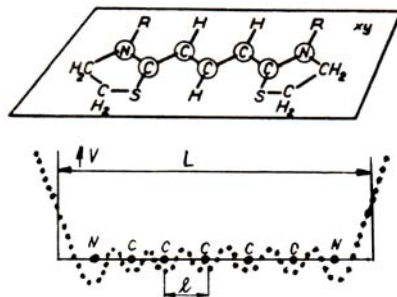


Lichtabsorption organischer Farbstoffe

Theorie

Betrachtet werden im Folgenden die charakteristisch gefärbten Kationen der symmetrischen Cyaninfarbstoffe, bei denen die Frage nach der Lage der langwelligsten Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum auf die Frage nach dem Energieunterschied zwischen Grundzustand und energieärmsten Anregungszustand des π -Elektronengases der Polymethinkette zurückgeführt werden kann. Dazu geht man davon aus, dass alle Atome in einer



Ebene liegen und durch 120° -Winkel bildende σ -Bindungen miteinander verknüpft sind. Ist j die Anzahl der Doppelbindungen der Kette und $Z=2j+1$ die Anzahl der Atome, so bleiben, wenn jedes Atom drei Elektronen zur σ -Bindung benötigt, $N=Z+1$ Elektronen übrig, die ein Elektronengas ober- und unterhalb der Kettenebene bilden. Die tatsächliche Bindungslänge liegt mit $1,39 \cdot 10^{-10}$ m zwischen der einer Einzel- und der einer Doppelbindung. Die potentielle Energie eines π -Elektrons, das sich entlang der Kette bewegt, nimmt alternierend ab und zu, je nachdem, ob es sich auf einen positiven Kern zu oder von ihm fort bewegt; zu beiden Seiten der Kette steigt die potentielle Energie

sehr stark an. Um diesen Sachverhalt näherungsweise zu beschreiben, benützt man das Modell des Elektrons im Kasten, d.h. das Problem wird auf eine Dimension eingeschränkt. Die Kastenlänge L ergibt sich mit der Bindungslänge l zu $L=(Z+1) \cdot l$. Die Schrödingergleichung des Elektrons im Kasten ist exakt lösbar, wenn die potentielle Energie im Innern des Kastens als gleichbleibend endlich und außerhalb des Kastens als unendlich groß angesehen wird:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V(x)) = 0 \Rightarrow \psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi \cdot x \cdot n}{L}\right).$$

Die Energieeigenwerte ergeben sich zu:

$$E_n = \frac{h^2 \cdot n^2}{8m_e L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Im Grundzustand sind die $N/2$ stabilsten Quantenzustände der Energie gemäß dem Pauli-Prinzip mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Die Energie eines Elektrons im HOMO ist gegeben zu

$$E_{N/2} = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2.$$

Das Erscheinen der langwelligsten Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum entspricht einem Übergang des Moleküls vom Grundzustand in den energieärmsten Anregungszustand. Dieser Übergang kommt dadurch zustande, dass eines der beiden Elektronen, die sich im höchsten besetzten Quantenzustand befinden, in den nächsthöchsten unbesetzten Quantenzustand springt. Die Energie des Elektrons im neuen Quantenzustand ist

$$E_{(N/2)+1} = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2.$$

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Quantenzuständen ergibt sich zu

$$\Delta E_1 = E_{(N/2)+1} - E_{(N/2)} = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N + 1) = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda_1}.$$

Somit ist die Absorptionsfrequenz λ_1 gegeben zu

$$\lambda_1 = \frac{hc}{\Delta E_1} = \frac{8m_e c}{h} \frac{L^2}{N + 1} = \frac{8m_e c}{h} \frac{l^2 \cdot N^2}{N + 1}.$$

Neben der Bindungslänge l und der Elektronenanzahl N enthält die Gleichung keine charakteristischen Größen des Moleküls, d.h. ist N bekannt, so kann l berechnet werden und umgekehrt.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Bindungslänge l bei symmetrischen Cyanninfarbstoffen unterschiedlicher Kettenlänge zur Beurteilung der Anwendbarkeit des Modells vom Elektron im Kasten. Dazu wurde mittel UV/VIS-Spektroskopie die langwelligste Absorptionsbande für vier verschiedene j bestimmt. Nach obiger Beziehung ergeben sich folgende Werte:

i	λ_1/m	l/m	$\Delta l/l_{lit.}$
2	$424,87 \cdot 10^{-9}$	$1,583 \cdot 10^{-10}$	13,67 %
3	$557,97 \cdot 10^{-9}$	$1,543 \cdot 10^{-10}$	10,98 %
4	$649,47 \cdot 10^{-9}$	$1,472 \cdot 10^{-10}$	5,90 %
5	$758,44 \cdot 10^{-9}$	$1,441 \cdot 10^{-10}$	3,67 %

Je länger die Kette ist, desto geringer sind die Abweichungen der berechneten Werte vom Literaturwert, d.h. das Modell ist für große Kettenlängen besser geeignet. Dies lässt sich mit den anfangs gemachten Näherungen erklären: Bei einem kurzen Kasten ist der Anteil des großen Anstiegs der potentiellen Energie an den Kastenrändern größer als bei einem langen Kasten. Wird die potentielle Energie innerhalb des Kastens als gleichbleibend angenommen, so ist diese Abweichungen vom tatsächlichen Verhalten für einen längeren Kasten nicht so gravierend wie für einen kürzeren Kasten, für den vielleicht eine andere ψ -Funktion eine bessere Näherung darstellen würde.