

## Elektronische Anregung in mehratomigen Molekülen

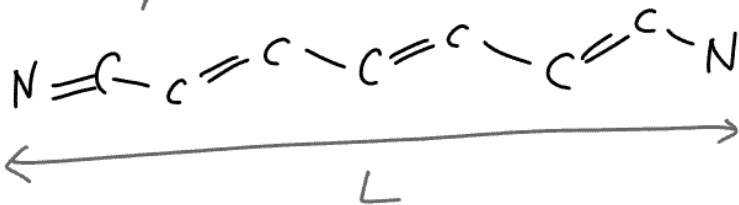
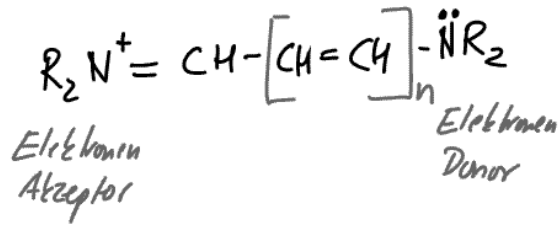
lokale nicht-bindende  $e^-$  (Chromophore)  $n \rightarrow \pi^*$   
 $C=O$

delokalisierte nicht-bindende  $e^-$  (Aromaten)  $\pi \rightarrow \pi^*$   
 $C=C$

bindende  $e^-$  (eventuell Dissoziation)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

### 1-dimensional delokalisierte $e^-$

Cyanin-Farbstoffe



$\pi$ -Elektronen delokalisiert über gesamte Länge L

## Elektronische Anregung in mehratomigen Molekülen

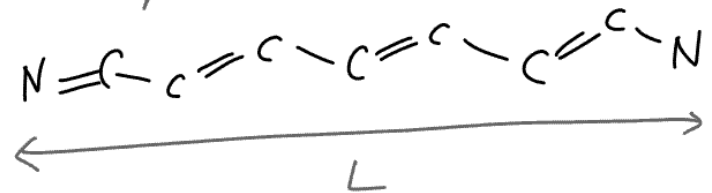
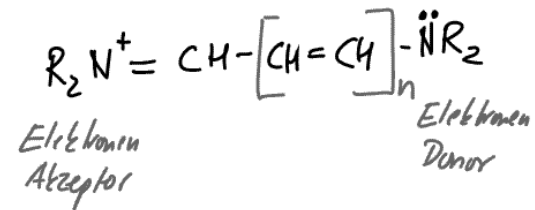
lokale nicht-bindende  $e^-$  (Chromophore)  $n \rightarrow \pi^*$   
 $C=O$

delokalisierte nicht-bindende  $e^-$  (Aromaten)  $\pi \rightarrow \pi^*$   
 $C=C$

bindende  $e^-$  (eventuell Dissoziation)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

### 1-dimensional delokalisierte $e^-$

Cyanin-Farbstoffe



$\pi$ -Elektronen delokalisiert über gesamte Länge L

1-d Kastenmodell (QM)

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2} \quad n \in \{1, 2, \dots\}$$

Pro C-Atom  $1e^-$   
 $\ddot{N}$   $2e^-$  }  $N$   $\pi$ -Elektronen  
 ( $N$  gerade)

Elektronische Anregung  $h\nu_{\text{ex}} = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

$$E_{\text{LUMO}} = \frac{h^2 n_{\text{LUMO}}^2}{8m_e L^2} \quad E_{\text{HOMO}} = \frac{h^2 n_{\text{HOMO}}^2}{8m_e L^2}$$

$$n_{\text{HOMO}} = \frac{N}{2} \quad n_{\text{LUMO}} = \frac{N}{2} + 1$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left\{ \left( \frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{N}{2} \right)^2 \right\}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu_{\text{ex}} \quad \Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N+1)$$

Bindungslänge  $d_0$

$$L = N \cdot d_0$$





$$d_0 = 140 \text{ pm}$$

$$\Delta E = \frac{h^2 (N+1)}{8m_e N^2 d_0^2}$$

$$\lambda_{\text{ex}} = \frac{c}{\nu_{\text{ex}}} = \frac{ch}{\Delta E} = \frac{c \cdot 8m_e N^2 d_0^2}{h (N+1)}$$

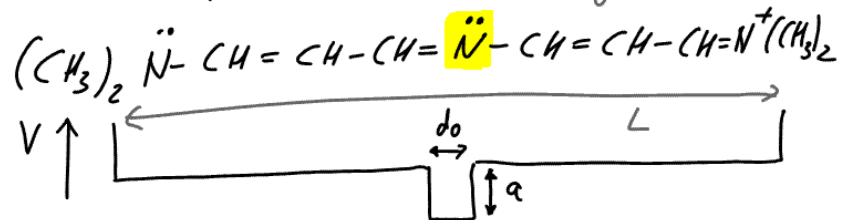
$$\approx \frac{c \cdot 8m_e d_0^2}{h} N \quad (\text{falls } N \gg 1)$$

linear mit Kettenlänge!

N	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	Farbe
6	332 (313) <b>UV</b>	—
8	459 (416) <b>V</b>	
10	587 (516) <b>g</b>	
12	716 (625) <b>o</b>	
14	844 (735) <b>r</b>	
16	973 (818) <b>ir</b>	—

Azazynine

mehr Elektronen

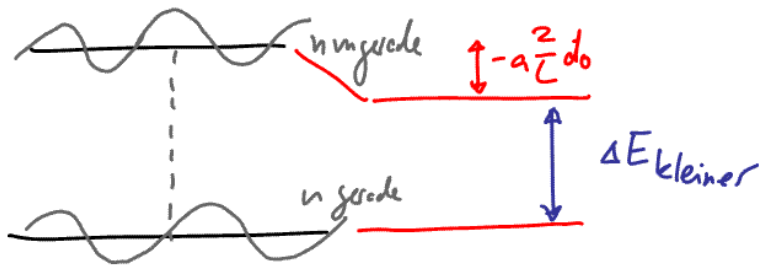
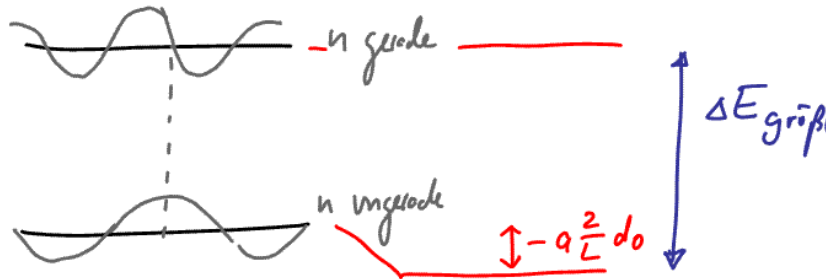


$\psi^2(N)$  gibt die Stärke der E-Absenkung

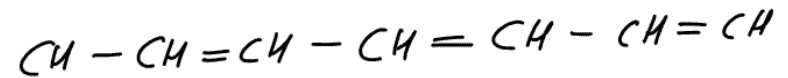
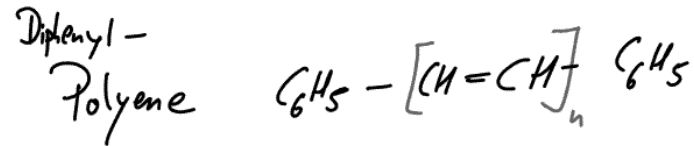
$$\bar{V} = \int_{-d/2}^{+d/2} \psi^* V(x) \cdot \psi \, dx = -a \psi^2(N) \cdot d_0$$

$$\psi^2(N) = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \approx \frac{2}{L} \quad \text{für symm. } \psi$$

$$\approx 0 \quad \text{für antisym. } \psi$$



Alternierend je nach Anzahl von  $e^-$



$$E' = E + \Delta E_{corr}$$

$$\Delta E_{corr} = -N_{II} b \psi_{II}^2 + N_I b \cdot \psi_I^2$$

$N_{II}$ : Anzahl von Doppelbindungen  $C=C$

$N_I$ : Anzahl von Einfachbindungen  $C-C$

$\psi_{II}^2$ : Aufenthaltswahrscheinlichkeit an  $C=C$

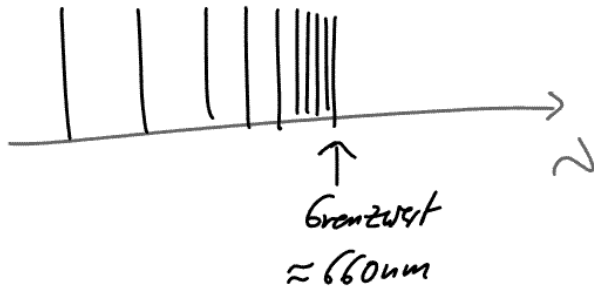
$\psi_I^2$ : " " "  $C-C$

n gerade  $\psi_{11}^2 \approx \frac{2}{L}$   $\psi_1^2 \approx 0$

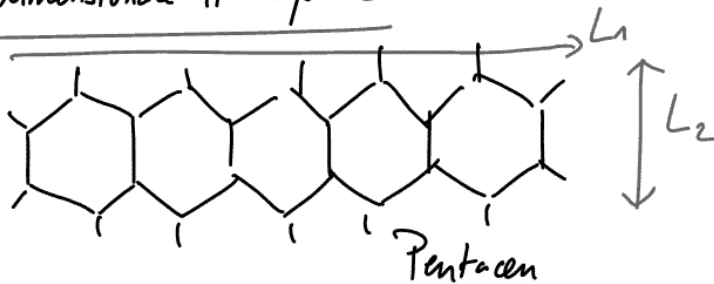
n ungerade  $\psi_{11}^2 \approx 0$   $\psi_1^2 \approx \frac{2}{L}$

$$\Rightarrow \Delta E' = \underbrace{\Delta E}_{\frac{h^2}{8m_e L^2}} + \frac{6}{5} b$$

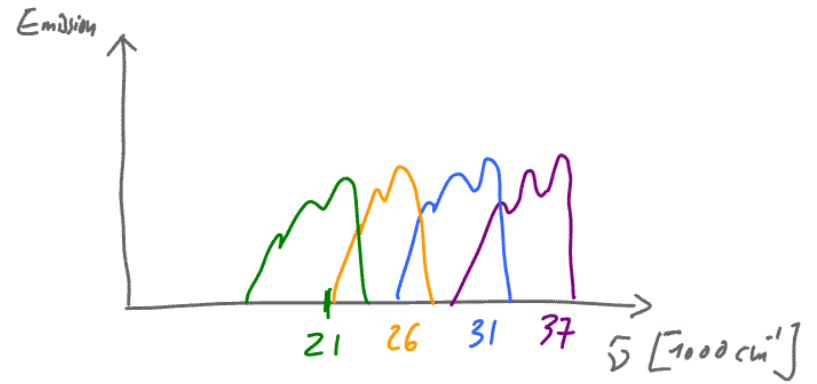
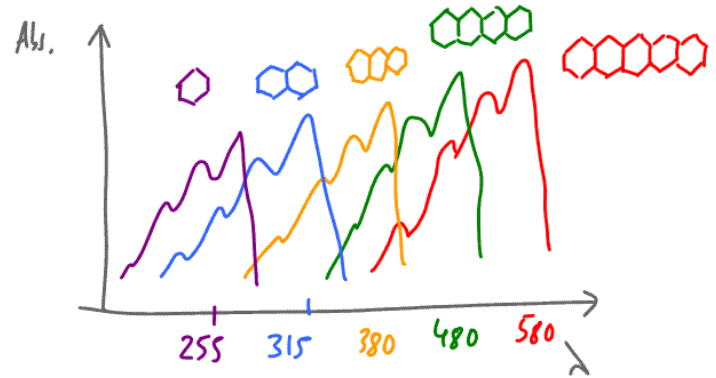
$N \rightarrow \infty \rightarrow \Delta E' \rightarrow \left(\frac{6}{5} b\right)$  Grenzwert



### 2-dimensionale $\pi$ -Systeme

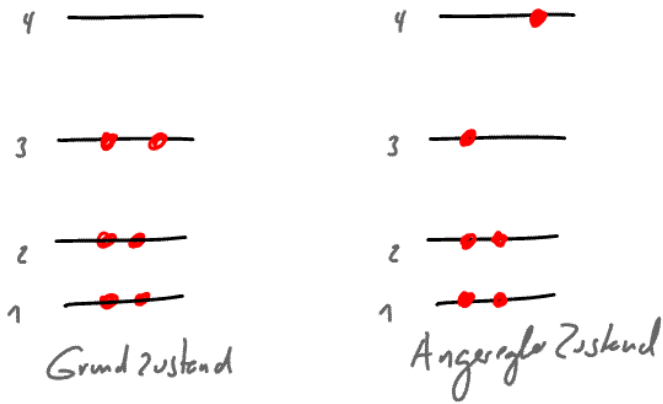
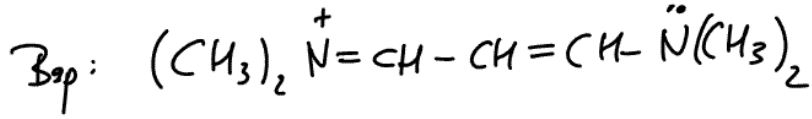


### 2-dimensionale Box (freies Elektronengas)



(oder E von MMO-Theorie)

# Singulett & Triplett Zustände



$\psi_G = \phi_3(1) \cdot \phi_3(2)$  symmetrisch  
 Spinfunktion antisymmetrisch ( $S=0$ )  
 $\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \}$

$\psi_E^S = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \phi_3(1)\phi_4(2) + \phi_3(2)\phi_4(1) ]$   
 symmetrisch  
 Spinfkt. antisymmetrisch ( $S=0$ )  
 $\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \}$

oder  
 $\psi_E^T = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \phi_3(1)\phi_4(2) - \phi_3(2)\phi_4(1) ]$   
 antisymmetrisch  
 Spinwellenf. symmetrisch  $S=1$  (Triplett)  
 $\alpha(1)\alpha(2)$   
 $\beta(1)\beta(2)$   
 $\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \}$

$E$  für Grundzustand (ohne e-e W/W)

$E_G = \frac{h^2}{8m_e L^2} (3^2 + 3^2) = 7.69 \cdot 10^{-19} \text{ J}$   
 $E^* = \frac{h^2}{8m_e L^2} (3^2 + 4^2) = 13.66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

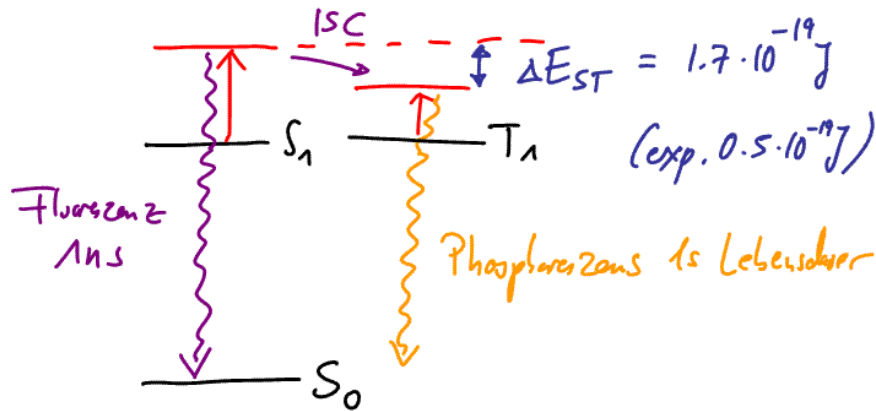
$e^- - e^-$  Coulomb-Abstößung:

$\iint \psi_G^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_G dx_1 dx_2 = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$   
 $\iint \psi_E^{S*} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_E^S dx_1 dx_2 = 4.8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$   
 $\iint \psi_E^{T*} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_E^T dx_1 dx_2 = 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

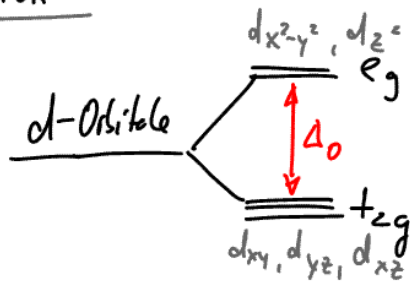
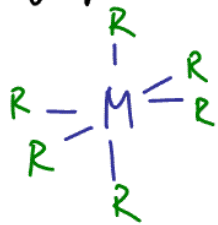
$$\phi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi x}{L}$$

$$\phi_4(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{4\pi x}{L}$$

$$r_{12} = x_1 - x_2$$



### Übergangsmetall Komplexe



Durch Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie durch Störungen wird  $d \rightarrow d$  Absorption erlaubt



Co(NO3)2, K2Cr2O7, K2CrO4, NiCl2,  
CuSO4, KMnO4

Absorption durch:

- 1)  $d \rightarrow d$  Übergänge
- 2) Ligand  $\rightarrow$  Metall CT Übergänge
- 3) Metall  $\rightarrow$  Ligand CT Übergänge
- 4) Metall  $\rightarrow$  Metall CT Übergänge