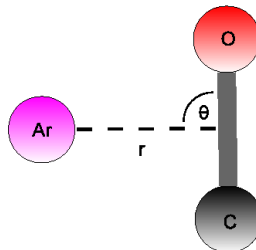


## 9. Übungsaufgabe: Projekt

1. Berechnen Sie die Bildungsenthalpie von gasförmigem  $H_2O$  bei Standardbedingungen. Der experimentelle Wert liegt bei  $-241.8$  kJ/mol. Machen Sie sich zuerst mit Hilfe eines MO-Diagrammes des Sauerstoffs klar, wo eine mögliche Problemstellung sein könnte. Begründen Sie diese. Wählen Sie dann unterschiedliche Methoden ((U)HF, CASSCF mit kleinem CAS-Raum) für Ihre Berechnungen. Vergleichen Sie Theorie und Experiment.
2. Berechnen Sie die Anregungsenergien für Moleküle des Typs  $C_{2n}H_{2n+2}$ . Sie sollen dabei ein konjugiertes  $\pi$ -System aufweisen und all-trans Isomerie aufweisen. Erstellen Sie dabei die Z-Matrizen bis  $n = 7$  und verwenden sie CIS und CCSD als Methoden. Tragen Sie anschließend die ermittelten Anregungsenergien (vernünftige Einheit) gegen die Anzahl der Doppelbindungen auf. Finden Sie Referenzen in der Literatur für die tatsächlichen Anregungsenergien. Welchen Naturstoff kennen Sie, der ein konjugiertes  $\pi$ -System mit  $n = 11$  aufweist? Versuchen Sie mit den Graphen die Anregungsenergie zu ermitteln und kommentieren Sie kurz das Ergebnis.
3. Betrachten Sie das Van-der-Waals-Molekül  $Ar - CO$ . Berechnen Sie die Potentialenergiefläche des Clusters in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  und Abstand  $r$  (siehe Schema unten). Den von Ihnen in einer vorherigen Übung berechneten optimalen  $C - O$  Bindungsabstand halten Sie dabei konstant. Verwenden Sie hierzu als Methoden HF,MP2 (aug-cc-pVDZ und aug-cc-pVTZ Basis; BSSE berücksichtigen!). Beschreiben Sie die Potentialfläche. Gibt es Besonderheiten. Geben sie auch das jeweilige absolute Minimum an. Optimieren Sie dennoch mit dem bisherigen Vorgehen das Van-der Waals-Molekül. Berücksichtigen Sie auch die Nullpunktsenergie des Moleküls am optimierten Minimum. Finden Sie Literatur, welche sich mit diesem Problem beschäftigt, und vergleichen Sie deren mit Ihren Ergebnissen. Können Sie ihre Ergebnisse noch verbessern?



4. In Übungsblatt sieben haben Sie die Korrelationsmethoden kennengelernt und die Dissoziationskurve von Wasserstoff mit mehreren unterschiedlichen Methoden berechnet. Beantworten Sie folgende Fragen, die sich auf diese Aufgabenstellung beziehen. Gehen Sie dabei von Folgendem Sachverhalt aus:  
Folgende Molekülorbitale ergeben sich, wenn die Energie einer RHF-Grundzustands-Slaterdeterminante in Minimalbasis, 1 Basis-Atomorbital pro Wasserstoffatom, dargestellt wird:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_{Ha} + s_{Hb}), \quad (1)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_{Ha} - s_{Hb}). \quad (2)$$

Die Grundzustandswellenfunktion 1 ist dann

$$\Psi_0 = |\psi_1(\vec{r}_1)\bar{\psi}_1(\vec{r}_2)\rangle. \quad (3)$$

und

$$E_{RHF} = 2h_{11} + J_{11} \quad (4)$$

- (a) Welcher Term ist asymptotisch "falsch" in der RHF-Energie die Sie aus dieser Wellenfunktion erhalten? Erklären Sie qualitativ, welchen Unterschied die Benutzung einer UHF-Determinante bewirkt und wie sich dieser in der Potentialkurve zeigt. Erklären Sie qualitativ den Verlauf der RHF-Potentialkurve für grosse Abstände.
- (b) Im CASSCF werden mehrere Slaterdeterminanten zur Beschreibung des Grundzustandes benutzt. Gehen Sie von 2 Determinanten aus  $\Psi_0$  und  $\Psi_1$  mit

$$\Psi_1 = |\psi_2(\vec{r}_1)\bar{\psi}_2(\vec{r}_2)\rangle \quad (5)$$

und

$$\Psi_{MC} = \frac{1}{\sqrt{C_0^2 + C_1^2}}(C_0\Psi_0 + C_1\Psi_1) \quad (6)$$

Dies entspricht einem Full-CI für den Grundzustand bei dem verwendeten Minimalbasissatz. Alle anderen möglichen Anregungen mischen weder mit  $\Psi_0$  noch mit  $\Psi_1$  (siehe Szabo, Ostlund, Seite 238 ff). Die Hamiltonmatrix ist demnach:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{C_0^2 + C_1^2} \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \\ \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \end{pmatrix} \quad (7)$$

Es folgt aus den Slater-Condon Regeln:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{C_0^2 + C_1^2} \begin{pmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Zeigen Sie, dass für große Abstände  $|C_0| = |C_1|$  die ionischen Terme aus der Energie eliminiert werden, und daher das korrekte asymptotische Verhalten resultiert.

Tipp: Verwenden Sie (1) und (2) und setzen Sie in Gleichung (8) ein.

### Tipps und Hinweise

Verwenden Sie für alle Rechnungen, soweit nicht vorgegeben, einen aussagekräftigen Basissatz.

Bei der Ermittlung der Geometrie für das Van-der-Waals Molekül sollten Sie eine xyz-Geometrie in Erwägung ziehen; denken Sie bei deren Erstellung an den Einheitskreis.

Geben Sie als Anhang im Protokoll wieder die von Ihnen erstellten Z-Matrizen an!