

9.1) Wo liegen die Grenzen des HOMO-LUMO-Konzepts?

- 1-e⁻-Näherung \Rightarrow Elektronenkorrelation & Mehrkonfigurationscharakter vernachlässigt
- falsche Energien/Rangfolgen bei stark gekoppelten Zuständen, Ladungstransfer-/Rydberg-Übergängen

9.2) Was bestimmt die Stärke von elektronischen Übergängen?

- Übergangsdipolmoment (Überlapp Wellenfunktionen, Auswahlregeln)
- Abhängig von Symmetrie, Orbitalcharakter & Kopplung mit Schwingungen

9.3) Rekapitulieren Sie die Nomenklatur der Elektronenkonfigurationen von Atomen und Molekülen.

- Atome $^{2S+1}L_J$ (Spin-Multiplizität, Bahndrehimpuls, Gesamtspinimpuls)
- Moleküle $^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{\pm}$ (Spin, Projektion Bahndrehimpuls, Inversionsymmetrie, Spiegelung)

9.4) Benennen sie die elektronischen Zustände des H₂ Moleküls im Grundzustand und in Zuständen mit einem angeregten Elektron und geben die Besetzung der MO an. Begründen Sie zudem die energetische Abfolge der Zustände.

Grundzustand: $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow (\sigma_g)^2 \Rightarrow$ beide e⁻ im bind. Orbital, Spins gepaart $\rightarrow S=0$, maximale Bindung \rightarrow niedrigste Energie

Singulett-Zustand: $^1\Sigma_g^+ \rightarrow (\sigma_g)^1(\sigma_u)^1 \Rightarrow$ e⁻-Spins antiparallel, Übergang vom Grundzustand dipolerlaubt, $\stackrel{e}{\approx} B^1\Sigma^+$

Triplet-Zustand: $^3\Sigma^+ \rightarrow (\sigma_g)^1(\sigma_u)^1 \Rightarrow$ e⁻-Spins parallel, Spinverbot für Grundzustand, energetisch tiefer als Singulettzustand, $\stackrel{e}{\approx} B^3\Sigma^+$

Aufgabe 36: Harmonischer Oszillator

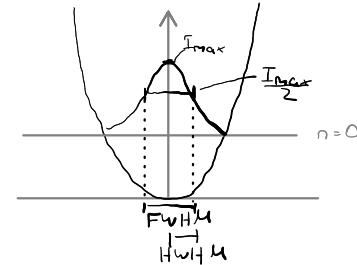
Die Kraftkonstante k der Bindung im Molekül CO beträgt 1860 N/m. Berechnen Sie die Wellenzahl des Übergangs in cm⁻¹ im Rahmen der harmonischen Näherung. Skizzieren Sie Rotationsstruktur des Übergangs. Zeichnen Sie maßstäblich die Wahrscheinlichkeitsdichten für die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage (Betragssquadrat der Wellenfunktion) für den Grundzustand. Lesen Sie aus dem Diagramm die typische Auslenkung (Halbwertsbreite) ab.

$$k(CO) = 1860 \frac{N}{m} = 1860 \frac{kg}{s^2}$$

$$\mu(CO) = \frac{m_o + m_c}{m_o + m_c} = \frac{2,6566962 \cdot 10^{-26} kg + 1,9944733 \cdot 10^{-26} kg}{2,6566962 \cdot 10^{-26} kg + 1,9944733 \cdot 10^{-26} kg} = 1,139 \cdot 10^{-26} kg$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi \tilde{\nu} c \quad \omega = \sqrt{\frac{1860 \frac{kg}{s^2}}{1,139 \cdot 10^{-26} kg}} = 4,041 \cdot 10^{14} s^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{4,041 \cdot 10^{14} s^{-1}}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}} = 214363,763 m^{-1} \approx 2143,6 cm^{-1}$$



Aufgabe 37: Morse-Potential II

Das Morse-Potential

$$V_m(x) = h \cdot c \cdot D_e [1 - e^{-a(x-x_0)}]^2$$

ist als einfache Darstellung der wahren Potentialkurve von Molekülen von großer Bedeutung. Für RbH wurde experimentell $\tilde{\nu} = 936,8 \text{ cm}^{-1}$ und $x_e \tilde{\nu} = 14,15 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Zeichnen Sie die Potentialkurve um den Gleichgewichtsabstand $x_0 = 236,7 \text{ pm}$ von 50 pm bis 800 pm. Untersuchen Sie dann, wie die Rotation eines Moleküls seine Bindung schwächt, indem Sie die kinetische Energie der Rotation berücksichtigen und

$$V^* = V + hcB(J+1)$$

mit

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu x^2}$$

auftragen. Zeichnen Sie diese Kurven für $J = 40, 80$ und 100 in dasselbe Diagramm ein, und beobachten Sie, wie die Dissoziationsenergie durch die Rotation beeinflusst wird (Verwenden Sie $B = 3,020 \text{ cm}^{-1}$ am Gleichgewichtsabstand, das macht die Rechnung wesentlich einfacher).

$$x_e = \frac{\hbar \omega_e}{8\pi D_e} \Leftrightarrow D_e = \frac{\hbar \omega_e}{8\pi x_e} = \frac{\hbar 2\pi c \tilde{\nu}}{8\pi x_e} \quad x_e \tilde{\nu} = 14,15 \text{ cm}^{-1} \rightarrow x_e = \frac{14,15 \text{ cm}^{-1}}{\tilde{\nu}}$$

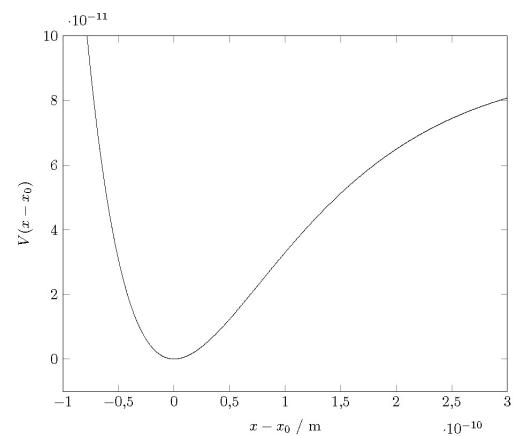
$$D_e = \frac{\hbar 2\pi c \tilde{\nu}^2}{8\pi \cdot 14,15 \text{ cm}^{-1}} = \frac{\hbar c (93680 \text{ cm}^{-1})^2}{4 \cdot 14,15 \text{ cm}^{-1}} = 3,0821 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

$$\mu(RbH) = \frac{m_{Rb} \cdot m_H}{m_{Rb} + m_H} = \left(\frac{85,47 \cdot 1}{85,47 + 1} \right) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,6408 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\omega_e = 2\pi c \tilde{\nu} = 2\pi c \cdot 93680 \text{ cm}^{-1} = 1,7658 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$a = \omega_e \sqrt{\frac{\mu(RbH)}{2D_e}} = 1,7658 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \sqrt{\frac{1,6408 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{2 \cdot 3,0821 \cdot 10^{-15} \text{ J}}} = 9,11 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$$

$$V_m(x) = \hbar c D_e [1 - e^{-a(x-x_0)}]^2$$



Aufgabe 38: Lichtdruck (Wiederholung)

Ein Glühwürmchen mit der Masse 5,0 g emittiert mit einer Leistung von 0,1 W rotes Licht mit einer Wellenlänge von 650 nm in eine Richtung.

a) Auf welche Geschwindigkeit hat es nach 10 Jahren beschleunigt, wenn es frei im Raum schwebt (und diese Tortur überlebt)?

$$v = \frac{P}{m} = \frac{h V_{\text{ph}}}{m \lambda} = \frac{h E_{\text{ges}}}{m \lambda E_{\text{ph}}} = \frac{E_{\text{ges}} c}{m c} = \frac{P +}{m c}$$

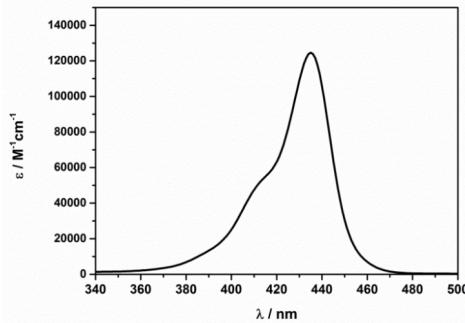
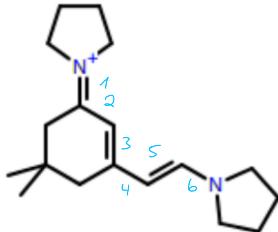
$$v = \frac{0,1 \text{ W} \cdot 10^{\text{a}}}{5 \text{ g} \cdot c} = \frac{0,1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^3} \cdot 3,154 \cdot 10^8 \text{ s}}{0,005 \text{ kg} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 21 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

b) Nehmen Sie an das Glühwürmchen verwandle sich in eine Feuerfliege, die in 1-s-Intervallen leuchtet, während sie mit einer Geschwindigkeit von 0,1 m/s fliegt. Welche zusätzliche Geschwindigkeit verleiht ihr das 1 s lang dauernde Leuchten? Vernachlässigen Sie jegliche Reibungseffekte mit der Luft.

$$v = \frac{0,1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^3} \cdot 1 \text{ s}}{0,005 \text{ kg} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 6,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Aufgabe 39: Das Molekül als Kasten

Die linke Abbildung zeigt ein Cyanin. Schätzen Sie basierend auf typischen Bindungs-längen die Konjugationslänge dieses Cyanins ab. Berechnen Sie dann basierend auf dem Teilchen im Kasten Modell den HOMO-LUMO-Abstand des Moleküls und dessen lang-welligste Absorption. Vergleichen Sie dies mit dem experimentellen Absorptionsspektrum (rechts).



$$L(C=C) = 144 \text{ pm} \rightarrow L_{\text{ges}} = 147 \text{ pm} + 130 \text{ pm} + 4 \cdot 144 \text{ pm} = 853 \text{ pm}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e a^2} \left[\left(\frac{n}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{n}{2} \right)^2 \right] \quad n = 8$$

$$= \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (8,53 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \cdot \left[\left(\frac{8}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{8}{2} \right)^2 \right] = 7,45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Vgl. Spektrum $\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{7,45 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 267 \text{ nm} \quad \text{Berechnung & Experiment stimmen nicht überein}$$

Aufgabe 40 Innere Konversion

Eine wässrige Lösung eines Fluoreszenzfarbstoffes ($T = 20^\circ\text{C}$) absorbiert im Durchschnitt 10^8 Photonen pro Molekül bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm. Fluoreszenz erfolgt bei 525 nm mit einer Quanteneffizienz von $\phi_F = 0.9$. Welche Konzentration muss die Lösung haben, um sich dabei um 1°C zu erwärmen (adiabatischer Aufbau)? Wie stark tragen die einzelnen Prozesse zur Erwärmung bei?

$$T = 293,15 \text{ K} \quad \lambda_{\text{an}} = 490 \text{ nm} = 490 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad \lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm} = 525 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\phi_F = 0,9 \quad N = 10^8 \frac{\text{Photon}}{\text{Mol}}$$

$$\Delta E = E_{\text{an}} - \phi_F E_F = \frac{hc}{\lambda_{\text{an}}} - \phi_F \frac{hc}{\lambda} = hc \left(\frac{1}{\lambda_{\text{an}}} - \frac{\phi_F}{\lambda} \right) = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \left(\frac{1}{490 \cdot 10^{-9} \text{ m}} - \frac{0,9}{525 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \right) = 6,49 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E \cdot N = 6,49 \cdot 10^{-20} \text{ J} \cdot 10^8 \frac{1}{\text{Molekül}} = 6,49 \cdot 10^{-12} \frac{\text{J}}{\text{Molekül}}$$

$$\Delta E_i = \Delta T \cdot c_p \cdot g = Q = 1 \text{ K} \cdot 4184 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{K}} \cdot 0,938 \frac{\text{K}}{\text{J}} = 4175,63 \frac{\text{J}}{\text{L}}$$

$$c = \frac{N}{N_A} = \frac{\Delta E_i}{\Delta E} = \frac{\Delta E_i}{N_A \Delta E} = \frac{4175,63 \frac{\text{J}}{\text{L}}}{6,49 \cdot 10^{-12} \frac{\text{J}}{\text{Molekül}} \cdot 6,022 \cdot 10^{-23} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,068 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$