Computer practikum QCB III, Opdracht 4

13 mei 2004

4 MO berekening voor B_2

Opgave 4.1 *Maak een simpel MO model voor B_2 met de onderstaande gegevens. Omdat we de berekening met* MATLAB *uitvoeren hoeft de AO basis niet symmetrie-aangepast te worden.*

Schets het gevonden MO-diagram, geef de orbital energieën en de MO-typen ($(2s)\sigma, (2s)\sigma^*, (2p)\sigma, (2p)\pi_x$, enz.). Geef ook de bezetting volgens het aufbau principe en bepaal de spin-multipliciteit volgens de regels van Hund. Schrijf de meer-elektronengolffunctie op in determinant notatie.

- Plaats kern A op $(0, 0, -R/2)$ en kern B op $(0, 0, R/2)$, met $R = 3\ a_0$.
- Laat de 1s orbitalen buiten beschouwing en kies de volgende AO basis:

$$\begin{aligned} &\{\phi_1, \ldots, \phi_8\} = \\ &\quad \{\phi_{2s,A}, \phi_{2p_x,A}, \phi_{2p_y,A}, \phi_{2p_z,A}, \phi_{2s,B}, \phi_{2p_x,B}, \phi_{2p_y,B}, \phi_{2p_z,B}\} \end{aligned} \tag{1}$$

- Neem aan dat deze AO's genormeerd zijn.
- De overlap matrix-elementen en de effectieve Hamiltoniaan matrix-elementen zijn gedefiniëerd door

$$S_{i,j} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \tag{2}$$

$$H_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{h}_{eff} | \phi_j \rangle \tag{3}$$

Gegeven zijn:

$$S_{1,5} = 0.20 \tag{4}$$

$$S_{2,6} = 0.17 \tag{5}$$

$$S_{4,8} = -0.25 \tag{6}$$

Gebruik symmetrie overwegingen om $S_{3,7}$ te bepalen. Neem aan dat alle overige, niet-diagonaal elementen van de S-matrix nul zijn.

- Voor de atomaire integralen is gegeven:

$$H_{1,1} = -0.5 \tag{7}$$
$$H_{2,2} = -0.1 \tag{8}$$
$$H_{4,4} = -0.1 \tag{9}$$

  Het matrix element $H_{3,3}$ volgt uit symmetrie.

- Veronderstel voor de resonantie-integralen (de niet-diagonaal elementen) dat

$$H_{i,j} = -1.1\, S_{i,j} \quad (i \neq j) \tag{10}$$

MATLAB aanwijzingen:

- Maak een apart MATLAB script voor iedere opgave.

- Initialiseer matrices voordat je elementen waarden geeft, b.v.:

```
n = 8
H = zeros(n)
S = eye(n)
```

- Zorg dat je getallen die gelijk moeten zijn maar één keer in je script heb staan, dit voorkomt vergissingen, b.v.:

```
S(1,5) = 0.20
S(5,1) = S(1,5)
```

- Controleer of matrices hermitisch zijn (`norm(S-S')`) voor je verder rekent.

- Voor het oplossen van het gegeneraliseerde eigenwaarden probleem kun je gebruiken:

```
[C,e]=g_diag(H,S)
```

  Deze routine geeft de gesorteerde eigenwaarden in de kolom-vector `e` en de bijbehorende eigenvectoren als kolommen van de matrix C. De eigenvectoren zijn genormeerd, d.w.z, `C'*S*C` is, afgezien van kleine afrondingsfouten, gelijk aan de eenheidsmatrix (laat zien dat dit inderdaad genormeerde MOs geeft).

Opgave 4.2 *In de vorige opgave hebben we aangenomen dat de matrix-elementen tussen $\phi_{2s,A}$ en $\phi_{2p_z,B}$, nul zijn. Daar is geen symmetrie argument voor, en eigenlijk is het energie verschil ook te klein voor deze benadering. Onderzoek wat er gebeurt als we het model uitbreiden met:*

$$S_{1,8} = -0.4 \tag{11}$$

Denk goed na over de waarde van $S_{4,5}$. Gebruik vgl. (10) voor de Hamiltoniaan. Vergelijk de oude en nieuwe orbital energieën en MOs en probeer een kwalitatieve verklaring te geven voor de verschillen.

Opgave 4.3 *Maak een symmetrie-aangepaste basis en transformeer de overlap matrix en de Hamiltoniaan uit de vorige opgave naar deze basis.*

Aanwijzingen:

- Je kunt een symmetrie-aangepaste lineaire combinatie van AOs (SA-AOs) χ_j uitdrukken in de oorspronkelijke basis als:

  $$\chi_j = \sum_{i=1}^{8} \phi_i D_{i,j}. \tag{12}$$

  Als je bijvoorbeeld definieert

  $$\chi_1 = \phi_{2s,A} + \phi_{2s,B} \tag{13}$$

  krijg je $D_{1,1} = D_{5,1} = 1$, waarbij de overige elementen van de eerste kolom van de matrix D nul zijn. De overlap matrix in de symmetrie-aangepaste basis ($\widetilde{S}$) kun je nu berekenen als

  $$\widetilde{S}_{i,j} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \tag{14}$$

  Vul de definitie van χ_i en χ_j in (vgl. 12) en laat zien dat

  $$\widetilde{S} = D^\dagger S D. \tag{15}$$

- Leidt ook een uitdrukking af voor de Hamiltoniaan ($\widetilde{H}$) in de symmetrie-aangepaste basis.

- Zorg dat SA-AOs van dezelfde symmetrie (hetzelfde gedrag onder alle symmetrie-operatoren voor B_2) naast elkaar staan in de matrix D.

Opgave 4.4 *Herhaal de MO berekening in de symmetrie-aangepaste basis en vergelijk de orbital energieën met de eerder gevonden resultaten.*

Opgave 4.5 *Transformeer de MOs, die nu uitgedrukt zijn in de symmetrie aangepaste basis, terug naar de oorspronkelijke basis. Controleer het resultaat.*

Opgave 4.6 *Stel, je hebt de matrices $\widetilde{H}$ en $\widetilde{S}$ berekent. Hoe kun je nu* alleen *de σ_g MOs berekenen?*

Hint: als je alleen, b.v., de derde en de vijfde rij en kolom van een matrix A wilt hebben kun je dit doen met:

```
ind=[3 5]
a=A(ind,ind)
```