Abgabe am 26.01.2018 in der jeweiligen Übungsgruppe

Besprechung am 02.02.2018, 11-12/12-13 h

Übungsblatt 11

Aufgabe 1 (konjugierte π-Systeme):

Betrachten Sie das elektronische Absorptionsspektrum der konjugierten π-Systeme 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien und 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen.

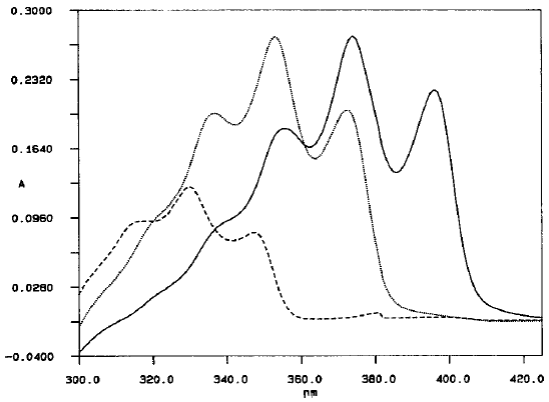

Figure 1. Absorption spectra of the diphenyl compounds in cyclohexane: --- 1,4-diphenyl-1,3-butadiene; ··· 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene; — 1,8-diphenyl-1,3,5,7-octatetraene.

a) Berechnen Sie über das elektronische Absorptionsspektrum und das Modell des Teilchen im Kasten die experimentelle Kettenlänge a_{exp}.
b) Berechnen Sie für jedes Molekül die theoretische Kettenlänge a_{theo}. Nehmen Sie hierfür eine C-C-Bindungslänge von 0,139 nm für konjugierte π-Systeme an. Wie erklären Sie Unterschiede zwischen a_{exp} und a_{theo}?

Aufgabe 2 (Hückel-Methode):

a) 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. Die Säkulardeterminante hat in Kompaktschreibweise die Form:

$$det|\boldsymbol{H} - \varepsilon \boldsymbol{S}| = 0$$

Die diagonalen Matrixelemente H_{ii} stellen das Coulomb-Integral α dar. Die Laufvariable i kennzeichnet die verschiedenen Kohlenstoffatome im konjugierten π-System. Die Matrixelemente auf der Nebendiagonalen (H_{ij}) beinhalten das Resonanz-Integral β, wobei das Resonanz-Integral von nicht benachbarten Kohlenstoffatomen null ist. Es gilt weiterhin S_{ii} = 1 und S_{ij} = Überlapp-Integral S = 0 (im Rahmen der Hückel-Methode). Zur Berechnung der Gesamtenergie werden die einzelnen Energien der π-Orbital-Elektronen aufsummiert.
b) Berechnen Sie die Energie des HOMO-LUMO Übergangs für das Allyl-Kation mit β = -2,4 eV.

Abgabe am 26.01.2018 in der jeweiligen Übungsgruppe

Besprechung am 02.02.2018, 11-12/12-13 h

Aufgabe 3 (Variationsprinzip):

Anwendung des Variationsprinzips (siehe Vorlesungsskript) liefert für homoatomare zweiamtomige Moleküle Orbitalenergien von:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Für ein heteroatomares zweiatomiges Molekül kann gezeigt werden, dass sich die Orbitalenergien unter Vernachlässigung des Überlapp-Integrals (S = 0) ergeben zu:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B)\sqrt{1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}\right)^2}$$

Die Ionisierungsenergien von Xe 5p- und O 2p-Elektronen betragen 12,1 und 13,6 eV. Welche Energien und Zusammensetzungen haben die bindenden und antibindenden Molekülorbitale von XeO? Verwenden Sie ein Resonanz-Integral von -1,2 eV.