



University of Groningen

Broken orbital symmetry in excited and ionized states of molecules

Jonkman, Harry Theo

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1975

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Jonkman, H. T. (1975). Broken orbital symmetry in excited and ionized states of molecules. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING.

De in dit proefschrift uitgevoerde berekeningen tonen aan dat Hartree-Fock berekeningen, waarin men eist dat de één electronfuncties of orbitals volgens de irreduceerbare representaties van de moleculaire puntgroep transformeren, in het algemeen slechte resultaten opleveren voor die toestanden die zijn ontstaan door de verwijdering van een electron uit een orbital welke in hoofdzaak op een set symmetrisch equivalente en relatief ver van elkaar verwijderde atomen is gelokaliseerd. Belangrijke verbeteringen kunnen worden verkregen door de symmetrie beperkingen op te heffen. Hierdoor wordt het overblijvende electron gat op één der equivalente atomen gelokaliseerd, waardoor mogelijkerwijs een betere beschrijving van de fysische situatie wordt verkregen. De achtergronden van deze verbeteringen en de situaties waarin ze van belang zijn, worden in dit proefschrift besproken. Na een algemene inleiding wordt in hoofdstuk 2 een overzicht van de Hartree-Fock benadering gegeven, terwijl tevens het effect wordt besproken van restricties die men aan de orbitals en de totale golffunctie kan opleggen.

In hoofdstuk 3 wordt de competitie tussen de gede-lokaliseerde en gelokaliseerde beschrijving aan de hand van de volgende eenvoudige model systemen besproken:

- i) een eenvoudig systeem waarin één electron twee equivalente posities kan bezetten
- ii) het He_2^+ systeem als een functie van de kernafstand. Dit systeem wordt op twee manieren onderzocht. In de eerste plaats worden een Heitler-London en een Molecular Orbital berekening met elkaar vergeleken, waarin men een minimale STO basisset voor helium kiest. Daarna worden er met een uitgebreide GTO

basisset Hartree-Fock berekeningen uitgevoerd waarin men al dan niet symmetrie beperkingen aan de orbitals oplegt.

Aangetoond wordt, dat de gelokaliseerde situatie enerzijds gestabiliseerd wordt door de afname van de electron repulsie energie en anderzijds gedestabiliseerd wordt door een toename van de kinetische energie. De kernattractie bijdrage tot de totale energie stabiliseert de gelokaliseerde situatie slechts merkbaar op kleine en gemiddelde kernafstanden. Het netto effect is een functie van de kernafstand. Door middel van een complete configuratie interactie berekening uitgaande van de door symmetrie beperkte oplossingen van een normale Hartree-Fock berekening voor He_2^+ , kan worden aangetoond dat de door het opheffen van de inversie symmetrie verkregen lokalisatie energie winst formeel identiek is met een belangrijk gedeelte van de conventionele correlatie energie. Juist deze orbital polarisatie bijdrage aan de correlatie energie is geheel verschillend voor de grondtoestand en de daaruit gevormde geexciteerde toestanden en is er de oorzaak van dat de berekende excitatie energien vaak slecht met de experimenteel bepaalde waarden overeen komen. In hoofdstuk 4 worden Hartree-Fock berekeningen aan p-benzoquinone en carbonsuboxide beschreven, waarin achtereenvolgens al dan niet symmetrie beperkingen aan de orbitals worden opgelegd. De symmetrie beperkte berekeningen leveren redelijk met het experiment overeenkomende waarden op voor excitatie en ionisatie energien van in de grondtoestand voornamelijk gedelocaliseerde pi electronen. Dit in tegenstelling met de resultaten die voor processen, waarbij lone pair electronen zijn betrokken, worden verkregen. In dit laatste geval worden inderdaad belangrijke verbeteringen gesignaleerd, indien men de symmetrie beperkingen op de orbitals opheft.

en uitgevoerd waar-
erkingen aan de
rde situatie ener-
fname van de elec-
gedestabiliseerd
sche energie. De
energie stabili-
chts merkbaar op
Het netto effect
oor middel van een
ekening uitgaande
singen van een nor-
 $\frac{1}{2}$, kan worden
van de inversie
ie winst formeel
te van de conven-
e orbital polari-
gie is geheel
de daaruit ge-
er de oorzaak van
aak slecht met de
n komen. In hoofd-
en aan p-benzoqui-
arin achtereenvol-
n aan de orbitals
e berekeningen
vereenkomende
e energien van in
aliseerde pi elec-
resultaten die voor
n zijn betrokken,
l worden inderdaad
d, indien men de
opheft.

Tenslotte zijn er numerieke aanwijzingen gevonden voor het voorkomen van pseudo Jahn-Teller instabiliteiten in verschillende geïoniseerde en aangeslagen toestanden van carbonsuboxide.