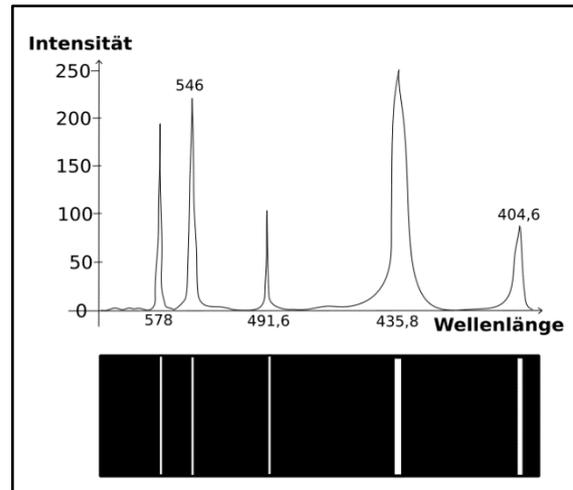


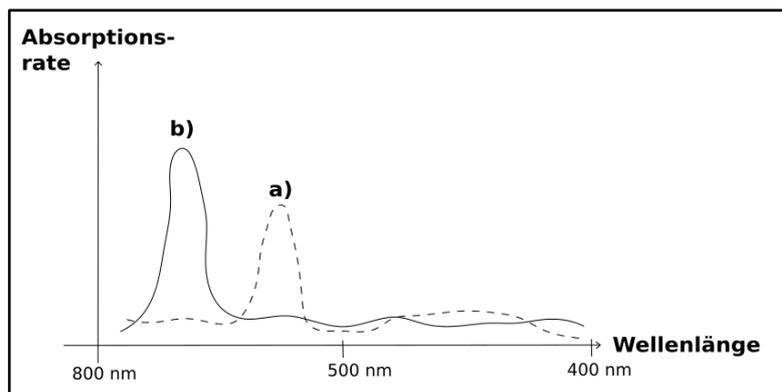
## Aufgabenblatt – Farbstoffmoleküle – Lösung

In der Spektroskopie werden grundsätzlich zwei Arten von Spektren unterschieden:

Emissionsspektren, wie sie beispielsweise bei leuchtenden Gasen auftreten. Hierbei entstehen Spektrallinien durch die Emission von Licht, die auf diskrete Energiezustände in den Atomen zurückzuführen sind.



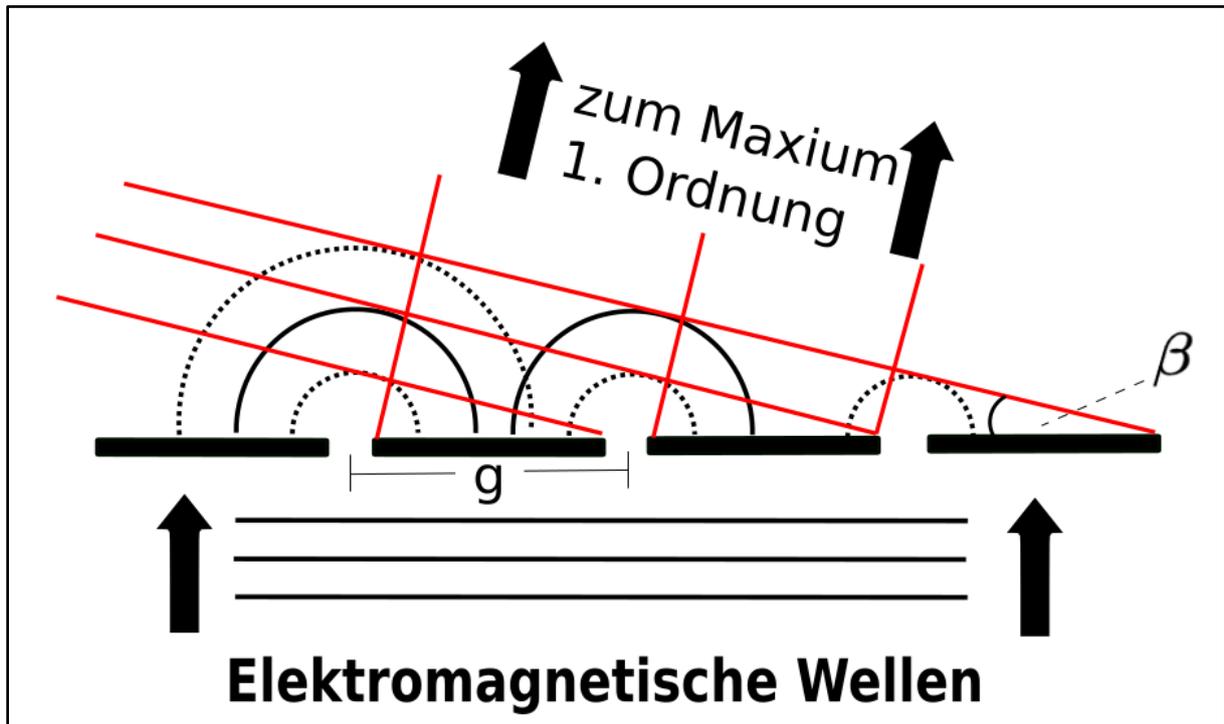
Absorptionsspektren, wie sie etwa beim Durchleuchten von Farbstofflösungen mit weißem Licht beobachtet werden können. In den Farbstoffmolekülen führen die zahlreichen



Molekülschwingungen zu einer Verbreiterung der Energieniveaus, wodurch statt scharfer Linien breite Absorptionslücken im Spektrum sichtbar werden.

Die Untersuchung solcher Spektren kann auf zwei Arten erfolgen: Entweder durch direkte Beobachtung mittels eines Spektroskops mit Wellenlängenskala oder durch photometrische Messungen der Emissions- oder Absorptionsintensität.

Für die Erzeugung von Spektren werden häufig Beugungsgitter mit hoher Strichdichte und entsprechend kleiner Gitterkonstante  $g$  eingesetzt.



a) Erklären Sie anhand der vorherigen Abbildung die Entstehung eines Beugungsmaximums unter Anwendung des Huygens'schen Prinzips.

Gemäß dem Huygensschen Prinzip kann jeder Punkt einer Wellenfront als Ausgangspunkt für Elementarwellen angesehen werden. An den Gitteröffnungen tritt dies auf. Die Elementarwellen überlagern sich durch Interferenz. Wenn kein Gangunterschied zwischen benachbarten Elementarwellen besteht, entsteht die Wellenfront der Welle, die geradeaus läuft (Maximum der 0. Ordnung). Liegt der Gangunterschied zwischen benachbarten Elementarwellen genau bei  $1 \cdot \lambda$ , so bilden diese die Wellenfronten, die in Richtung des Maximums der 1. Ordnung verlaufen.

**b)** Erklären Sie, warum weißes Licht beim Durchgang durch ein Gitter in ein Farbspektrum zerlegt wird. Dabei wird typischerweise ein Wellenlängenbereich von etwa 400 – 750 nm betrachtet.

Weißes Licht besteht aus einem Spektrum verschiedener Wellenlängen. Die neuen Wellenfronten der 1. Ordnung, die aus den zugehörigen Elementarwellen entstehen, verlaufen daher unter unterschiedlichen Beugungswinkeln  $\beta$ .

**c)** Erklären Sie, an welcher Position sich das Maximum der 0. Ordnung im gezeigten Spektrum (erste Abbildung auf der ersten Seite) befinden würde.

Da der Beugungswinkel mit zunehmender Wellenlänge größer wird, liegt das Maximum der 0. Ordnung rechts von der kurzwelligen violetten Linie (404,6 nm).

Bei der Nutzung von Beugungsgittern ist zu berücksichtigen, dass ab der 2. Beugungsordnung eine Überlagerung der dargestellten Spektren erfolgt.

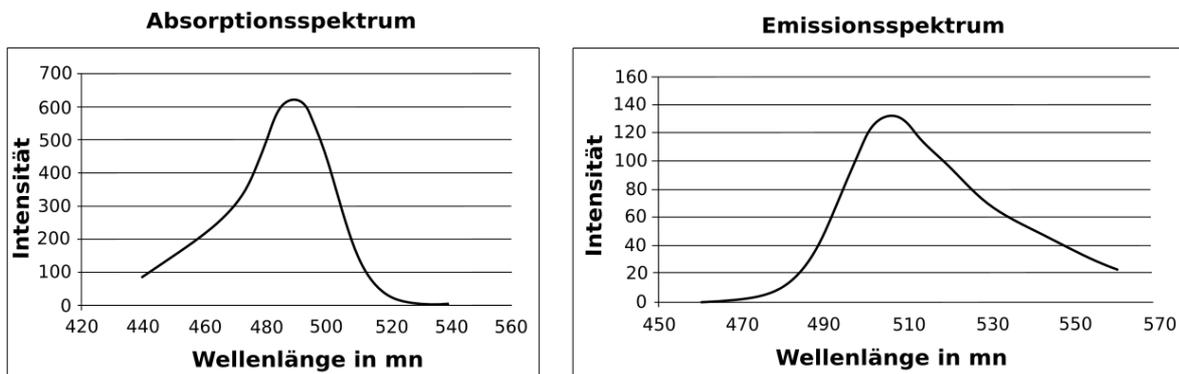
**d)** Beschreiben Sie allgemein die Bedingungen, unter denen eine solche Überlappung auftreten kann.

Eine solche Überlappung entsteht, wenn der Beugungswinkel einer Wellenlänge  $\lambda_n$  in der n. Ordnung mit dem Beugungswinkel einer Wellenlänge  $\lambda_{n+1}$  in der (n + 1). Ordnung übereinstimmt.

**e)** Erklären Sie, warum bei weißem Licht (d. h. im Wellenlängenbereich von 400 – 750 nm) keine Überlappung zwischen der 1. und 2. Beugungsordnung auftreten kann.

Es muss die Bedingung  $1 \cdot \lambda_1 = 2 \cdot \lambda_2$  erfüllt sein, wobei  $\lambda_1$  höchstens 750 nm und  $\lambda_2$  mindestens 400 nm betragen kann. Da diese Gleichung unter diesen Voraussetzungen nicht lösbar ist, bleiben die Spektren voneinander getrennt.

Bei den meisten Farbstoffen geben angeregte Moleküle ihre Energie hauptsächlich über Molekülschwingungen in Form von Wärme ab. Bei bestimmten Farbstoffen, wie beispielsweise Fluorescein, wird jedoch nur ein Teil der aufgenommenen Energie auf diese Weise abgegeben. Der verbleibende Energiebetrag wird durch die Emission von Fluoreszenzlicht freigesetzt, wenn die Moleküle in den Grundzustand zurückkehren. Mithilfe geeigneter Spektrometer lässt sich sowohl das absorbierte Licht als auch das emittierte Fluoreszenzlicht analysieren. Die entsprechenden Messergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.



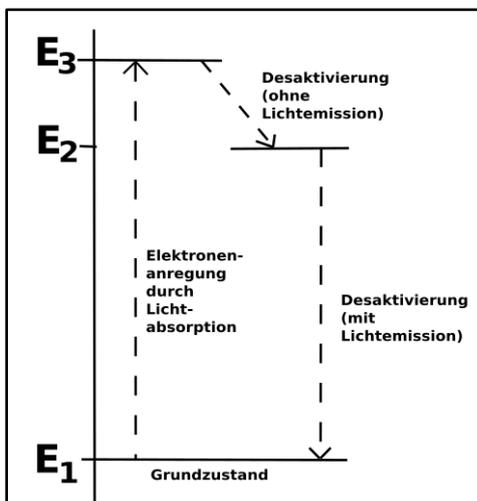
f) Ermitteln Sie die Positionen der Maxima im Kurvenverlauf und berechnen Sie die entsprechenden Quantenenergien.

Die Maxima befinden sich bei einer Absorptionswellenlänge von  $\lambda_{\text{abs}} = 490 \text{ nm}$  und einer Emissionswellenlänge von  $\lambda_{\text{emit}} = 505 \text{ nm}$ . Mit der Formel

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

ergeben sich die Energiewerte  $E_{\text{abs}} = 2,53 \text{ eV}$  und  $E_{\text{emit}} = 2,46 \text{ eV}$ .

g) Skizzieren Sie die energetischen Prozesse im Fluoresceinmolekül in einem schematischen Energiestufendiagramm mit entsprechenden Beschriftungen. Die Verbreiterung der Energieniveaus durch Schwingungszustände kann dabei vernachlässigt werden.

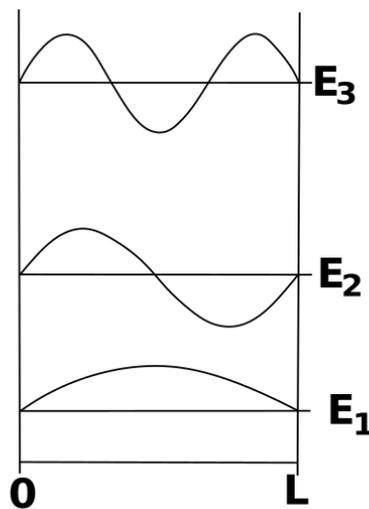


Gemäß de Broglie lässt sich jedes Elektron auch als Materiewelle mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v}$$

beschreiben. In einfachen Farbstoffmolekülen können die Energiezustände der Elektronen daher näherungsweise als stehende Wellen (repräsentiert durch Sinusfunktionen) in einem linearen Potentialtopf der Länge  $L$  dargestellt werden.

**h)** Zeichnen Sie die Graphen der Wellenfunktionen, die den drei niedrigsten Energiezuständen  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  entsprechen, unter der Annahme stehender Wellen in einem Potentialtopf.



**i)** Geben Sie an, welche Bedingung die Wellenlänge  $\lambda$  erfüllen muss, damit in einem Potentialtopf der Länge  $L$  stehende Wellen entstehen.

Die Länge des Topfes muss ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge sein, ausgedrückt durch die Beziehung:

$$L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$$

j) Leiten Sie die Beziehung

$$E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2}$$

für Elektronen in einem Potentialtopf her.

Aus der Gleichung

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v}$$

folgt

$$v^2 = \left( \frac{h}{m_e \cdot \lambda} \right)^2$$

Setzt man dies in die kinetische Energie

$$E = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2$$

ein, ergibt sich

$$E = \frac{h^2}{2 \cdot m_e \cdot \lambda^2}$$

Verwendet man zusätzlich

$$\lambda = \frac{2 \cdot L}{n}$$

erhält man die gesuchte Formel für den n-ten Energiezustand:

$$E_n = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2}$$

Es soll geprüft werden, ob dieses Modell auf den Farbstoff Benzaurin, der mit Fluorescein verwandt ist, anwendbar ist. Die Länge  $L$  des Potentialtopfes wird durch 9 Kohlenstoffatome und 2 Sauerstoffatome bestimmt. Der Beitrag eines Kohlenstoffatoms zur Länge des Potentialtopfes beträgt  $a_C = 0,123 \text{ nm}$ , während ein Sauerstoffatom jeweils  $a_O = 0,185 \text{ nm}$  zur Gesamtlänge beiträgt. Der Potentialtopf enthält  $z = 12$  Elektronen, wobei gemäß dem Pauli-Prinzip jeweils 2 Elektronen denselben Energiezustand besetzen können.

**k)** Berechnen Sie die Länge  $L$  des Potentialtopfes. Bestimmen Sie außerdem die Hauptquantenzahlen  $n$  des höchsten besetzten Energiezustands ( $E_n$ ) und des niedrigsten unbesetzten Energiezustands ( $E_{n+1}$ ).

Die Länge  $L$  des Potentialtopfes ergibt sich aus

$$L = 9 \cdot a_C + 2 \cdot a_O = 1,477 \text{ nm}$$

Da jeder Energiezustand von jeweils 2 der insgesamt  $z = 12$

relevanten Elektronen besetzt wird, ist  $E_6$  der höchste besetzte und  $E_7$  der niedrigste unbesetzte Energiezustand.

l) Weisen Sie nach, dass die Energiedifferenz zwischen den in 6 a) bestimmten Zuständen mithilfe der Beziehung

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot (z + 1)$$

berechnet werden kann.

Bei  $z$  Elektronen erfolgt die Elektronenanregung zwischen den Energiezuständen, die mit  $z/2$  und  $z/2 + 1$  gekennzeichnet sind. Die Energiedifferenz ergibt sich somit zu

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

Durch Anwendung der binomischen Formel ergibt sich schließlich

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} \cdot (z + 1)$$

m) Prüfen Sie, ob das Potentialtopfmodell auf Benzaurin angewendet werden kann, dessen Absorptionsspektrum dem in der zweiten Abbildung auf der ersten Seite dargestellten ähnelt.

Berechnung der Energiedifferenz:

$$\Delta E = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2 \cdot (12 + 1)}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,477 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} = 3,59 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Daraus ergibt sich die absorbierte Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{3,59 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 553 \text{ nm}$$

Dies entspricht der Position der beobachtbaren Absorptionsbande im Beispielspektrum.