

Übung 11

1 – Hückelnäherung

- Beschreiben Sie die σ - und π -Bindung des Ethylens mittels hybridisierter Atomorbitale anhand einer Skizze.
- Bestimmen Sie mittels LCAO-Verfahren das MO-Schema für das π -System des Ethylens.
- Bestimmen Sie die energetische Lage des π - und π^* -Orbitals mit Hilfe der Hückelnäherung.
- Bestimmen Sie mit Hilfe der Hückelnäherung die Anzahl und die energetische Reihenfolge der Molekülorbitale des π -Systems für das Cyclopropenylradikal und fertigen Sie ein MO-Schema an! Wie ändert sich die Stabilität des Systems durch die Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons

2 – Anregungsfrequenzen

Folgendes sind typische Anregungsfrequenzen und Bandbreiten für spektroskopische Experimente:

$$\nu_1 = 0.5 \text{ PHz}, \Delta\nu_1 = 8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 = 50 \text{ THz}, \Delta\nu_2 = 8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 2 \text{ THz}, \Delta\nu_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \nu_4 = 60 \text{ MHz}, \Delta\nu_4 = 1.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1}$$

- Ordnen Sie den obigen Anregungsfrequenzen und Bandbreiten die jeweiligen Spektroskopiemethoden zu.
- Berechnen Sie die relative Lebensdauer der angeregten Zustände.
- Gehen Sie jeweils von 2 Energieniveaus aus (Grundzustand, erster angeregter Zustand). Berechnen und vergleichen Sie die entsprechenden Besetzungszahlverhältnisse dieser vier Systeme bei Raumtemperatur!

3 – Franck–Condon-Prinzip

Die Intensität der Banden in Absorptions- bzw. Emissionsspektren wird zum Teil vom Überlapp der vibratorischen Wellenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustands bestimmt und kann durch das Übergangsdipolmoment

$$\langle \mu \rangle = \langle \Psi' | \hat{\mu} | \Psi'' \rangle$$

ausgedrückt werden. Dabei sind Ψ' und Ψ'' die Gesamtwellenfunktionen des angeregten und des Grundzustands und $\hat{\mu}$ der Dipolmomentoperator.

- Erläutern Sie das Franck–Condon-Prinzip basierend auf der Born–Oppenheimer-Näherung.
- Zerlegen Sie die Gesamtwellenfunktionen in Wellenfunktionen für die Kerne und die Elektronen und leiten Sie einen Ausdruck für den Franck–Condon Faktor her.
- Die folgende Abbildung zeigt zwei vibronische Übergänge. Welcher dieser beiden Übergänge hat den größeren Franck-Condon Faktor? Erklären Sie.

