Chemische binding 2010, opgaven week 1

Gerrit C. Groenenboom, 1 september 2010

Vraagstuk 1: Normering 1-deeltjes golffunctie

1a. De kans het elektron aan te treffen in het doosje:

$$\int_{x_0}^{x_0+dx} dx \int_{y_0}^{y_0+dy} dy \int_{z_0}^{z_0+dz} dz\, |\widetilde{\Psi}(\boldsymbol{r})|^2$$

Substitueer x voor $x' = x - x_0$, y voor $y' = y - y_0$ en z voor $z' = z - z_0$:

$$\int_0^{dx} dx' \int_0^{dy} dy' \int_0^{dz} dz'\, |\widetilde{\Psi}(x' + x_0, y' + y_0, z' + z_0)|^2$$

Omdat we een infinitesimaal klein doosje beschouwen, kunnen we aannemen dat de golffunctie niet veranderd binnen de intervallen.

$$|\widetilde{\Psi}(x_0, y_0, z_0)|^2 \int_0^{dx} dx' \int_0^{dy} dy' \int_0^{dz} dz'$$

Merk hier op dat $x' = y' = z' = 0$ aan het begin van de intervallen. De integralen kunnen nu gemakkelijk worden uitgewerkt. De kans om het elektron aan te treffen in het doosje is:

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

1b. De kans het elektron ergens aan te treffen is

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

1c. 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 2: LCAOs

2a. 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

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

2b.

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

dus

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

2c. 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 3: Hamiltoniaan voor H_2^+

3a.

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

3b.

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

3c.

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

3d. De elektronische Hamiltoniaan hangt alleen af van het aantal en het type deeltjes en de posities van de kernen. 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 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

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

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

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

en in matrix-vector notatie

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