

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

### Übung 2: Jahn-Teller-Verzerrung, geschlossenschalige und offenschalige Rechnungen

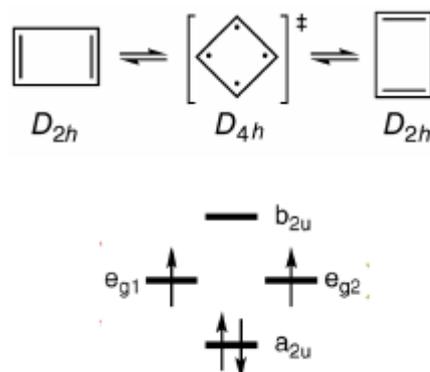
Übungstag: 22. Oktober 2019

#### Versuchziele

- Berechnung mit Symmetrien
- Offenschalige und geschlossenschalige Rechnungen
- Jahn-Teller-Effekt

#### Hintergrundinformation

Wieso ist der Grundzustand von Cyclobutadien ein Singulett, in der rechteckigen (planaren)  $D_{2h}$ -Symmetrie, und nicht ein Triplettzustand in quadratisch-planarer  $D_{4h}$ -Symmetrie? Betrachtet man das einfache Hückel-Schema (siehe Abbildung), erwartete man für Cyclobutadien, dass es in  $D_{4h}$ -Symmetrie als Triplett vorläge. Cyclobutadien ist jedoch nicht paramagnetisch.



In dieser Computerübung wird Cyclobutadien in Triplett- und Singulett-Konfiguration berechnet und der energetische Gewinn resultierend aus der (*pseudo*)-Jahn-Teller-Verzerrung mit Hilfe von geschlossenschaligen und offenschaligen Rechnung quantifiziert.

#### Berechnung der Geometrien und Energien von Cyclobutadien

**Berechnungsniveau:** UHF, ROHF, uB3LYP: 6-31G

Optimieren Sie zunächst Cyclobutadien im geschlossenschaligen Singulett-Grundzustand (HF, Gesamtladung  $Q = 0$ , Spinnmultiplizität  $S = 1$ ). Welche Geometrie finden Sie? Wiederholen Sie diese

Rechnung für den Triplett-Zustand ( $Q = 0, S = 3$ ). Welche Geometrie finden Sie hier? Um welchen Betrag ist der Singulettzustand energetisch günstiger?

Verwenden Sie nun die optimierte Geometrie des Triplettzustands (in  $D_{4h}$ ) und setzen sie eine *single point* Rechnung mit  $S = 1$  auf. Führen Sie die Rechnung in (a) ROHF oder B3LYP (restricted) und (b) unrestricted UB3LYP ("*broken symmetry*") durch.

Setzen Sie auch eine single point Rechnung für einen Triplettzustand auf der gefundenen rechteckigen  $D_{2h}$ -Symmetrie auf.

Tragen Sie die gefundenen Energien in graphisch auf und verknüpfen Sie diese mit den Geometrien wie in der Abbildung. Verknüpfen Sie die gefundenen Aussagen mit dem Hückelbild (Abbildung), welches als Grundzustand den quadratisch-planaren Triplettzustand voraussagt: was passiert, wenn Elektronenpaarung in einem der entarteten  $e_{2g}$ -Orbitale erzwungen wird? Welchen Einfluss hätte dies auf die Bindungslängen bzw. Geometrie? Erläutern Sie nun, warum der rechteckig-planare Singulett-Zustand der Grundzustand ist. (Diese Jahn-Teller-Verzerrung / Symmetriereduktion resultiert aus asymmetrischer Besetzung entarteter Orbitale.) Vergleichen Sie, wo möglich, ihre Ergebnisse mit genauen Rechnungen in der Literatur, z.B. Ref. [1]

## Berechnung der Geometrien und Energien von ionischen Zuständen des Cyclobutadiens

Wiederholen Sie die Schritte für einige der ionischen Zustände des Cyclobutadiens: Gehen Sie dabei immer von der optimierten quadratisch-planaren Geometrie des Triplettzustandes aus, führen Sie anschließend eine single point Rechnung durch und optimieren Sie anschließend die Geometrie der ionischen Zustände. Berechnen Sie die folgenden ionischen Zustände (UB3LYP):

- $C_4H_4^+$ ,  $Q = +1, S = 2$
- $C_4H_4^{2+}$ ,  $Q = +2, S = 1$
- $C_4H_4^-$ ,  $Q = -1, S = 2$
- $C_4H_4^{2-}$ ,  $Q = -2, S = 1$

Tabellarisieren Sie die Energien und die Geometrieverzerrungen; ein nützlicher Parameter für letzteres ist beispielsweise das Verhältnis der Bindungslängen  $(C1-C2)/(C2-C3)$ . Bei der Auswertung könnten Ihnen Ref. [2] weiterhelfen.

## Literatur

- [1] Eckert-Maksic, M.; Vazdar, M.; Barbatti, M.; Lischka, H.; Maksic, Z. B. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 064310.
- [2] A. J. Johansson, *J. Chem. Educ.* **2013**, 90, 63.
-