

Datalab

1 Teori

1.1 Jakten på en separabel Hamilton-operator

Bølgefunksjonen som beskriver et molekyl, $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$, en funksjon av elektronkoordinatene \vec{r} og kjernekoordinatene \vec{R} , er løsningen til Schrödinger-ligningen for molekyl,

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (1.1)$$

hvor Hamilton-operatoren \hat{H} i atomære enheter er gitt ved

$$\begin{aligned} H &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \\ &= - \sum_{I=1}^{N_N} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_N} \sum_{J<I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

hvor N_N er antall atomkjerner, N_e er antall elektroner, Z_I er atomnummeret til kjerne I , M_I er massen til kjerne I relativ til elektronmassen, R_{IJ} er avstanden mellom kjerne I og J , r_{ij} er avstanden mellom elektron i og j , r_{iI} er avstanden mellom elektron i og kjerne I , og ∇_i^2 er Laplace-operatoren, gitt ved

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}.$$

\hat{T}_N og \hat{T}_e svarer til operatorene for kinetisk energi for hhv. kjernene og elektronene, \hat{V}_{NN} , \hat{V}_{ee} og \hat{V}_{Ne} svarer til operatorene for potensiell energi mellom hhv. kjernene, elektroner, og elektroner og kjernene. Det er antatt at det eneste potensialet er det som oppstår på grunn av elektrisk ladning.

På grunn av operatorene for potensiell energi er ikke Schrödinger-ligningen additivt separabel. Dette leder oss til vår første approksimasjon, Born-Oppenheimer-approksimasjonen, som baserer seg på hvor stor forskjellen mellom massen til kjernene og elektronene er. Det er lett å se hvor stor forskjellen i størrelsesordenen er mellom massen til kjernene og elektronene, da selv den minste kjernen en kan ha, protonet, har masse som er omtrent 1800 ganger større enn elektronets. De tunge kjernene beveger seg så mye saktere enn de lette elektronene at elektronene arrangerer seg som om kjernene ikke beveger seg i det hele tatt.

Med denne tilnærmingen separerer vi variable,

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}; \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (1.3)$$

hvor $(\vec{r}; \vec{R})$ angir parametrisk avhengighet av kjernekoordinatene, og vi ender opp til slutt med den elektroniske Schrödinger-ligningen,

$$\hat{H}_e \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}) = E_k \Psi_k(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.4)$$

Vi er kommet et stykke, men er ikke i mål enda. På grunn av \hat{V}_{ee} er \hat{H}_e fortsatt ikke additivt separabel, og vi trenger enda en approksimasjon. Neste for tur er orbitalapproksimasjonen, hvor vi approksimerer Hamilton-operatoren som en sum av én-elektronoperatorene,

$$\hat{H}_e \approx \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(\vec{r}_i). \quad (1.5)$$

Nå er Hamilton-operatoren endelig additivt separabel, slik at løsningen til Schrödinger-ligningen kan skrives som et produkt av løsninger til ligningen

$$\hat{h}\psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (1.6)$$

hvor løsningene ψ_n er orbitaler, siden de løser én-elektronligningen.

1.2 Hartree-Fock-modellen

Variasjonsteoremet sier at for en approksimativ bølgefunksjon Ψ^{app} vil forventningsverdien av Hamilton-operatoren være større enn E_0 , den laveste egenverdien til \hat{H} . Dette kan uttrykkes ved ulikheten

$$\langle \hat{H} \rangle = E = \frac{\langle \Psi^{app} | \hat{H} | \Psi^{app} \rangle}{\langle \Psi^{app} | \Psi^{app} \rangle} \geq E_0. \quad (1.7)$$

Approksimative bølgefunksjoner Ψ^{app} bygges opp av lineærkombinasjoner av produkter av molekylorbitaler $\{\psi_i\}$ og spinnfunksjonene α og β etter Slater-determinanten, gitt ved

$$\Psi^{app}(\vec{r}) = (N_e!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha & \psi_1(2)\alpha & \cdots & \psi_1(N_e)\alpha \\ \psi_1(1)\beta & \psi_1(2)\beta & \cdots & \psi_1(N_e)\beta \\ \psi_2(1)\alpha & \psi_2(2)\alpha & \cdots & \psi_2(N_e)\alpha \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\frac{N_e}{2}}(1)\beta & \psi_{\frac{N_e}{2}}(2)\beta & \cdots & \psi_{\frac{N_e}{2}}(N_e)\beta \end{vmatrix}. \quad (1.8)$$

Molekylorbitalene er løsninger til én-elektronligningen (1.6), som etter mye algebra skrives som

$$\hat{f}\psi_n(\vec{r}_i) = \epsilon_n\psi_n(\vec{r}_i), \quad (1.9)$$

hvor operatoren \hat{f} inneholder blant annet en operator for de gjennomsnittlige interaksjonene ett elektron føler fra de andre elektronene, og er dermed avhengig av elektronposisjonene. Vi uttrykker molekylorbitalene i et basissett $\{\chi_i\}$,

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n} \chi_{\mu}(\vec{r}), \quad (1.10)$$

hvor koeffisientene $c_{\mu n}$ nå er de eneste parametrene som endres for å minimere energien etter ulikheten (1.7). Likninger (1.9) og (1.10) kombineres til en matriseligning

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (1.11)$$

hvor koeffisientmatrisen \mathbf{C} må finnes iterativt.

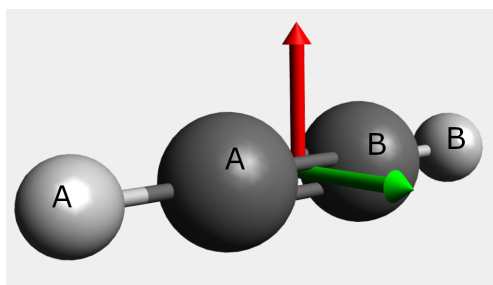
2 Symmetrianalyse

2.1 Romorientering og punktgruppe

Molekylet som skal undersøkes er etyn (øg kjent som acetylen), kjemisk formel C_2H_2 . Etyn er et lineært molekyl med en trippelbinding mellom karbonene, og en enkeltbinding mellom karbon og hydrogen for begge karbon. Molekylet har totalt 14 elektroner.

I symmetrianalysen er molekylet lagt langs z -aksen, slik at x - og y -verdiene til koordinatene til alle atomene i molekylet er 0, z -verdiene er gitt i tabell 2.1. Molekylet er orientert symmetrisk om origo, og det er satt merkelapper A og B på hvert karbon- og hydrogenatom for å kunne skille mellom de individuelle atomene i symmetrianalysen. Figur 2.1 viser hvordan molekylet er orientert i forhold til koordinatsystemet, med merkelapper på atomene.

Etyn hører til punktgruppen $D_{\infty h}$ med symmetrioperasjoner $\{E, 2C_{\infty}^{\varphi}, \infty\sigma_v, i, 2S_{\infty}^{\varphi}, \infty C_2\}$. I symmetrianalysen velges én σ_v og C_2 , siden det er uendelig mange elementer i klassen.



Figur 2.1: Etyn med merkelapper og enhetsvektorer. Rød er enhetsvektor i x -retning, grønn er enhetsvektor i y -retning. Enhetsvektor i z -retning peker mot B-atomene.

Tabell 2.1: z -koordinat til hvert atom i etyn.

Atom	z -koordinat [Å]
H_A	-1.66596
C_A	-0.60015
C_B	0.60015
H_B	1.66596

2.2 AO som basis

Hydrogenatomene bidrar med AOene $1s$, karbonatomene bidrar med AOene $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$.

Innfører nå kortnotasjon for AOene: $1s$ fra H skrives som s_i ; $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ fra C skrives som hhv. $1s_i, 2s_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}$, hvor $i = A, B$ angir om orbitalen hører til atom A eller B av relevant grunnstoff.

Motiverer oss til å velge basisen: $\{s_A, s_B, 1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, p_{zA}, p_{zB}, p_{xA}, p_{xB}, p_{yA}, p_{yB}\}$.

Velger en σ'_v hvor speilplanet er lik xz -planet (med normalvektor parallellt med y -aksen). Velger en C'_2 med rotasjonsakse midt mellom x -aksen og y -aksen. Vi utfører alle symmetrioperasjonene på basisen vår, resultatet presenteres i tabell 2.2.

Tabell 2.2: Symmetrioperasjoner over AO.

f / O_{Rf}	E	$2C_\infty^\varphi$	σ'_v	i	$2S_\infty^\varphi$	C'_2
s_A	s_A	s_A	s_A	s_B	s_B	s_B
s_B	s_B	s_B	s_B	s_A	s_A	s_A
$1s_A$	$1s_A$	$1s_A$	$1s_A$	$1s_B$	$1s_B$	$1s_B$
$1s_B$	$1s_B$	$1s_B$	$1s_B$	$1s_A$	$1s_A$	$1s_A$
$2s_A$	$2s_A$	$2s_A$	$2s_A$	$2s_B$	$2s_B$	$2s_B$
$2s_B$	$2s_B$	$2s_B$	$2s_B$	$2s_A$	$2s_A$	$2s_A$
p_{zA}	p_{zA}	p_{zA}	p_{zA}	$-p_{zB}$	$-p_{zB}$	$-p_{zB}$
p_{zB}	p_{zB}	p_{zB}	p_{zB}	$-p_{zA}$	$-p_{zA}$	$-p_{zA}$
p_{xA}	p_{xA}	$p_{xA} \cos(\varphi) + p_{yA} \sin(\varphi)$	p_{xA}	$-p_{xB}$	$p_{xB} \cos(\varphi) + p_{yB} \sin(\varphi)$	p_{yB}
p_{xB}	p_{xB}	$p_{xB} \cos(\varphi) + p_{yB} \sin(\varphi)$	p_{xB}	$-p_{xA}$	$p_{xA} \cos(\varphi) + p_{yA} \sin(\varphi)$	p_{yA}
p_{yA}	p_{yA}	$-p_{xA} \sin(\varphi) + p_{yA} \cos(\varphi)$	$-p_{yA}$	$-p_{yB}$	$-p_{xB} \sin(\varphi) + p_{yB} \cos(\varphi)$	p_{xB}
p_{yB}	p_{yB}	$-p_{xB} \sin(\varphi) + p_{yB} \cos(\varphi)$	$-p_{yB}$	$-p_{yA}$	$-p_{xA} \sin(\varphi) + p_{yA} \cos(\varphi)$	p_{xA}

Tabell 2.2 gir ekvivalente sett $\{s_A, s_B\}, \{1s_A, 1s_B\}, \{2s_A, 2s_B\}, \{p_{zA}, p_{zB}\}, \{p_{xA}, p_{xB}, p_{yA}, p_{yB}\}$, med representasjoner hhv. $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$. Dette gir følgende matriserepresentasjoner:

Γ_1 :

$$\begin{aligned}
 D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E) = 2 & D(C_\infty^\varphi) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_\infty^\varphi) = 2 \\
 D(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(\sigma'_v) = 2 & D(i) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(i) = 0 \\
 D(S_\infty^\varphi) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(S_\infty^\varphi) = 0 & D(C'_2) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C'_2) = 0 \quad ,
 \end{aligned}$$

likt for Γ_2 og Γ_3 også.

Γ_4 :

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E) = 2 & D(C_\infty^\varphi) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_\infty^\varphi) = 2 \\ D(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(\sigma'_v) = 2 & D(i) &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(i) = 0 \\ D(S_\infty^\varphi) &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(S_\infty^\varphi) = 0 & D(C'_2) &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C'_2) = 0 \end{aligned}$$

Γ_5 :

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E) = 4 \\ D(C_\infty^\varphi) &= \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & 0 & -\sin(\varphi) & 0 \\ 0 & \cos(\varphi) & 0 & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & 0 & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & \sin(\varphi) & 0 & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_\infty^\varphi) = 4 \cos(\varphi) \\ D(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(\sigma'_v) = 0 \\ D(i) &= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(i) = 0 \\ D(S_\infty^\varphi) &= \begin{pmatrix} 0 & \cos(\varphi) & 0 & -\sin(\varphi) \\ \cos(\varphi) & 0 & -\sin(\varphi) & 0 \\ 0 & \sin(\varphi) & 0 & \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) & 0 & \cos(\varphi) & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(S_\infty^\varphi) = 0 \\ D(C'_2) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C'_2) = 0 \end{aligned}$$

Karakterene til representasjonene vises i tabell 2.3, sammen med irreperne som gruppen spennes ut og deres karakterer, hentet fra litteraturen.^[1]

Leser av fra tabell 2.3 og ser at $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ spenner ut $\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$, og Γ_5 spenner ut $\Pi_g \oplus \Pi_u$.

Vil da finne funksjoner som er kombinasjoner av s - og p_z -orbitalene som spenner ut Σ_g^+ og Σ_u^+ , og kombinasjoner av p_x - og p_y -orbitalene som spenner ut Π_g og Π_u .

2.3 SALC som basis

Lager SALC'er:

$$\begin{aligned} s_C &= s_A + s_B & s_D &= s_A - s_B \\ 1s_C &= 1s_A + 1s_B & 1s_D &= 1s_A - 1s_B \\ 2s_C &= 2s_A + 2s_B & 2s_D &= 2s_A - 2s_B \\ p_{zC} &= p_{zA} + p_{zB} & p_{zD} &= p_{zA} - p_{zB} \\ p_{xC} &= p_{xA} + p_{xB} & p_{xD} &= p_{xA} - p_{xB} \\ p_{yC} &= p_{yA} + p_{yB} & p_{yD} &= p_{yA} - p_{yB} \end{aligned}$$

Tabell 2.3: Karaktertabell til representasjonene til AO og litteraturverdier.

$R / \chi(R)$	E	$2C_\infty^\varphi$	σ'_v	i	$2S_\infty^\varphi$	C'_2
Γ_1	2	2	2	0	0	0
Γ_2	2	2	2	0	0	0
Γ_3	2	2	2	0	0	0
Γ_4	2	2	2	0	0	0
Γ_5	4	$4 \cos(\varphi)$	0	0	0	0
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1
Π_g	2	$2 \cos(\varphi)$	0	2	$-2 \cos(\varphi)$	0
Δ_g	2	$2 \cos(2\varphi)$	0	2	$2 \cos(2\varphi)$	0
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1
Π_u	2	$2 \cos(\varphi)$	0	-2	$2 \cos(\varphi)$	0
Δ_u	2	$2 \cos(2\varphi)$	0	-2	$-2 \cos(2\varphi)$	0

og utfører symmetrioperasjonene på SALCene, resultatet presenteres i tabell 2.4.

Tabell 2.4: Symmetrioperasjoner over SALCene.

$f / O_R f$	E	$2C_\infty^\varphi$	σ'_v	i	$2S_\infty^\varphi$	C'_2
s_C	s_C	s_C	s_C	s_C	s_C	s_C
s_D	s_D	s_D	s_D	$-s_D$	$-s_D$	$-s_D$
$1s_C$	$1s_C$	$1s_C$	$1s_C$	$1s_C$	$1s_C$	$1s_C$
$1s_D$	$1s_D$	$1s_D$	$1s_D$	$-1s_D$	$-1s_D$	$-1s_D$
$2s_C$	$2s_C$	$2s_C$	$2s_C$	$2s_C$	$2s_C$	$2s_C$
$2s_D$	$2s_D$	$2s_D$	$2s_D$	$-2s_D$	$-2s_D$	$-2s_D$
p_zC	p_zC	p_zC	p_zC	$-p_zC$	$-p_zC$	$-p_zC$
p_zD	p_zD	p_zD	p_zD	p_zD	p_zD	p_zD
p_xC	p_xC	$p_xC \cos(\varphi) + p_yC \sin(\varphi)$	p_xC	$-p_xC$	$p_xC \cos(\varphi) + p_yC \sin(\varphi)$	p_yC
p_xD	p_xD	$p_xD \cos(\varphi) + p_yD \sin(\varphi)$	p_xD	p_xD	$-p_xD \cos(\varphi) - p_yD \sin(\varphi)$	$-p_yD$
p_yC	p_yC	$-p_xC \sin(\varphi) + p_yC \cos(\varphi)$	$-p_yC$	$-p_yC$	$-p_xC \sin(\varphi) + p_yC \cos(\varphi)$	p_xC
p_yD	p_yD	$-p_xD \sin(\varphi) + p_yD \cos(\varphi)$	$-p_yD$	p_yD	$p_xD \sin(\varphi) - p_yD \cos(\varphi)$	$-p_xD$

Tabell 2.4 gir minimal basis: $\{s_C\}$, $\{s_D\}$, $\{1s_C\}$, $\{1s_D\}$, $\{2s_C\}$, $\{2s_D\}$, $\{p_zC\}$, $\{p_zD\}$, $\{p_xC, p_yC\}$, $\{p_xD, p_yD\}$.

Døper om representasjonene etter

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &: \{s_C\}, \{1s_C\}, \{2s_C\}, \{p_zD\} \\ \Lambda_2 &: \{s_D\}, \{1s_D\}, \{2s_D\}, \{p_zC\} \\ \Lambda_3 &: \{p_xC, p_yC\} \\ \Lambda_4 &: \{p_xD, p_yD\} \end{aligned}$$

som gir følgende matriserepresentasjoner:

Λ_1 :

$$\begin{aligned} D(E) &= D(C_\infty^\varphi) = D(\sigma'_v) = D(i) = D(S_\infty^\varphi) = D(C'_2) = 1 \\ \Rightarrow \chi(E) &= \chi(C_\infty^\varphi) = \chi(\sigma'_v) = \chi(i) = \chi(S_\infty^\varphi) = \chi(C'_2) = 1 \end{aligned}$$

Λ_2 :

$$\begin{aligned} D(E) = D(C_\infty^\varphi) = D(\sigma'_v) = 1 &\Rightarrow \chi(E) = \chi(C_\infty^\varphi) = \chi(\sigma'_v) = 1 \\ D(i) = D(S_\infty^\varphi) = D(C'_2) = -1 &\Rightarrow \chi(i) = \chi(S_\infty^\varphi) = \chi(C'_2) = -1 \end{aligned}$$

Λ_3 :

$$\begin{aligned} D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E) = 2 & \quad D(C_\infty^\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_\infty^\varphi) = 2 \cos(\varphi) \\ D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(\sigma'_v) = 0 & \quad D(i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(i) = -2 \\ D(C'_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C'_2) = 0 & \quad D(S_\infty^\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(S_\infty^\varphi) = 2 \cos(\varphi) \end{aligned}$$

Λ_4 :

$$\begin{aligned} D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E) = 2 & \quad D(C_\infty^\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_\infty^\varphi) = 2 \cos(\varphi) \\ D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(\sigma'_v) = 0 & \quad D(i) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(i) = 2 \\ D(C'_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C'_2) = 0 & \quad D(S_\infty^\varphi) = \begin{pmatrix} -\cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & -\cos(\varphi) \end{pmatrix} \Rightarrow \chi(S_\infty^\varphi) = -2 \cos(\varphi) \end{aligned}$$

Karakterene til representasjonene vises i tabell 2.5, sammen med irrepene som gruppen spennes ut og deres karakterer.

Tabell 2.5: Karaktertabell til representasjonene til SALCene og litteraturverdier.

$R / \chi(R)$	E	$2C_\infty^\varphi$	σ'_v	i	$2S_\infty^\varphi$	C'_2
Λ_1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Λ_3	2	$2 \cos(\varphi)$	0	-2	$2 \cos(\varphi)$	0
Λ_4	2	$2 \cos(\varphi)$	0	2	$-2 \cos(\varphi)$	0
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1
Π_g	2	$2 \cos(\varphi)$	0	2	$-2 \cos(\varphi)$	0
Δ_g	2	$2 \cos(2\varphi)$	0	2	$2 \cos(2\varphi)$	0
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1
Π_u	2	$2 \cos(\varphi)$	0	-2	$2 \cos(\varphi)$	0
Δ_u	2	$2 \cos(2\varphi)$	0	-2	$-2 \cos(2\varphi)$	0

Leser av fra tabell 2.5 at $\{s_C\}$, $\{1s_C\}$, $\{2s_C\}$, $\{p_{zD}\}$ spenner ut Σ_g^+ ; $\{s_D\}$, $\{1s_D\}$, $\{2s_D\}$, $\{p_{zC}\}$ spenner ut Σ_u^+ ; $\{p_{xC}, p_{yC}\}$ spenner ut Π_u ; $\{p_{xD}, p_{yD}\}$ spenner ut Π_g .

Vi har nå funnet en samling symmetriadapterte funksjoner som spenner ut irrepene vi var ute etter.

3 Beregninger

PySCF^[2] brukes til å kjøre Hartree-Fock-beregninger. Eksempelkode er vedlagt i Appendix A. Første HF-beregning kjøres med basissett STO-3G, Hartree-Fock-energien til molekylet beregnes til $E_{HF} = -75.8534$ a.u.

Koeffisientene til molekylorbitalene fra beregningen er gitt i tabell 3.1. Koeffisienter lavere enn 10^{-4} regnes som numerisk feilberegning, og neglisjeres. Disse er ikke tatt med i tabellen.

MO-diagram for eten vises i figur 3.1, med energi og symmetri for hver orbital, og blå piler som anviser hvilke orbitaler som er fylte. Tabell 3.2 viser energi og symmetri for hver orbital, og hvilke SALC'er som utgjør orbitalen. Kun fortegnet til koeffisientene til SALC'ene vises i denne tabellen, da fulle koeffisienter vises i tabell 3.1.

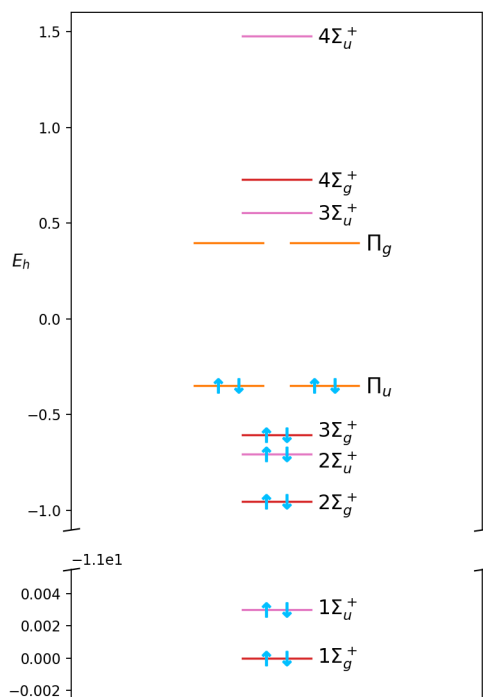
Vi ser fra MO-diagrammet at vi har to HOMO og to LUMO, med symmetri hhv. Π_u og Π_g . Fra tabell 3.1 leser vi at kun p_x - og p_y -orbitaler spenner ut HOMO og LUMO, da kun disse orbitalene har bidrag til MO6, MO7, MO8 og MO9. Dette stemmer overens med symmetrianalysen, hvor vi fant at $\{p_{xC}, p_{yC}\}$ spenner ut Π_u og $\{p_{xD}, p_{yD}\}$ spenner ut Π_g . HOMO og LUMO visualiseres i figur 3.2.

Hartree-Fock-beregningen gjentas to ganger til, og får da to nye Hartree-Fock-energier til molekylet, gitt i tabell 3.3. Energien er litt lavere med basissett 6-31G*, med en energidifferanse fra STO-3G på -0.9633 a.u. Energien er enda litt lavere med basissett 6-311+G*, med en energidifferanse fra STO-3G på -0.9826 a.u. og fra 6-31G* på -0.0193 a.u.

Tabell 3.1: Koeffisientene til hver atomorbital for hver molekylorbital. HOMO er MO6 og MO7, LUMO er MO8 og MO9. Basissett er STO-3G.

AO	MO1	MO2	MO3	MO4	MO5	MO6	...
$1s_A$	0.70188	-0.70206	-0.19316	0.12277	0.00299	0	
$2s_A$	0.01725	-0.02974	0.48854	-0.34242	0.05629	0	
p_{xA}	0	0	0	0	0	0.61963	
p_{yA}	0	0	0	0	0	0	
p_{zA}	-0.00064	-0.00460	0.16181	0.26927	-0.44406	0	
$1s_B$	0.70188	0.70206	-0.19316	-0.12277	0.00299	0	
$2s_B$	0.01725	0.02974	0.48854	0.34242	0.05629	0	
p_{xB}	0	0	0	0	0	0.61963	
p_{yB}	0	0	0	0	0	0	
p_{zB}	0.00064	-0.00460	-0.16181	0.26927	0.44406	0	
s_A	-0.00388	0.00457	0.12625	-0.33741	0.34823	0	
s_B	-0.00388	-0.00457	0.12625	0.33741	0.34823	0	

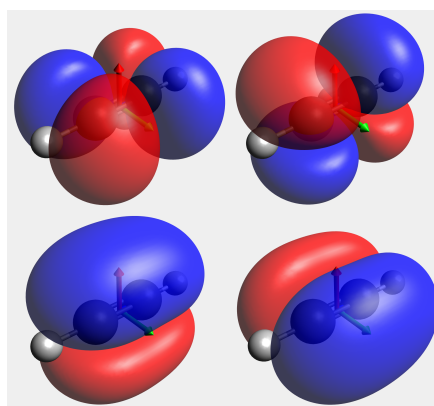
AO	...	MO7	MO8	MO9	MO10	MO11	MO12
$1s_A$		0	0	0	-0.17598	0.08551	-0.08533
$2s_A$		0	0	0	1.10253	-0.67790	1.03049
p_{xA}		0	0	-0.84654	0	0	0
p_{yA}		0.61963	-0.84654	0	0	0	0
p_{zA}		0	0	0	-0.05415	0.64810	1.46043
$1s_B$		0	0	0	0.17598	0.08551	0.08533
$2s_B$		0	0	0	-1.10253	-0.67790	-1.03049
p_{xB}		0	0	0.84654	0	0	0
p_{yB}		0.61963	0.84654	0	0	0	0
p_{zB}		0	0	0	-0.05415	-0.64810	1.46043
s_A		0	0	0	-0.79125	0.91344	0.52395
s_B		0	0	0	0.79125	0.91344	-0.52395



Tabell 3.2: Energi og symmetri for hver orbital, og hvilken kombinasjon av SALC'er som utgjør orbitalen. Basissett er STO-3G.

MO	Irrep	SALC'er	Energi [a.u.]
12	Σ_u^+	$s_D - 1s_D + 2s_D + p_zC$	1.475
11	Σ_g^+	$s_C + 1s_C - 2s_C + p_zD$	0.727
10	Σ_u^+	$-s_D - 1s_D + 2s_D - p_zC$	0.553
9	Π_g	$-p_xD$	0.397
8	Π_g	$-p_yD$	0.397
7	Π_u	p_yC	-0.349
6	Π_u	p_xC	-0.349
5	Σ_g^+	$s_C + 1s_C + 2s_C - p_zD$	-0.607
4	Σ_u^+	$-s_D + 1s_D - 2s_D + p_zC$	-0.705
3	Σ_g^+	$s_C - 1s_C + 2s_C + p_zD$	-0.954
2	Σ_u^+	$s_D - 1s_D - 2s_D - p_zC$	-10.997
1	Σ_g^+	$-s_C + 1s_C + 2s_C - p_zD$	-11.000

Figur 3.1: MO-diagram for eten med energi og symmetri for hver orbital. Blå piler anviser fylte orbitaler. Basissett er STO-3G.



Figur 3.2: Etyen sammen med HOMO og LUMO og enhetsvektorer. Blå er positivt fortegn, rød er negativt fortegn. De to øverste er LUMO, de to nederste er HOMO. Basissett er STO-3G.

Tabell 3.3: Kalkulerte Hartree-Fock-energi for de ulike basissettene.

Basissett	HF-energi [a.u.]
STO-3G	-75.8534
6-31G*	-76.8167
6-311+G*	-76.8360

Ioniseringsenergien til et molekyl kan approksimeres med Koopmans' teorem, som sier at energien som kreves for å fjerne et elektron fra en orbital er lik orbitalenergien med motsatt fortegn.^[3] Elektronaffiniteten approksimeres her på samme måte. Vi må derfor se på orbitalenergiene til HOMO og LUMO, gitt i tabell 3.2 som hhv. MO6 og MO7, og MO8 og MO9. HOMO har orbitalenergi lik -0.349 a.u. = -9.497 eV, som gir ioniseringsenergi for eten $E_i = 9.497$ eV. LUMO

har orbitalenergi lik $0.397 \text{ a.u.} = 10.803 \text{ eV}$, som gir elektronaffinitet for eten $E_{ea} = -10.803 \text{ eV}$. Begge disse energiene ligger innenfor den ultrafiolette regionen av det elektromagnetiske spekteret.^[4]

Referanser

- [1] P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips. *Tables for Group Theory*. Oxford University Press, 1970.
- [2] Q. Sun, T. C. Berkelbach, N. S. Blunt, G. H. Booth, S. Guo, Z. Li, J. Liu, J. McClain, S. Sharma and S. Wouters, and G. K.-L. Chan. Pyscf: the python-based simulations of chemistry framework. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 8:e1340, 2017. doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.1340>.
- [3] E. G. Lewars. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Dordrecht, 2nd edition, 2011.
- [4] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.

A Eksempelkode

A.1 Python-kode

```
import pyscf
print('jeg fikk til å importere pyscf')
print('='*60)
basissett = 'STO-3G'
print('basissett:',basissett)
print('='*60)
etyn = pyscf.M(atom='etyn.xyz',basis=basissett)
etyn_hf = etyn.HF()
hv1 = etyn_hf.run()
hv2 = etyn_hf.analyze()
etyn_hf.mo_energy = etyn_hf.mo_energy
print('='*60)
etyn_mo_coeff = etyn_hf.mo_coeff
hv3 = pyscf.tools.dump_mat.dump_mo(etyn,etyn_mo_coeff)
hv4 = pyscf.tools.molden.from_scf(etyn_hf, 'etyn.molden')
```

A.2 Terminal-output

```
jeg fikk til å importere pyscf
=====
basissett: STO-3G
=====
converged SCF energy = -75.8534107042936
**** MO energy ****
MO #1  energy= -11.0001320708915  occ= 2
MO #2  energy= -10.9971487690953  occ= 2
MO #3  energy= -0.953776861264724  occ= 2
MO #4  energy= -0.705300763270203  occ= 2
MO #5  energy= -0.607237681268787  occ= 2
MO #6  energy= -0.349448191337812  occ= 2
MO #7  energy= -0.349448191335117  occ= 2
MO #8  energy= 0.397047189731146   occ= 0
MO #9  energy= 0.397047189810199   occ= 0
MO #10 energy= 0.55252729536626    occ= 0
MO #11 energy= 0.727374328444434    occ= 0
MO #12 energy= 1.47450380618789    occ= 0
** Mulliken atomic charges **
charge of  0C =   -0.08074
charge of  1C =   -0.08074
charge of  2H =    0.08074
charge of  3H =    0.08074
Dipole moment(X, Y, Z, Debye):  0.00000, -0.00001,  0.00000
=====
#0      #1      #2      #3      #4
0 C 1s   0.70188  -0.70206  -0.19316  0.12277  0.00299
0 C 2s   0.01725  -0.02974  0.48854  -0.34242  0.05629
0 C 2px  -0.00000  -0.00000  0.00000  -0.00000  0.00000
0 C 2py  -0.00000  0.00000  -0.00000  0.00000  -0.00000
0 C 2pz  -0.00064  -0.00460  0.16181  0.26927  -0.44406
1 C 1s   0.70188  0.70206  -0.19316  -0.12277  0.00299
```

1 C 2s	0.01725	0.02974	0.48854	0.34242	0.05629
1 C 2px	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
1 C 2py	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000
1 C 2pz	0.00064	-0.00460	-0.16181	0.26927	0.44406
2 H 1s	-0.00388	0.00457	0.12625	-0.33741	0.34823
3 H 1s	-0.00388	-0.00457	0.12625	0.33741	0.34823
	#5	#6	#7	#8	#9
0 C 1s	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000	-0.17598
0 C 2s	0.00000	0.00000	-0.00002	-0.00000	1.10253
0 C 2px	0.61963	-0.00001	0.00000	-0.84654	0.00000
0 C 2py	0.00001	0.61963	-0.84654	-0.00000	-0.00002
0 C 2pz	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.05415
1 C 1s	-0.00000	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.17598
1 C 2s	0.00000	0.00000	0.00002	0.00000	-1.10253
1 C 2px	0.61963	-0.00001	-0.00000	0.84654	-0.00000
1 C 2py	0.00001	0.61963	0.84654	0.00000	0.00002
1 C 2pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.05415
2 H 1s	0.00000	0.00000	0.00002	0.00000	-0.79125
3 H 1s	0.00000	0.00000	-0.00002	-0.00000	0.79125
	#10	#11			
0 C 1s	0.08551	-0.08533			
0 C 2s	-0.67790	1.03049			
0 C 2px	-0.00000	-0.00000			
0 C 2py	0.00000	0.00000			
0 C 2pz	0.64810	1.46043			
1 C 1s	0.08551	0.08533			
1 C 2s	-0.67790	-1.03049			
1 C 2px	0.00000	-0.00000			
1 C 2py	0.00000	-0.00000			
1 C 2pz	-0.64810	1.46043			
2 H 1s	0.91344	0.52395			
3 H 1s	0.91344	-0.52395			