Chemische binding, MOL056, opgaven week 2

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 15-sep-2011

Vraag 1: Matrix eigenwaardenproblemen

Lineaire variatierekening met een n-dimensionale orthonormale basis leidt tot een gewoon matrix eigenwaardenprobleem

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

De eigenwaarden $E_i, i = 1, \ldots, n$ kunnen gevonden worden als nulpunten van het karakteristieke polynoom

$$p(E) = \det(\boldsymbol{H} - E\mathbf{1}),$$

waarbij $\mathbf{1}$ een $n \times n$ eenheidsmatrix is, $(\mathbf{1})_{ij} = \delta_{ij}$.

1a. Bereken de eigenwaarden en eigenvectoren van

$$\boldsymbol{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

1b. Bereken de eigenwaarden en eigenvectoren van

$$\boldsymbol{H}_2 = \begin{pmatrix} 917 + \sqrt{2} & -0.3\pi \\ -0.3\pi & 917 + \sqrt{2} \end{pmatrix}.$$

Gegeven zijn de eigenvectoren $\boldsymbol{u}_i$, met eigenwaarden λ_i van de $n \times n$ Hamiltoniaan matrix $\boldsymbol{H}$

$$\boldsymbol{H}\boldsymbol{u}_i = \lambda_i \boldsymbol{u}_i, \qquad i = 1, \ldots, n$$

Gegeven is verder de matrix

$$\boldsymbol{H}' = \boldsymbol{H} + \mu\mathbf{1}.$$

1c. Laat zien dat de vectoren $\boldsymbol{u}_i$ ook eigenvectoren zijn van $\boldsymbol{H}'$.

1d. Wat zijn de bijbehorende eigenwaarden λ_i' van $\boldsymbol{H}'$ (uitgedrukt in λ_i en μ)?

1e. Geef de eigenvectoren en eigenwaarden van

$$\boldsymbol{H}'' = \alpha\mathbf{1} + \beta\boldsymbol{H}.$$

1f. Gebruik de gevonden resultaten voor het vinden van eigenwaarden en eigenvectoren van de 2×2 matrix

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

1g. Stelling: het veranderen van het nulpunt van energie of het veranderen van energie-eenheid heeft geen invloed op de golffunctie. Mee eens?

Vraag 2: Matrix notatie

Gegeven is de $n \times n$ matrix $\boldsymbol{U}$ met kolommen $\boldsymbol{u}_i$, $i = 1, \ldots, n$

$$\boldsymbol{U} = [\boldsymbol{u}_1 \ \boldsymbol{u}_2 \ \cdots \ \boldsymbol{u}_n] \, .$$

2a. Welke van onderstaande vergelijkingen is juist?

$$[\lambda_1 \boldsymbol{u}_1 \ \lambda_2 \boldsymbol{u}_2 \ \cdots \ \lambda_n \boldsymbol{u}_n] = (\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n) \boldsymbol{U} \tag{1}$$

$$[\lambda_1 \boldsymbol{u}_1 \ \lambda_2 \boldsymbol{u}_2 \ \cdots \ \lambda_n \boldsymbol{u}_n] = \boldsymbol{U} \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{pmatrix} \tag{2}$$

$$[\lambda_1 \boldsymbol{u}_1 \ \lambda_2 \boldsymbol{u}_2 \ \cdots \ \lambda_n \boldsymbol{u}_n] = \boldsymbol{U} \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n \end{pmatrix} . \tag{3}$$

Vergelijking (1) uit vraag 1 kan geschreven worden als

$$\boldsymbol{HU} = \boldsymbol{U\Lambda}.$$

2b. Geef een formule voor de matrix-elementen $\boldsymbol{\Lambda}_{i,j}$ van de $n \times n$ matrix $\boldsymbol{\Lambda}$.

Stel, de eigenvectoren $\boldsymbol{u}_i$, $i = 1, \ldots, n$, zijn genormeerd en onderling orthonormaal.

2c. Laat zien dat $\boldsymbol{U}$ unitair is, d.w.z.,

$$\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U} = \boldsymbol{1}.$$

2d. Laat zien dat

$$\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{HU}$$

diagonaal is en geef de diagonaalelementen.

Vraag 3: Nog meer matrix eigenwaardenproblemen

3a. Bereken de eigenwaarden en eigenvectoren van

$$\boldsymbol{H}_1 = \begin{pmatrix} 100 & 1 \\ 1 & -100 \end{pmatrix} .$$

3b. Bereken de eigenwaarden en eigenvectoren van

$$\boldsymbol{H}_2 = \begin{pmatrix} 110 & 1 \\ 1 & -90 \end{pmatrix} .$$