

## Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I: Teil 2, Chemische Bindung (Modul A8)

### Blatt 6

#### Aufgabe 12: *Hückelmatrix.*

Stellen Sie die Hückelmatrizen für folgende Moleküle auf:

- (a) Cyclopropenylanion
- (b) Trimethylenmethyldiradikal (  $[\text{C}(\text{CH}_2)_3]^{2\cdot}$  )
- (c) Triäfulven ( 3-Methylen cyclopropen:  $\text{CH}_2=\text{C} < (\text{C}_2\text{H}_2)$  )
- (d) Toluol
- (e) Naphtalin
- (f) Acetylen

#### Aufgabe 13: *Allylsystem.*

Gegeben sei das Allylsystem.

- (a) Stellen Sie die Hückelmatrix auf.
- (b) Berechnen Sie die Eigenwerte und normierten Eigenvektoren.
- (c) Berechnen Sie für das Allylanion  $\pi$ -Ladungsverteilung und Bindungsordnungen.
- (d) Berechnen Sie jeweils für das Allylradikal, das -anion und das -kation die Resonanzenergie.
- (e) Berechnen Sie die Resonanzenergie im Cyclopropenylsystem ebenfalls für Kation, Radikal und Anion.
- (f) Diskutieren Sie die Stabilität von linearem gegenüber gleichseitig-dreieckigem  $\text{H}_3^+$  und  $\text{H}_3$  mit Hilfe der Ergebnisse aus (d) und (e).

- (g) Berechnen Sie die Eigenvektoren für das Allylsystem auch mit der analytischen Formel

$$C_{\mu j} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin\left(\frac{j\mu\pi}{N+1}\right) \quad ; \quad j, \mu = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

**Aufgabe 14:** *Lineare Polyene*  $C_N H_{N+2}$ .

Gegeben sei die Serie Ethylen (N=2), Butadien (N=4), Hexatrien (N=6) und Octatetraen (N=8).

- (a) Verwenden Sie die analytische Formel

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \quad ; \quad j = 1, \dots, N \quad (2)$$

um für alle Spezies sämtliche Eigenenergien zu berechnen.

- (b) Zeichnen Sie die jeweiligen Energieniveaudiagramme und deuten Sie die Elektronenbesetzung an.
- (c) Berechnen Sie für alle Spezies die Resonanzenergie pro Elektron und die HOMO-LUMO Energielücke, jeweils in Einheiten von  $\beta$ .