

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I

1. Betrachten Sie das Allylkation.

- Stellen Sie die Hamiltonmatrix für das π -Elektronensystem in Hückel-Näherung auf. Diskutieren Sie die Näherungen, die diese Beschreibung beinhaltet.
- Bestimmen Sie die Energieeigenwerte der Hamiltonmatrix.
- Bestimmen Sie die Bindungsenergie in diesem System. Diese ist definiert als die Differenz der Grundzustandsenergie ohne Wechselwirkung ($\beta = 0$) und der Grundzustandsenergie mit Wechselwirkung.
- Vergleichen Sie die in Aufgabenteil (b) berechnete Bindungsenergie mit der entsprechenden Bindungsenergie für das 2-Zentren-Problem. (Hinweis: Die Energieeigenwerte für das 2-Zentren-Problem können aus der Vorlesung übernommen werden.)
- Diskutieren Sie, wie der M-Effekt des $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Substituenten am Carbeniumion in diesem Modell beschrieben wird.
- Vergleichen Sie mit der Bindungssituation in den 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen im Diboran B_2H_6 .

2. Betrachten Sie das 1,3-Butadien in der Hückel-Näherung.

- Stellen Sie unter der Annahme identischer C-C Bindungen die Hückelmatrix für das konjugierte π -Elektronensystem auf.
- Zeigen Sie, dass die Wellenfunktionen

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\sqrt{5}+1}{2} \\ \frac{\sqrt{5}+1}{2} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{5 - \sqrt{5}}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\sqrt{5}-1}{2} \\ -\frac{\sqrt{5}-1}{2} \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{5 - \sqrt{5}}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\sqrt{5}-1}{2} \\ -\frac{\sqrt{5}-1}{2} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\sqrt{5}+1}{2} \\ \frac{\sqrt{5}+1}{2} \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Lösungen der Schrödingergleichung sind. Bestimmen Sie die zugehörigen Orbitalenergien.

- Vergleichen Sie die Grundzustandsenergien für den Fall eines konjugierten π -Elektronensystems und den Fall zweier isolierter Doppelbindungen.

Hausaufgabe:

3. Wir betrachten den Hamiltonoperator aus Aufgabe 1.
 - (a) Bestimmen Sie die Molekülorbitale (Eigenfunktionen des Hamiltonoperators). Ermitteln Sie hierzu für jedes Molekülorbital die Entwicklungskoeffizienten bezüglich der Basis der Atomorbitale.
 - (b) Bestimmen Sie für jedes Molekülorbital die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem der Atomorbitale vorzufinden.
 - (c) Diskutieren Sie anhand der Ergebnisse aus b) die Ladungsverteilung im Allyl-Kation und -Anion sowie im Allyl-Radikal.