

# Chemische binding, MOL056, opgaven week 1

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 31-aug-2011

## Vraag 1: Hamiltoniaan voor $\text{H}_2^+$

Gegeven zijn de volgende variabelen:

de posities van de kernen:	$\mathbf{R}_A$ en $\mathbf{R}_B$
de positie van het elektron:	$\mathbf{r}$
de lading van de kernen:	$+e$
de lading van het elektron:	$-e$
de massa van de kernen:	$M$
de massa van het elektron:	$m_e$

- 1a. Geef de Hamiltoniaan  $\hat{H}_{\text{tot}}$  van  $\text{H}_2^+$ : houd rekening met de kinetische energie van alle deeltjes en met alle Coulomb interacties.

In de eerste stap van de Born-Oppenheimer benadering wordt de kinetische energie van de kernen verwaarloosd, en krijgen de kernen een vaste positie. Kies

$$\mathbf{R}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -R/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R/2 \end{pmatrix}.$$

- 1b. Geef de elektronische Hamiltoniaan  $\hat{H}_{\text{el}}$  van  $\text{H}_2^+$  in atomic units ( $\hbar = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$ ).
- 1c. Schrijf  $\hat{H}_{\text{el}}$  als de som van een elektronische Hamiltoniaan  $\hat{H}_A$  van een waterstof atoom op plaats  $\mathbf{R}_A$  en een extra term  $\hat{V}_A$ .
- 1d. Kun je het verschil tussen een waterstof atoom op plaats  $\mathbf{R}_A$  en een proton op plaats  $\mathbf{R}_B$  zien aan de Hamiltoniaan? Kun je het zien aan de golf functie? Zo ja, hoe?

## Vraag 2: Normering 1-deeltjes golf functie

De norm van een willekeurige golf functie  $\Psi$  wordt gegeven door

$$|\Psi| \equiv \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

Voor golf functies  $\Psi_1(\mathbf{r})$  en  $\Psi_2(\mathbf{r})$  die alleen afhangen van de plaats van een elektron

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

wordt het inproduct gegeven door

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \iiint \Psi_1^*(\mathbf{r}) \Psi_2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Hier is het volume element  $d^3\mathbf{r}$  een verkorte notatie voor  $dx dy dz$ .

- 2a.** Stel, de golffunctie  $\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$  is genormeerd. Wat is de kans het elektron aan te treffen in een infinitesimaal doosje met:

$$\begin{aligned} x_0 &< x < x_0 + dx \\ y_0 &< y < y_0 + dy \\ z_0 &< z < z_0 + dz \end{aligned}$$

- 2b.** Laat zien dat de kans het elektron, beschreven door de genormeerde golffunctie  $\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ , ergens in de ruimte aan te treffen, gelijk is aan 1.
- 2c.** Geef de formule voor de elektronen-dichtheid  $\rho(\mathbf{r})$ , voor het elektron beschreven door de niet-genormeerde golffunctie  $\Psi(\mathbf{r})$ .

### Vraag 3: LCAOs

Gegeven is een  $n$ -dimensionale, één-elektron basis

$$B = \{\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_n(\mathbf{r})\}.$$

De basis is niet orthonormaal, de overlap matrix  $\mathbf{S}$  heeft elementen

$$(\mathbf{S})_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij}.$$

De golffunctie  $\Psi(\mathbf{r})$  is een lineaire combinatie van de basis functies

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \phi_i(\mathbf{r}) c_i.$$

- 3a.** Bereken de norm  $N$  van de golffunctie  $\Psi$  uitgedrukt in overlap matrixelementen  $S_{ij}$  en (mogelijk complexe) expansie-coëfficiënten  $c_i$ .
- 3b.** Laat zien dat de norm  $N$  in matrix-vector notatie geschreven kan worden als

$$N = \sqrt{\mathbf{c}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{c}}.$$

De verwachtingswaarde van de Hamiltoniaan  $\hat{H}$  voor de toestand beschreven door de golffunctie  $\Psi$  wordt gegeven door

$$\langle \hat{H} \rangle \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

- 3c.** Geef de definitie van Hamiltoniaan matrixelementen  $(\mathbf{H})_{ij}$  en geef de formule voor de verwachtingswaarde  $\langle \hat{H} \rangle$  in matrix-vector notatie.

### Vraag 4: Lineaire variatierekening

Gegeven is een *orthonormale basis*

$$B = \{\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_n(\mathbf{r})\}.$$

De verwachtingswaarde van de Hamiltoniaan  $E(\mathbf{c})$ , voor een golffunctie  $\Psi$ , met reële expansie-coëfficiënten  $\mathbf{c}$  wordt gegeven door (ga na)

$$E(\mathbf{c}) = \frac{\mathbf{c}^T \mathbf{H} \mathbf{c}}{\mathbf{c}^T \mathbf{c}}.$$

Volgens de methode van de lineaire variatierekening kunnen de coëfficiënten  $\mathbf{c}$  die de energie minimaliseren gevonden worden als eigenvectoren van de Hamiltoniaan matrix  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{c}$$

Dit kan o.a. afgeleid worden door de afgeleiden van de verwachtingswaarde naar de expansie-coëfficiënten  $c_i$  gelijk te stellen aan 0:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} E(\mathbf{c}) = 0, \quad i = 1, \dots, n$$

Laat dit zien, gebruik makend van de volgende aanwijzingen:

- Gebruik de formule voor het differentiëren van een breuk

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \frac{T}{N}$$

met  $T = \mathbf{c}^T \mathbf{H} \mathbf{c}$  en  $N = \mathbf{c}^T \mathbf{c}$ .

- Laat zien dat

$$\frac{\partial}{\partial c_i} N = 2c_i$$

en

$$\frac{\partial}{\partial c_i} T = 2(\mathbf{H} \mathbf{c})_i$$

- Het blijkt handig de vergelijking met  $N$  te vermenigvuldigen:

$$N \frac{\partial}{\partial c_i} \frac{T}{N} = 0$$

### Vraag 5: Potentiaalcurven $\text{H}_2^+$

De voor deze opgave benodigde formules zijn te vinden in 10.3 van McQuarrie. Gebruik bij deze opgave een (grafische) rekenmachine of een computer (met spreadsheet of MATLAB o.i.d.)

- Bereken de potentiaalcurven van de grondtoestand en eerste aangeslagen toestand van  $\text{H}_2^+$  met lineaire variatierekening in een minimale basis, in de Born-Oppenheimer benadering. Gebruik b.v. een rooster van  $R$  punten:  $R = 1.0, 1.05, \dots, 8 a_0$ .
- Bepaal de evenwichtsafstand  $R_e$  en dissociatie-energie  $D_e$  in atomic units. Gebruik een fijner grid voor een nauwkeuriger antwoord.
- Wat is de elektronische excitatie-energie voor  $R = R_e$ ?