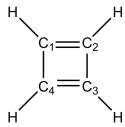
Lösungen des Übungsblattes 12 zur Vorlesung Theoretische Chemie I
WS 2018/19 – Übungsblatt 12

1. **Das Hückelmodell**

$$H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle = \begin{cases} \alpha & i = j \\ \beta & |i\rangle \text{ und } |j\rangle \text{ im Polyen benachbart} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$S_{ij} = \langle i|j\rangle = \delta_{ij}$$

(**Referenz: Abschnitt 8.8, „Conjugated π-systems and the Hückel approximation", Kapitel 8, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman**)



a) Cyclobutadien besteht aus vier p_z-Atomorbitalen der vier Kohlenstoffatome. Die Gesamtwellenfunktion sei als dargestellt

$$|\Psi\rangle = c_1\,|p_1\rangle + c_2\,|p_2\rangle + c_3\,|p_3\rangle + c_4\,|p_4\rangle \tag{1}$$

Setze Gl.(1) in die Schrödingergleichung ein:

$$\hat{H}\,|\Psi\rangle = E\,|\Psi\rangle$$

$$\implies \hat{H}\left(c_1\,|p_1\rangle + c_2\,|p_2\rangle + c_3\,|p_3\rangle + c_4\,|p_4\rangle\right) = E\left(c_1\,|p_1\rangle + c_2\,|p_2\rangle + c_3\,|p_3\rangle + c_4\,|p_4\rangle\right) \tag{2}$$

Zur Lösung wird jeweils mit $|p_1\rangle$, $|p_2\rangle$, $|p_3\rangle$ und $|p_4\rangle$ von links multipliziert:

$$\langle p_1|\hat{H}c_1|p_1\rangle + \langle p_1|\hat{H}c_2|p_2\rangle + \langle p_1|\hat{H}c_3|p_3\rangle + \langle p_1|\hat{H}c_4|p_4\rangle = \langle p_1|c_1E|p_1\rangle + \langle p_1|c_2E|p_2\rangle + \langle p_1|c_3E|p_3\rangle + \langle p_1|c_4E|p_4\rangle$$

$$\begin{aligned} &c_1 \underbrace{\langle p_1|\hat{H}|p_1\rangle}_{=\alpha} + c_2 \underbrace{\langle p_1|\hat{H}|p_2\rangle}_{=\beta} + c_3 \underbrace{\langle p_1|\hat{H}|p_3\rangle}_{=0} + c_4 \underbrace{\langle p_1|\hat{H}|p_4\rangle}_{=\beta} = \\ &\qquad c_1E \underbrace{\langle p_1|p_1\rangle}_{=1} + c_2E \underbrace{\langle p_1|p_2\rangle}_{=\delta_{12}=0} + c_3E \underbrace{\langle p_1|p_3\rangle}_{=\delta_{13}=0} + c_4E \underbrace{\langle p_1|p_4\rangle}_{=\delta_{14}=0} \end{aligned} \tag{3}$$

Ähnlich

$$\begin{aligned} &c_1 \underbrace{\langle p_2|\hat{H}|p_1\rangle}_{=\beta} + c_2 \underbrace{\langle p_2|\hat{H}|p_2\rangle}_{=\alpha} + c_3 \underbrace{\langle p_2|\hat{H}|p_3\rangle}_{=\beta} + c_4 \underbrace{\langle p_2|\hat{H}|p_4\rangle}_{=0} = \\ &\qquad c_1E \underbrace{\langle p_2|p_1\rangle}_{=\delta_{21}=0} + c_2E \underbrace{\langle p_2|p_2\rangle}_{=1} + c_3E \underbrace{\langle p_2|p_3\rangle}_{=\delta_{23}=0} + c_4E \underbrace{\langle p_2|p_4\rangle}_{=\delta_{24}=0} \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} &c_1 \underbrace{\langle p_3|\hat{H}|p_1\rangle}_{=0} + c_2 \underbrace{\langle p_3|\hat{H}|p_2\rangle}_{=\beta} + c_3 \underbrace{\langle p_3|\hat{H}|p_3\rangle}_{=\alpha} + c_4 \underbrace{\langle p_3|\hat{H}|p_4\rangle}_{=\beta} = \\ &\qquad c_1E \underbrace{\langle p_3|p_1\rangle}_{=\delta_{31}=0} + c_2E \underbrace{\langle p_3|p_2\rangle}_{=\delta_{32}=0} + c_3E \underbrace{\langle p_3|p_3\rangle}_{=1} + c_4E \underbrace{\langle p_3|p_4\rangle}_{=\delta_{34}=0} \end{aligned} \tag{5}$$

$$c_1 \underbrace{\langle p_4|\hat{H}|p_1\rangle}_{=\beta} + c_2 \underbrace{\langle p_4|\hat{H}|p_2\rangle}_{=0} + c_3 \underbrace{\langle p_4|\hat{H}|p_3\rangle}_{=\beta} + c_4 \underbrace{\langle p_4|\hat{H}|p_4\rangle}_{=\alpha} = c_1 E \underbrace{\langle p_4|p_1\rangle}_{=\delta_{41}=0} + c_2 E \underbrace{\langle p_4|p_2\rangle}_{=\delta_{42}=0} + c_3 E \underbrace{\langle p_4|p_3\rangle}_{=\delta_{43}=0} + c_4 E \underbrace{\langle p_4|p_4\rangle}_{=1} \tag{6}$$

Gln. (3)-(6) lassen sich übersichtlich umordnen:

$$c_1\alpha + c_2\beta + c_4\beta = c_1 E \tag{7}$$

$$c_1\beta + c_2\alpha + c_3\beta = c_2 E \tag{8}$$

$$c_2\beta + c_3\alpha + c_4\beta = c_3 E \tag{9}$$

$$c_1\beta + c_3\beta + c_4\alpha = c_4 E \tag{10}$$

Somit lässt sich die Matrixgleichung ausstellen:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \tag{11}$$

Oder kompakter:

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \tag{12}$$

b) Die Säkulardeterminante lautet $|\mathbf{H} - E\mathbf{1}| = 0$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{13}$$

Dividieren der gesamten Determinante durch β^4 und ersetzen $\frac{\alpha - E}{\beta}$ als x:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{14}$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \tag{15}$$

$$x \left\{ x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \right\} - \left\{ 1 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 0 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \right\} + 0 - \left\{ 1 \begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 0 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \right\} = 0 \tag{16}$$

$$x \left[x \left(x^2 - 1 \right) - 1 \left(x - 0 \right) + 0 \right] - \left[x^2 - 1 - 1 \left(0 - 1 \right) + 0 \right] - \left[1 - 0 - x \left(0 - x \right) + 1 \left(0 - 1 \right) \right] = 0 \tag{17}$$

$$x \left(x^3 - x - x \right) - \left(x^2 - 1 + 1 \right) - \left(1 + x^2 - 1 \right) = 0 \tag{18}$$

$$x^4 - 4x^2 = 0 \tag{19}$$

$$x^2\left(x^2 - 4\right) = 0 \tag{20}$$

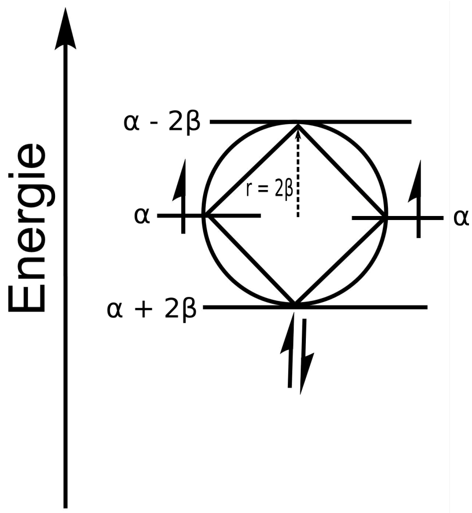
$$x^2 = 0 \implies x_{2,3} = 0 \quad \text{und} \quad x^2 - 4 = 0 \implies x_{1,4} = \mp 2 \tag{21}$$

$$x_{2,3} = \frac{\alpha - E_{2,3}}{\beta} \implies 0 = \frac{\alpha - E_{2,3}}{\beta} \implies E_{2,3} = \alpha \tag{22}$$

$$x_{1,4} = \frac{\alpha - E_{1,4}}{\beta} \implies \mp 2 = \frac{\alpha - E_{1,4}}{\beta} \implies E_{1,4} = \alpha \pm 2\beta \tag{23}$$

$\therefore$ die Eigenenergien sind $E_{2,3} = \alpha$ und $E_{1,4} = \alpha \pm 2\beta$.

c) Eigenenergien in Form eines Frost-Musulin-Kreis



d) Die Energieniveau E_1 ist doppelt besetzt, während E_2 und E_3 einzeln besetzt im Cyclobutadien sind. Cyclobutadien ist nicht aromatisch. Cyclobutadienkation ($C_4H_4^{2+}$) ist aromatisch.

e) Delokalisierung energie

$$\Delta E_\pi = E_\pi - E_\pi^{\text{lok}} \tag{24}$$

wobei $E_\pi^{\text{lok}} = n_{\text{elektron}}(\alpha + \beta)$ die Energie eines Referenzsystems mit lokalisierten Doppelbindungen ist. Im Cyclobutadien, $E_\pi = 2E_1 + E_2 + E_3$

$$\therefore \Delta E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha - 4(\alpha + \beta) = 0 \tag{25}$$

f) Zum Eigenwert $E_2 = E_3 = \alpha$:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} \implies \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = 0 \tag{26}$$

$\therefore\ \psi_2(p) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-p_1 + p_3)$ und $\psi_3(p) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-p_2 + p_4)$ sind die Eigenfunktionen. Und die Eigenvektoren lauten:

$$V_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad V_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{27}$$

Zum Eigenwert $E_1 = \alpha + 2\beta$:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = (\alpha{+}2\beta) \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} \implies \beta \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = 0 \tag{28}$$

Die Eigenvektoren lautet:

$$V_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{29}$$

Die Eigenfunktion $\psi_1(p) = \frac{1}{2}(p_1 + p_2 + p_3 + p_4)$.
Zum Eigenwert $E_4 = \alpha - 2\beta$:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = (\alpha{-}2\beta) \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} \implies \beta \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = 0 \tag{30}$$

Die Eigenvektoren lautet:

$$V_4 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{31}$$

Die Eigenfunktion $\psi_4(p) = \frac{1}{2}\left(-p_1 + p_2 - p_3 + p_4\right)$.

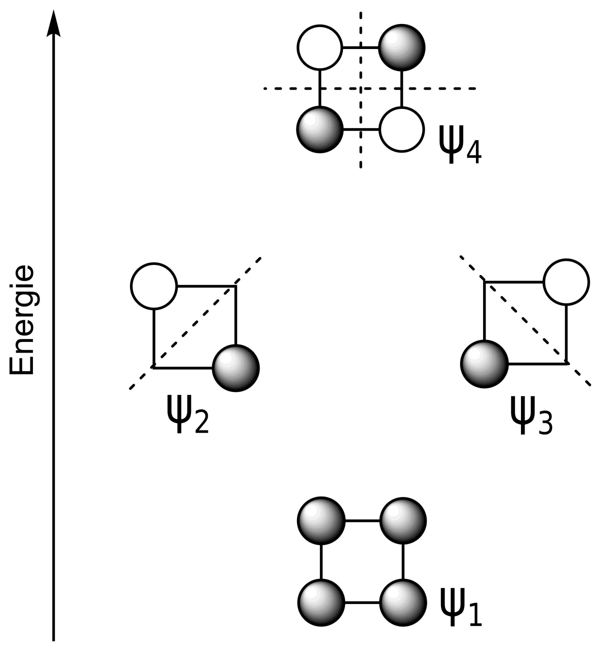


Abbildung 1: Die Eigenfunktionen in der Basis der p_z-Atomorbitale.