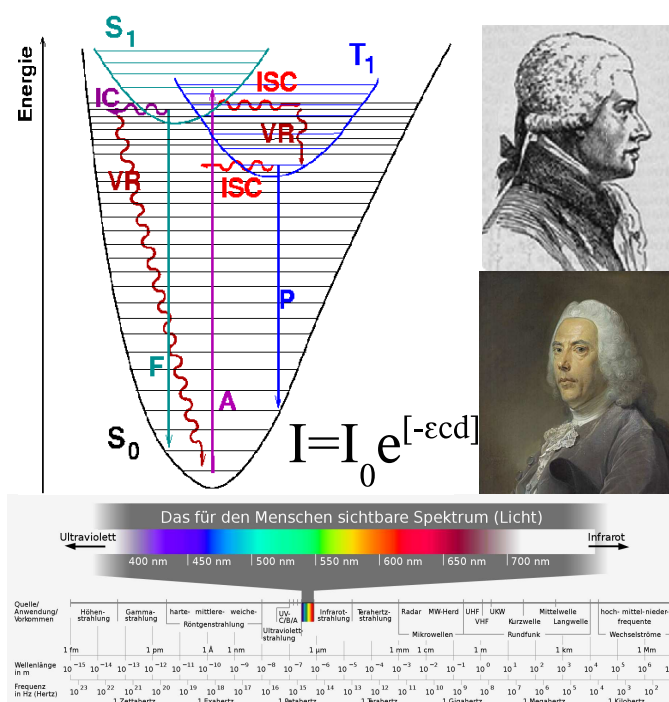


## Themenblock - Jenseits von Hartree Fock

### 8. Übungsblatt

Bisher wurden immer die Energie und Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes berechnet. Bei vielen Fragestellungen in der Chemie und Physik sind aber auch elektronisch angeregte Zustände entscheidend (z.B UV/VIS-Spektren, photochemische Reaktionen, etc.).



Zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände bietet MOLPRO mehrere Methoden an.

### CI

Diese Methode wurde bereits im Übungsblatt 7 vorgestellt. Bei diesem Mehrdeterminanten Ansatz werden wie schon erwähnt, weitere Slaterdeterminanten durch das Ersetzen von besetzten durch virtuelle MOs erzeugt. Man spricht von der "Anregung" eines Elektrons in ein MO mit höherer Energie. Daher lassen sich mit dieser Methode auch angeregte Zustände berechnen.

### CASSCF

Eine weitere Möglichkeit die Anzahl der Anregungen einzuschränken, ist die sogenannte "Complete Active Space" (CAS) Methode. Hierbei legt man einen aktiven Raum aus besetzten und unbesetzten MOs fest (z.B das HOMO und LUMO) und betrachtet dann Slaterdeterminanten, die sich aus allen möglichen Anregungen innerhalb des aktiven Raums ergeben. Bei der CASSCF Methode werden nicht nur die Linearkoeffizienten der einzelnen Slaterdeterminanten optimiert, sondern gleichzeitig auch die Koeffizienten der Basisfunktionen, aus denen die MOs gebildet werden. Es wird also eine CAS-CI Rechnung in Kombination mit einer SCF-Rechnung durchgeführt, wie in Übungsblatt sieben schon beschrieben.

Die Berechnung angeregter Zustände ist anspruchsvoll und mit einer quantitativen Genauigkeit kaum als “black box” Verfahren durchzuführen. Die CIS Methode ist einfach anzuwenden und relativ “billig”. Sie kann also auch für größere Moleküle benutzt werden, liefert aber bestenfalls qualitative Ergebnisse. Bei CASSCF ist die Wahl des aktiven Raums der entscheidende Schritt. Dazu braucht man in der Regel sehr viel Zeit und/oder Erfahrung.

## Übung

Experimentell haben die niedrigsten angeregten Zustände des Ethens folgende Anregungsenergien:

Zustand	$T_1$	$T_2$	$S_1$	$S_2$
Anregungsenergie (eV)	4.36	6.98	7.11	8.00

1. Berechnen Sie die ersten zwei angeregten Zustände des Ethenmoleküls mit der CIS-Methode (VDZ Basissatz), sowohl Singulett als auch Triplett:

```
.....
symmetry,nosym
.....
{cis,2.1,3.1,cis=2}
{cis,2.1,3.1,cis=2,triplet=1}
.....
```

Die Inputparameteren 2.1 und 3.1 bedeutet, das MOLPRO den ersten und zweiten angeregten Zustand zu berechnen. Dies fußt auf der Symmetrie, welche nach dem Punkt gewählt wird. Da hier keine Symmetrie genutzt werden soll, ist eine eins angegeben (der Grundzustand ist immer mit 1.1 definiert). In diesem Fall ergibt die Rechnung nur ein qualitativ brauchbares Ergebnis. (Vergleichen Sie es mit den experimentellen Daten! Bedenken Sie aber auch, dass hier ein vertikaler Übergang berechnet wurde, d.h. die Geometrie des Moleküls ist im Grund- und angeregten Zustand identisch.) Die Anregungsenergien weisen aber im allgemeinen eine starke Basissatzabhängigkeit auf. Insbesondere sind diffuse Basisfunktionen wichtig, um “gute” Anregungsenergien auszurechnen, da die Wellenfunktion eines angeregten Zustandes meist weniger lokalisiert ist als der Grundzustand (z.B. Rydbergzustände). Überprüfen Sie daher, ob die Ergebnisse für einen diffuseren Basissatz (aug-cc-pVDZ) besser werden.

2. Berechnen Sie wiederum die ersten vier angeregten Zustände, wie in der obigen Aufgabe, des Ethenmoleküls mit der CASSCF-Methode (VDZ Basissatz):

```
.....
{multi                ! Keyword für CASSCF Methode
wf,16,1,0;state,3
wf,16,1,2;state,2
}
.....
```

Der Eingabeparamter `wf` legt die “Wellenfunktion” fest. Dabei stellt die erste Zahl die Anzahl der Elektronen dar, die zweite, wie bei Aufgabe 1, die Symmetrie und die zweite die Spinmultiplizität. Mit `state` legt man die Anzahl der zu berechnenden Zustände fest (drei im Falle des Singuletts, da auch die Energie des Grundzustandes berechnet werden soll). Um angeregte Zustände mit der CASSCF-Methode zu bestimmen ist, wie in Übungsblatt 7 graphisch dargestellt, eine genaue Untersuchung der elektronischen Struktur des Moleküls erforderlich, um den aktiven Raum zu bestimmen. Versuchen Sie mit Hilfe des MOLPRO manuals (dabei nach den Eingabeparametern `occ`, `close` und `frozen` suchen) einen kleineren CAS-Raum selbstständig zu definieren. Vergleichen Sie nach Ihren Berechnungen sowohl die Ergebnisse mit der vorherigen Rechnung als auch die benötigte Zeit.