Datorstudioövning 2a: Lösning av egenvärdesproblem i Matlab. Beräkning av molekylorbitaler med Hückelmetoden.

Analys och Linjär Algebra, del C, K1/Kf1/Bt1, vt03

28 januari 2003

1 Introduktion

På dagens studioövning skall vi studera (matris)*egenvärdesproblemet*

$$Au = \lambda u, \tag{1}$$

där A är en kvadratisk $N \times N$-matris. Om $u \in \mathbb{R}^N$ är en icke-nollvektor och $\lambda \in \mathbb{R}$ är ett reellt tal sådana att (1) uppfylls, sägs u vara en *egenvektor* till A med motsvarande *egenvärde* λ.

Om A är en symmetrisk matris kallas (1) för ett *symmetriskt egenvärdesproblem.* Vi kommer speciellt att betrakta fallet $A = H$, där H är den (symmetriska) *Hückelmatris* som uppkommer vid approximativ beräkning av molekylorbitaler med Hückelmetoden. I detta fall beskriver egenvektorerna (u) π-orbitaler och egenvärdena (λ) motsvarande π-orbitalenergier.

Börja därför med att repetera det utdelade materialet *Introduktion till beräkning av molekylorbitaler med Hückelmetoden.*

2 Två inledande exempel

Vi börjar med att studera två enkla exempel, *eten* och *allylradikalen*, som vi kan lösa med handräkning. Observera att de egenvärdesproblem som uppkommer är sådana du kan ha sett/löst tidigare.

2.1 Eten

Betrakta eten: $CH_2 = CH_2$

1. Visa att etens Hückelmatris är $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$.

2. Beräkna för hand matrisens egenvärden och normerade (d.v.s. med längd lika med ett) egenvektorer.

3. Visa att egenvektorerna är ortogonala. (Det *måste* de vara eftersom matrisen är symmetrisk och egenvärdena olika!)

4. Beräkna *bindningsordningen* (i grundtillståndet).

2.2 Allylradikalen

Betrakta nu allylradikalen: $\mathrm{CH_2 = CH - CH_2 \cdot}$

Alla kolatomer är sp^2-hybridiserade och bidrar med var sin C2p-elektron (se *Solomons & Fryhle* sid. 577–580).

1. Visa att allylradikalens Hückelmatris är $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$.

   Notera att enkel- eller dubbelbindning i Lewisstrukturen alltså inte spelar någon roll – alla bindningar räknas som lika när man sätter upp Hückelmatrisen, under förutsättning att alla kolatomer är sp^2-hybridiserade och bidrar med var sin C2p-elektron till π-systemet.

2. Beräkna för hand matrisens egenvärden och normerade egenvektorer.

3. Verifiera att egenvektorerna är parvis ortogonala.

4. Beräkna de båda (lika stora!) bindningsordningarna. Kommentar?

3 Beräkning med Matlab

För större molekyler kan vi använda Matlab för att lösa de uppkomna egenvärdesproblemen. Vi betraktar som ett exempel *1,3-butadien*.

3.1 1,3-Butadien

Vi studerar alltså 1,3-butadien: $\mathrm{CH_2 = CH - CH = CH_2}$

(Se *Solomons & Fryhle* sid. 587–589.)

1. Visa att 1,3-butadiens Hückelmatris är $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$.

2. Skapa matrisen H i Matlab.
   Tips: Du kan skriva in matrisen direkt:

   ```
   >> H = [0 1 0 0; 1 0 1 0; ... ]; % Fyll i resten själv.
   ```

   Alternativt kan du börja med att skapa en matris med endast nollor och därefter "fylla på" med ettor:

```
>> H = zeros(4, 4);
>> H(1,2) = 1; H(2,1) = 1; ...
```

3. Beräkna matrisens egenvärden och egenvektorer i Matlab.
   Tips: Använd Matlab-kommandot `eig`. Skriv

   ```
   >> help eig
   ```

   och läs noga igenom hur det fungerar. Med kommandot

   ```
   >> [V, D] = eig(H);
   ```

   skapas dels en *diagonal* matris D som innehåller egenvärdena λ på huvuddiagonalen, dels en matris V vilken innehåller motsvarande (normerade) egenvektorer u som kolonner. Egenvärdet $D(1,1)$ motsvarar alltså egenvektorn $V(:,1)$, o.s.v. Observera att egenvärdena är ordnade i ***stigande*** följd: $D(1,1) < D(2,2) < D(3,3) < D(4,4)$. Detta betyder, eftersom $\beta < 0$, att den *lägsta* π-orbitalenergin $E_{\min} = \beta\lambda_{\max}$ hör till π-orbitalen $V(:,4)$.
   Kommentar: Ibland kan det vara önskvärt att istället ordna egenvärdena i avtagande följd. I detta fall skulle därmed energierna bli ordnade i stigande följd, vilket kan vara mer naturligt om man t.ex. vill rita ett energinivådiagram. En sådan sortering kan vi enkelt åstadkomma med kommandona `fliplr` och `flipud`:

   ```
   >> Vflipped = fliplr(V)           % Matris med kolonner
                                     % i omvänd ordning.
   >> Dflipped = flipud(fliplr(D))   % Både rader och kolon-
                                     % ner ‘flippas’.
   ```

4. Verifiera att molekylorbitalerna är parvis ortogonala.
   Tips: Matlab-kommandot `dot` är användbart! Skriv

   ```
   >> help dot
   ```

   för att lära dig hur det fungerar.

5. Beräkna bindningsordningarna P_{12}, P_{23} och P_{34}. Jämför med Lewisstrukturen!
   Tips: Eftersom endast de två orbitalerna med lägst energi är besatta fås t.ex.:

   ```
   >> P12 = 2*V(1,4)*V(2,4) + 2*V(1,3)*V(2,3)
   ```

   Kommentar: En extra-uppgift skulle kunna vara att skriva en Matlab-funktion som automatiserar denna kalkyl. Tänk igenom vilka indata funktionen behöver och hur summan lämpligen beräknas.

6. För att öva dig på att använda kommandot `eig`, samt för att verifiera dina tidigare handkalkyler, kan du också prova att skapa Hückelmatriserna för eten och allylradikalen i Matlab och lösa motsvarande egenvärdesproblem med `eig`.

4 Hückel Lab

För ännu större molekyler kan det kanske vara lite "jobbigt" att för hand skapa Hückelmatrisen. Matriserna D och V, innehållande egenvärden respektive egenvektorer, blir dessutom mer svåröverskådliga. Du kan då istället utnyttja programmet *Hückel Lab* där du bara behöver rita molekylen. Programmet skapar därefter automatiskt Hückelmatrisen, beräknar egenvärden och egenvektorer, samt illustrerar resultaten på ett överskådligt sätt.

4.1 1,3-Butadien i Hückel Lab

För att lära oss hur programmet fungerar skall vi börja med att upprepa kalkylen för 1,3-butadien, men nu med hjälp av *Hückel Lab*. Börja med att skriva

```
>> setmatlabpath
```

för att lägga till de bibliotek som behövs till Matlab's sökväg.[1] Därefter kan du med kommandot

```
>> huckel_lab
```

starta *Hückel Lab*.

När programmet startar befinner det sig i *Draw* mode, i vilken du ritar din molekyl. (Du ser vilken mode du befinner dig i, och kan också byta mode, med den rosa knappen uppe till vänster.) Placera ut fyra kolatomer genom att klicka på (i närheten av) fyra gridpunkter. Bindningar skapar du genom att "klicka och dra" från en kolatom till en annan.

Skulle du rita fel kan du antingen trycka på *Clear* och börja om, eller byta till *Delete* mode. I *Delete* mode kan du ta bort enskilda atomer och bindningar genom att klicka på dem.

När du är färdig trycker du på *Compute*. Programmet skapar då Hückelmatrisen för den molekyl du ritat, beräknar egenvärden och egenvektorer (d.v.s. energier och molekylorbitaler), samt byter till *Plot MO* mode och illustrerar resultaten grafiskt. I axlarna till höger ritas ett energinivådiagram och i axlarna till vänster (där du just ritat molekylen) visas molekylorbitalen med lägst energi. Färgen på varje atom anger tecknet för koefficienten framför motsvarande atomorbital och storleken är ett mått på koefficientens absolutbelopp.

Du kan också visa övriga molekylorbitaler genom att klicka på respektive energinivå (den som för tillfället visas är streckad), alternativt "stega" dig fram med knapparna *Up* och *Dwn*.

[1] Om du ändå skulle ha problem med att starta *Hückel Lab* kan du manuellt uppdatera sökvägen med kommandot: `>> addpath K:\Matkfkb\Matlab -end`

1. Titta på samtliga molekylorbitaler. Jämför med *Figur 13.5* på sidan 589 i *Solomons & Fryhle*.

Du kan spara molekylen genom att välja *Save As...* från menyn *File*.

2. Spara molekylen som *butadien.hcl* (eller bara *butadien* så lägger programmet självt till ändelsen *.hcl*) i ett av dina egna bibliotek.
   (Eller skapa ett nytt, t.ex. *H:\Molekyler*, där du sparar den.)

Du kan slutligen *exportera* Hückelmatrisen, egenvärden och egenvektorer från *Hückel Lab*'s (lokala) arbetsarea till Matlab's arbetsarea för variabler (så att du kan arbeta vidare med dem från kommandoprompten, om du t.ex. vill beräkna bindningsordningar). Välj då *Export Data* från menyn *Export*. Tre matriser exporteras:

```
Huckel_BondMatrix
Huckel_Energies
Huckel_Orbitals
```

`Huckel_BondMatrix` är den "vanliga" Hückelmatrisen.
`Huckel_Energies` är en *vektor* innehållande egenvärdena ordnade i avtagande följd så att det största egenvärdet, d.v.s. den lägsta energin, står först. I termer av matriserna `D` och `Dflipped` så är alltså `Huckel_Energies(1) = D(4,4) = Dflipped(1,1)`, o.s.v.
`Huckel_Orbitals` innehåller motsvarande (normerade) egenvektorer och analogt ligger molekylorbitalen med lägst energi i kolonn 1, o.s.v. Vi har alltså i princip `Huckel_Orbitals = Vflipped`.

3. Exportera dessa data och titta på dem.
   Tips: För att se atomnumreringen markerar du *Show Atom Numbers* i menyn *Plot*. Du måste befinna dig i *Plot MO* mode för att kunna se numreringen.

4.2 Allylradikalen i Hückel Lab

Genomför nu även kalkylen för allylradikalen igen, den här gången i *Hückel Lab*. Välj *New* från menyn *File* och framskrid sedan som ovan.

1. Titta på samtliga molekylorbitaler. Jämför med *Figur 13.2* på sidan 578 i *Solomons & Fryhle*.

2. Hur gör du för att illustrera en *allylanjon* respektive en *allylkatjon*? (Se *Solomons & Fryhle* sid. 580–581.) Vad skiljer dessa tre molekyler åt?
   Tips: Du kan lägga till och ta bort elektroner med knapparna längst ned till vänster.

4.3 Bensen

Rita en *bensenmolekyl* och studera hur molekylorbitalerna ser ut. Jämför med *Figur 3.39* på sidan 155 i *Atkins & Jones*. Hur återspeglas symmetrin hos bensenmolekylen i molekylorbitalernas utseende? Notera att vi här har två *dubbla* egenvärden.

4.4 Karoten och Lykopen

Senare i kemikursen kommer ni att få göra en laboration där ni skall isolera *karoten* från morotspuré alternativt *lykopen* från tomatpuré. Hur ser karoten respektive lykopen ut? (Se *Atkins & Jones* eller *Solomons & Fryhle*.)

I Hückelberäkningar tittar man endast på de atomer som ingår i det konjugerade systemet:

1. Rita karoten respektive lykopen. Blir det någon skillnad?

2. Notera egenvärdet λ för HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) respektive LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Spara dessa data till kemilaborationen! UV-data kan korreleras till skillnaden mellan HOMO och LUMO (se *Solomons & Fryhle* sid. 593–594). Ni skall jämföra hur bra era egna UV-data (våglängder) för karoten eller lykopen stämmer med de värden ni räknat ut.

3. Ett Matlab-kommando som kan vara bra att känna till är `spy`. Exportera data och ge kommandot:

   ```
   >> spy(Huckel_BondMatrix)
   ```

   Vad ser du?