

Besprechung am 27.01.2017

Übungsblatt 11

1) Variationsprinzip

Die Ionisierungsenergien von Xe 5p- und F 2p-Elektronen betragen 12.1 eV und 17.4 eV. Welche Energien und Zusammensetzungen haben die bindenden und antibindenden Orbitale von XeF? Verwenden sie für das Resonanzintegral -1.5 eV und nehmen Sie an, dass die Atomorbitale nicht überlappen.

2) Hückelmethode: Allyl

- Verwenden Sie die Hückelnäherung, um die Gesamtenergien der π -Orbitale des Allyl-Radikals, -Kations und -Anions zu berechnen. Stellen Sie dazu eine geeignete Säkulardeterminante auf und lösen Sie die resultierende Gleichung. Zur Berechnung der Gesamtenergie werden die einzelnen Energien der π -Orbital-Elektronen aufsummiert.
- Berechnen Sie die Energie des HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs für das Kation mit $\beta = -2.4$ eV und geben Sie diese in Nanometer an.

3) Molekülorbitale von O₂ und Termsymbole

Betrachten Sie das O₂ Molekül, bei dem das erste σ -Molekülorbital energetisch unterhalb des ersten π -Molekülorbitals liegt.

- Wie lautet die Elektronenkonfiguration von Triplett-Sauerstoff?
- Zeichnen Sie das Molekülorbitalschema von Triplett-Sauerstoff, welches durch eine Kombination der Grundzustände der O-Atome gebildet werden kann. Benennen Sie die Molekülorbitale und füllen Sie diese mit Elektronen unter Beachtung von Pauli und Hund auf. Welches Orbital ist das HOMO/LUMO? Geben Sie das Termsymbol für den Grundzustand von O₂ an und spezifizieren Sie die Parität und (+/-)-Symmetrie.

Besprechung am 27.01.2017

4) Elektronischer Anregung und Symmetrie

Das Übergangsdipolmoment bei elektronischen Übergängen besitzt meistens eine Vorzugsrichtung in eine der drei Raumrichtungen. Wird ein fixiertes Molekül mit polarisiertem Licht angeregt, so erfolgt nur dann eine Anregung, wenn die Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes mit der Vorzugsrichtung des Übergangsdipolmomentes übereinstimmt und die totalsymmetrische Darstellung/Basis (A_1) vom Integral

$$\langle \psi_i | (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) | \psi_f \rangle = \int \psi_i^* \cdot (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \cdot \psi_f d\tau \neq 0$$

aufgespannt wird oder diese in der reduzierten Darstellung des Integrals enthalten ist.

Verwenden Sie gruppentheoretische Argumente, um Vorhersagen über dipolerlaubte Übergänge in Molekülen zu machen.

- Der Grundzustand eines Moleküls mit C_{2v} -Symmetrie ist B_1 . Durch linear polarisiertes Licht entlang der y -Achse kann es angeregt werden. Welche Symmetrie besitzt der angeregte Zustand? Welche Symmetrie müssten angeregte Zustände des Moleküls besitzen, wenn die Polarisationsrichtung um 90° gedreht wird?
- Welche Polarisationsrichtung besitzt elektromagnetische Strahlung, die den $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergang in Ethen anregt? Die y -Achse entspreche der C-C-Achse.