

PC III

15.07.

Wdh. 1. & 2. Klausur

Hückeltheorie

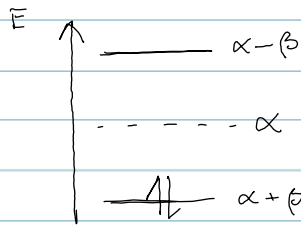
Sekular determinante Ethylen

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

⇓

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

$$E_{1,2} = \alpha \pm \beta$$



$$E_{\text{Ethylen}} = 2\alpha + 2\beta$$

Cyclobutadien |||

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

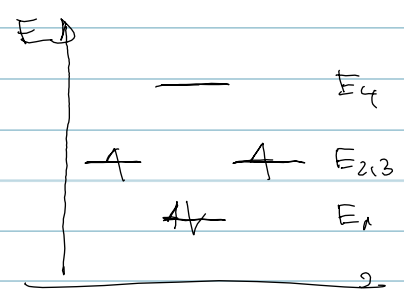
Sei  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

$$\beta^4 \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

dann  $\beta^4$  auf die andere Seite bringen

$$\begin{aligned}
 & x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + 0 - 1 \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \\
 &= x(x^3 - x - x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) \\
 &= x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2 \\
 &= x^4 - 4x^2 \\
 &= x^2(x^2 - 4) = 0 \quad \hookrightarrow \quad x = 0, \pm 2
 \end{aligned}$$

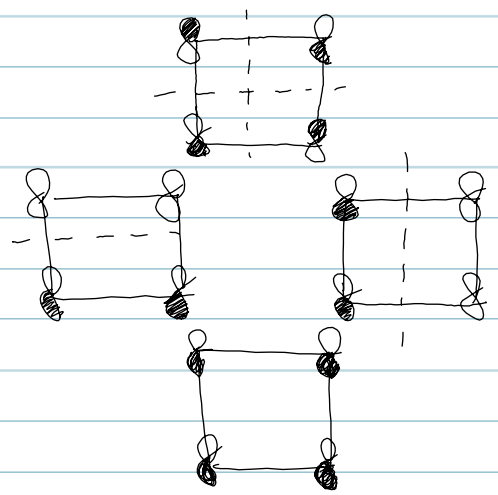
$$\begin{aligned}
 x &= \frac{x-E}{\beta} \rightarrow x\beta = \alpha - E \\
 E &= \alpha - x\beta \quad \hookrightarrow \quad \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2\beta \\ E_{2,3} &= \alpha \\ E_4 &= \alpha - 2\beta \end{aligned}
 \end{aligned}$$



Vgl.:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cyclobutadien}} &= 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta \\
 2 E_{\text{Ethenen}} &= 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta
 \end{aligned}$$

$$\hookrightarrow E_{\text{delok}} = 0$$



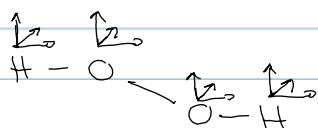
Näherung!  
 bei genauere Betrachtung  
 4 energetisch unterschiedliche  
 Zustände

## Symmetrie von Schwingungen

Bsp. 1:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $E, C_2 \rightarrow C_2$   $3N-6 = 6$  Schwingungen

Klausur:  
Punktzgr. bestimmen,  
Charaktertafel  
interpretieren

$C_2$	$E$	$C_2$	$h=2$
A	1	1	$z, R_z$
B	1	-1	$x, y, R_x, R_y$
$\Gamma^{3N}$	12	0	



Anzahl, wie oft die Operation vorkommt

$$a \Gamma^A = \frac{1}{2} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot 1 \cdot 0] = 6$$

$$b \Gamma^B = \frac{1}{2} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 1 \cdot (-1) \cdot 0] = 6$$

$$\Gamma^{3N} = 6\Gamma^A \oplus 6\Gamma^B$$

$$\Gamma^{\text{trans}} = \Gamma^A \oplus 2\Gamma^B$$

$$\Gamma^{\text{rot}} = \Gamma^A \oplus 2\Gamma^B$$

$$\Gamma^{\text{vib}} = 4\Gamma^A \oplus 2\Gamma^B$$

IR-Aktivität?

$$\text{Int} \sim |\mathbf{R}|^2$$

$$\mathbf{R} = \int \psi^* \hat{\mu} \psi d\tau \neq 0$$

1-dim:  $R_z = -e \int \psi^* z \psi d\tau \neq 0$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$   
 $A_1 \quad A_1 \quad A_1$

$$R_x = -e \int \psi^* x \psi d\tau \neq 0$$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$   
 $B \quad B \quad A_1$

$\hat{\mu}$  Änderung  
des  
Dipolmoments  
während des  
Übergangs

$\hat{\mu}$  Ladung  $\times$  Abstand bzw. Ladung  $\times$  Bewegung (1-dim)

Bsp. 2:  $\text{NH}_3$

	E	$2C_3$	$3C_2$	$h=6$
$A_1$	1	1	1	z
$A_2$	1	1	-1	$\bar{z}$
$E$	2	-1	0	$x, y$ $R_x, R_y$
$\Gamma_{3N}$	12	0	2	

2-fach entartet

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2\Gamma^{A_1} \oplus 2\Gamma^E$$

$$a\Gamma^{A_1} = \frac{1}{6} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2]$$

$\frac{1}{h} \rightarrow$

3 wird nicht angegeben, kann aber aus h (Ordnung) erhalten werden  
 $1 \times E, 2 \times E_2 \hat{=} 3 \text{ SG}$   
 $6 - 3 = 3$  übrig

- Unterschied UV/VIS - / Photoelektronenspektrometer
- NMR
- Statistik: Zustandsummen, Zustandsfunktionen, Zustandsgleichung  
 $T$ -Abhängigkeit, Voraussetzungen für Anwendung des Statistiken,  
 molare Standardenthalpie, GGW-Konstante (2-3-atomig!)