Chemische binding 2010, opgaven week 1

Gerrit C. Groenenboom, 1 september 2010

Vraagstuk 1: Hamiltoniaan voor H_2^+

1a.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{tot}} &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{R_B} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2_{r} \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B|}.\end{aligned}$$

1b.

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = -\frac{1}{2}\nabla^2_r - \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|} - \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B|} + \frac{1}{|\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B|}.$$

1c.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{el}} &= \hat{H}_A + \hat{V}_A \\ \hat{H}_A &= -\frac{1}{2}\nabla^2_r - \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|} \\ \hat{V}_A &= -\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B|} + \frac{1}{|\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B|}.\end{aligned}$$

1d. De Hamiltoniaan hangt alleen af van het aantal en het type deeltjes. De ladingsverdeling en andere eigenschappen van het systeem wordt bepaald door de golffunctie. Een niet symmetrische ladingsverdeling in H_2^+ (waterstofatoom + proton) kan beschreven worden met een superpositie (lineaire combinatie) van een even (gerade) en een oneven (ungerade) moleculaire orbitaal.

Vraagstuk 2: Normering 1-deeltjes golffunctie

2a. De kans het elektron aan te treffen in het doosje:

$$|\widetilde{\Psi}(x_0, y_0, z_0)|^2 dx\, dy\, dz.$$

2b. De kans het elektron ergens aan te treffen is

$$\iiint |\widetilde{\Psi}(\boldsymbol{r})|^2 dx\, dy\, dz = 1.$$

2c. De elektronendichtheid is uitgedrukt in een genormeerde golffunctie is

$$\rho(\boldsymbol{r}) = |\widetilde{\Psi}(\boldsymbol{r})|^2.$$

Met

$$\widetilde{\Psi}(\boldsymbol{r}) = \frac{\Psi(\boldsymbol{r})}{\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}}$$

krijgen we dus

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{|\Psi(\boldsymbol{r})|^2}{\langle\Psi|\Psi\rangle}.$$

Vraagstuk 3: LCAOs

3a. Let op: kies dummy sommatie-indices verschillend in bra en ket (i en j)!

$$\begin{aligned}
N^2 &= \langle\Psi|\Psi\rangle \\
&= \langle\sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i(\boldsymbol{r})|\sum_{j=1}^{n}\phi_j(\boldsymbol{r})c_j\rangle \\
&= \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\langle c_i\phi_i(\boldsymbol{r})|\phi_j(\boldsymbol{r})c_j\rangle \\
&= \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^*\langle\phi_i(\boldsymbol{r})|\phi_j(\boldsymbol{r})\rangle c_j \\
&= \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* S_{ij} c_j,
\end{aligned}$$

dus

$$N = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* S_{ij} c_j}.$$

3b.

$$\begin{aligned}
N^2 &= \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* S_{ij} c_j \\
&= \sum_{i=1}^{n} c_i^* (\boldsymbol{S}\boldsymbol{c})_i \\
&= \boldsymbol{c}^\dagger \boldsymbol{S}\boldsymbol{c},
\end{aligned}$$

dus

$$N = \sqrt{\boldsymbol{c}^\dagger \boldsymbol{S}\boldsymbol{c}}$$

3c. Matrixelementen van de Hamiltoniaan:

$$(\boldsymbol{H})_{ij} = \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle.$$

Verwachtingswaarde:

$$\langle\hat{H}\rangle = \frac{\boldsymbol{c}^\dagger \boldsymbol{H}\boldsymbol{c}}{\boldsymbol{c}^\dagger \boldsymbol{S}\boldsymbol{c}}.$$

Vraagstuk 4: Lineaire variatierekening

Gegeven:

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

Gebruik notatie:

$$\dot{N} = \frac{\partial}{\partial c_i} N \quad \text{etc.}$$

Dan

$$\dot{N} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^{n} c_j^2 = \sum_j 2c_j \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \sum_j 2c_j \delta_{ij} = 2c_i$$

en

$$\begin{aligned}
\dot{T} &= \frac{\partial}{\partial c_i} \boldsymbol{c}^T \boldsymbol{H}\boldsymbol{c} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j H_{jk} c_k \\
&= \sum_j \sum_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} H_{jk} c_k + \sum_j \sum_k c_j H_{jk} \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \\
&= \sum_j \sum_k \delta_{ij} H_{jk} c_k + \sum_j \sum_k c_j H_{jk} \delta_{ik} \\
&= \sum_k H_{ik} c_k + \sum_j c_j H_{ji} \\
&= \sum_k H_{ik} c_k + \sum_j c_j H_{ij} \\
&= 2 \sum_k H_{ik} c_k = 2(\boldsymbol{H}\boldsymbol{c})_i.
\end{aligned}$$

Verder geldt

$$\dot{E} = \frac{\dot{T}N - T\dot{N}}{N^2} = 0$$

en na vermeningvuldigen met N:

$$\dot{T} - \frac{T}{N}\dot{N} = 0$$

oftwel

$$2(\boldsymbol{H}\boldsymbol{c})_i - E2c_i = 0, \quad i = 1, \ldots, n$$

en in matrix-vector notatie

$$\boldsymbol{H}\boldsymbol{c} = E\boldsymbol{c}.$$