

MC 3.1.8 Theoretische Chemie/ Quantenchemie Computerübungen im Wintersemester 2019/2020

Übung 4 : Untersuchungen zu Multikonfigurationswellenfunktionen; Ozon im Grundzustand

Übungstage: 2019-10-30

Mit der Hartree-Fock-Theorie kann die elektronische Struktur der meisten geschlossenschaligen Systeme (unter Vernachlässigung der dynamischen Korrelationseffekte) recht gut beschrieben werden. Es gibt allerdings auch Systeme, für die die Hartree-Fock-Methode allein nicht brauchbar ist. Dies ist z. B. der Fall, wenn mehrere Determinanten mit ähnlichem Gewicht zur wahren Wellenfunktion beitragen (statische Korrelation).

In diesem Versuch soll das Zusammenbrechen der Hartree-Fock-Theorie an zwei Beispielen illustriert werden.

Versuchsziele

- Vergleich der mit RHF und CASSCF erhaltenen Grundzustandswellenfunktionen für Ozon
- Kennenlernen des Softwarepaketes “MOLCAS”

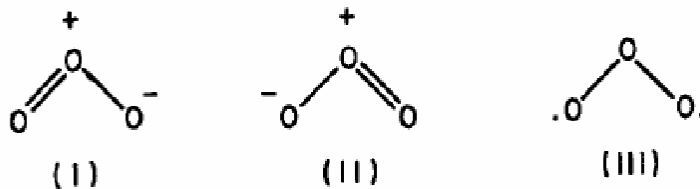
Durchführung

Ozon

Die klassische Beschreibung des Grundzustands des Ozonmoleküls geht von einer Resonanzstruktur der zwitterionischen Strukturen (I) und (II) [**Wheland:55**] sowie der biradikalen – zuerst von Goddard et al. [**Goddard:73**] vorgeschlagenen – Form (III) aus. Im ersten Versuchsteil werden wir die Eignung von RHF und CASSCF zur Beschreibung des Grundzustandes von Ozon untersuchen. Erstellen Sie sich ein Skript für die MOLCAS-Rechnungen analog zum Beispielskript im Anhang.

Bereiten Sie die Eingaben für folgende Rechnungen vor:

1. Erzeugen der Ein- und Zweielektronenintegrale
-



2. die eigentliche SCF-Rechnung
3. die Molekülorbitale in kartesischen Gitterpunkten

Verwenden Sie die unten angegebene Vorlage.

```
&SEWARD &END
Title
Ozone molecule

Symmetry
*** **

SDIPOLE
Basisset
***.ANO-*.Pierloot.***.***.
***1 *** ** (angstroms)
***2 *** ** (angstroms)
End of Basis set
Basis set
***.ANO-*.Pierloot.***.***.
***1 *** ** (angstroms)
***2 *** ** (angstroms)
End of Basis set
End of Input
```

Abschnitt für die Ein- und
Zweielektronenintegrale

&SCF &END	SCF-Abschnitt
Title	
Ozone molecule	
Occupied	

Iterations	
50	
Prorbitals	
1	
End of Input	
&GRID_IT &END	MO-Grid-Abschnitt
ALL	
ASCII	
End of input	

Wir verwenden für diese Rechnungen die experimentell bestimmte Gleichgewichtsgeometrie von O_3 : $R_{eq} = 1,278 \text{ \AA}$, $\theta_{eq} = 116,8^\circ$ sowie die ANO-S Basis mit dem Kontraktionsschema $[10s6p3d] \rightarrow (3s2p1d)$.

- Zu welcher Symmetriegruppe gehört O_3 ?
- Welches ist das kleinste Molekülfragment, aus dem sie mit den Symmetrioperationen das Molekül erzeugen können?
- Klassifizieren Sie alle besetzten Molekülorbitale von O_3 nach ihrer Symmetrie.

Modifizieren Sie mit diesen Informationen die Eingabe, starten Sie die HF-Rechnung und visualisieren Sie die HF-Orbitale.

- Zeichnen sie die besetzten Orbitale schematisch, benennen Sie diese und geben Sie die elektronische HF-Konfiguration an.

Diese Orbitale dienen uns als Ausgangspunkt für die CASSCF-Rechnung. Überlegen Sie sich die minimale Zahl an Elektronen und Orbitalen im *active space*. Welche Orbitale sind das? Vervollständigen Sie die Eingaben für die CASSCF-Rechnung; verwenden Sie folgende Vorlage:

```
&RASSCF &END
Title
Ozone molecule
Symmetry
1
Spin
1
```

```
nActEl
*** 0 0
Inactive
*** *** *** ***
Ras2
*** *** *** ***
Iterations
200 200
CIMX
100
Ciroot
1 1
1
OUTorbitals
Average
ALTER
*
** ** **
** ** **
LumOrb
End of input
```

Wir führen CASSCF-Rechnungen mit folgenden *active spaces* durch: (8,7), (12,9) und (18,12). Passen sie die Eingaben entsprechend an. Überlegen sie, welche Orbitale in die Rechnungen einbezogen werden müssen. Verwenden Sie das Schlagwort **ALTER**, um den *active space* entsprechend zu modifizieren. Begründen Sie Ihre Auswahl. Kontrollieren Sie die Orbitale nach der Rechnung, um Änderungen auszuschließen. Betrachten Sie nun die Konstruktion der CASSCF-Wellenfunktion. Geben Sie die Gesamtwellenfunktion für jeden *active space* an:

- Welches Gewicht besitzt in jedem dieser Fälle die HF-Konfiguration?
- welche zweite Konfiguration trägt signifikant zur Gesamtwellenfunktion bei?
- Zu welcher VB-Struktur gehört diese zweite Konfiguration? Begründen Sie Ihre Wahl.

Literatur

- [1] G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1955.
 - [2] W. A. Goddard III, T.H. Dunning, Jr., W. J. Hunt and P. J. Hay, Acc. Chem. Res., 6 (1973) 368.
-