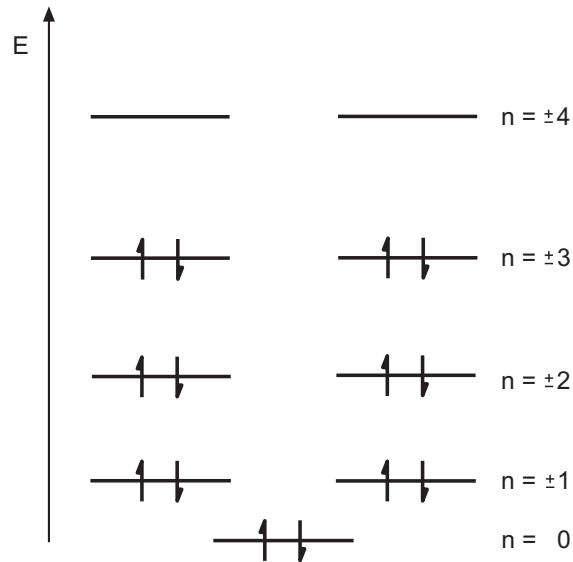
$$\Psi(x = L) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mEL}\right) + B \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mEL}\right) \quad (1.5)$$

Die Randbedingung ist — bis auf eine triviale Lösung — erfüllt, falls gilt

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mEL}\right) = 1. \quad (1.6)$$

Mit der Eulerschen Formel

$$\exp(2n\pi i) = 1 \quad \text{für } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.7)$$



**Abbildung 1.5:** Einelektronenorbital-Energien für Pyren. Die Energien sind nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

ergibt sich

$$-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mEL} = 2n\pi i \quad \text{für } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.8)$$

Damit erhalten wir die quantisierten Energien

$$E_n = \frac{2\hbar^2\pi^2}{mL^2}n^2. \quad (1.9)$$

Für das Beispiel Pyren ergibt sich damit das in Abbildung 1.5 gezeigte Energieniveauschema für die Einelektronorbitale.

# 2

## Versuchsdurchführung und Auswertung

### 2.1 Emissionsmessungen

Messen Sie die Emissionsspektren von

- Pyren-Lösungen (in Ethanol für UV-Spektroskopie) bei Raumtemperatur
  - $c = 10^{-2}$  mol/L
  - $c = 10^{-3}$  mol/L
  - $c = 10^{-4}$  mol/L
- Pyren-Lösungen (in Ethanol für UV-Spektroskopie) bei 77 K
  - $c = 10^{-2}$  mol/L
  - $c = 10^{-4}$  mol/L
- Pyren-Kristall-Pulver bei Raumtemperatur

**Hinweise:** Anregungswellenlänge: 280 nm. Die Lösungen werden in Probenröhrchen bereitgestellt.

### 2.2 Absorptionsmessungen

Messen Sie die Absorptionsspektren der gegebenen verdünnten Lösungen:

- Pyren  $c = 10^{-4}$  mol/L (in Ethanol für UV-Spektroskopie) in der 1 cm-Küvette
- Pyren  $c = 5 \times 10^{-3}$  mol/L (in Ethanol für UV-Spektroskopie) in der 1 cm-Küvette
- Pyren  $c = 10^{-3}$  mol/L (in Ethanol für UV-Spektroskopie) in der 1 mm-Küvette

## 2.3 Auswertung

### 2.3.1 Absorption

- Interpretieren Sie die Absorptionsspektren von Pyren-Monomeren. Wie viele rein elektronische Übergänge treten im Bereich von 250–350 nm auf? Geben Sie die Energien der rein elektronischen Übergänge in  $\text{cm}^{-1}$  an.
- Bestimmen Sie die Vibrationsenergien der im Absorptionsspektrum auftretenden Schwingungsprogressionen (Angabe in  $\text{cm}^{-1}$ ). Sind die Vibrationsenergien dem elektronischen Grundzustand oder dem angeregten Zustand zuzuordnen?
- Zeichnen Sie ein Potentialkurvenschema für die auftretenden Übergänge. Geben Sie eine kurze Erläuterung.

### 2.3.2 Perimetermodell

Berechnen Sie nach dem Modell „Freier Elektronen“ die ersten zwei Anregungsenergien für Pyren<sup>1</sup>. Dabei reicht es aus, einen mittleren C-C-Abstand von 139 pm anzunehmen. Beim Aufstellen des Energieschemas für die Einelektronenzustände ist zu beachten, dass alle Einelektronenniveaus außer dem für  $n = 0$  zweifach entartet sind. Jeder Zustand kann nach dem Pauliprinzip mit 2 Elektronen besetzt werden. Vergleichen Sie die aus den Absorptionmessungen bestimmten Übergangsenergien mit den berechneten Werten. Geben Sie die Werte der Energien in  $\text{cm}^{-1}$  an. Bestimmen Sie die Abweichung in Prozent.

**Hinweise:** Die Absorptionsbanden zeigen eine stark ausgeprägte Schwingungsstruktur. Als Messergebnis nehme man jeweils den Schwerpunkt dieser Struktur.

<sup>1</sup> $m_e = 9.1095 \cdot 10^{-31}$  kg,  $\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34}$  Js

### 2.3.3 Dimere/Excimere

Interpretieren Sie die Konzentrations- und Temperatur-Abhängigkeit der Pyren-Emission.

- Warum zeigen die Absorptionsspektren keine Konzentrations-Abhängigkeit?
- Bildet Pyren Dimere oder Excimere? Begründen Sie Ihre Aussage!

## 2.4 Wichtige Hinweise zur Protokollführung

Das Protokoll ist spätestens eine Woche nach dem Versuch beim Assistenten abzugeben. Es soll einen kurzen Theorieteil und eine **vollständige** Auswertung der Versuchsergebnisse enthalten. Die aufgenommenen Spektren sind als Anhang beizufügen. Außerdem müssen neben den vermessenen Substanzen die Lösungsmittel, die Temperatur, die Anregungswellenlängen, die Monochromator-Vorschub-Geschwindigkeit, die Spaltbreiten sowie sämtliche Veränderungen der Gerätefunktionen festgehalten werden. Beachten Sie bei der Angabe von Zahlenwerten, dass die Anzahl der geltenden Ziffern zur Genauigkeit der Messung passen muss. Die in der Anleitung gestellten Fragen sind möglichst knapp zu beantworten. Richtige Rechtschreibung und eine ordentliche äußere Form des Protokolls werden erwartet.

Assistenten: Tuan-Minh Do (Raum PHY 2.1.09), Magdalena Luger (Raum CH 22.2.15)  
E-Mail: Vorname.Nachname@chemie.uni-regensburg.de

# Literaturverzeichnis

- [1] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Publ. Company, Menlo Park, USA 1978, S. 137 ff.
- [2] Th. Förster, K. Kasper, *Z. Elektrochemie* 59 (1955), S. 976