Chemische binding, MOL056, uitwerkingen week 2

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universeit Nijmegen, 15-sept-2011

Vraag 1: Matrix eigenwaardenproblemen

1a. Eigenwaarde $E_1 = 1$, eigenvector

$$\boldsymbol{u}_1 = N_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Eigenwaarde $E_2 = -1$, eigenvector

$$\boldsymbol{u}_2 = N_2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

De eigenvectoren zijn genormeerd als $N_1 = N_2 = 1/\sqrt{2}$.

1b. Eigenwaarde $E_1 = 917 + \sqrt{2} - 0.3\pi$, eigenvector $\boldsymbol{u}_1$ zoals hierboven.
Eigenwaarde $E_2 = 917 + \sqrt{2} + 0.3\pi$, eigenvector $\boldsymbol{u}_2$ zoals hierboven.

1c.

$$\boldsymbol{H}'\boldsymbol{u}_i = (\boldsymbol{H} + \mu\boldsymbol{1})\boldsymbol{u}_i = \boldsymbol{H}\boldsymbol{u}_i + \mu\boldsymbol{u}_i = \lambda_i\boldsymbol{u}_i + \mu\boldsymbol{u}_i = (\lambda + \mu)\boldsymbol{u}_i.$$

1d. De eigenwaarde behorende bij eigenvector $\boldsymbol{u}_i$ is dus $\lambda_i + \mu$.

1e. Eigenvectoren $\boldsymbol{u}_i$ met eigenwaarden $\alpha + \beta\lambda_i$.

1f. Eigenwaarden $\alpha + \beta$ met eigenvector $\boldsymbol{u}_1$ en eigenwaarde $\alpha - \beta$ met eigenvector $\boldsymbol{u}_2$.

1g. Ja - de eigenvectoren van $\boldsymbol{H}''$ zijn gelijk aan die van $\boldsymbol{H}$ (opgave 1d), en onafhankelijk van het nulpunt van energie (α) of de eenheid van energie (oftewel β).

Vraag 2: Matrix notatie

2a. Vergelijking (3) is juist:

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

In vergelijking (1) staat links een matrix en rechts een rij- vector. In vergelijking (2) staat links een matrix en rechts een kolom-vector.

2b.

$$(\boldsymbol{\Lambda})_{ij} = \lambda_i\delta_{ij}.$$

2c.

$$(\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U})_{i,j} = \boldsymbol{u}_i^\dagger \boldsymbol{u}_j = \delta_{ij}.$$

Dus

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

2d.

$$(\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{H} \boldsymbol{U})_{ij} = \boldsymbol{u}_i^\dagger \boldsymbol{H} \boldsymbol{u}_j = \boldsymbol{u}_i^\dagger (\lambda_j \boldsymbol{u}_j) = \lambda_j \delta_{ij}.$$

Of in matrix notatie

$$\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{H} \boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}^\dagger (\boldsymbol{H} \boldsymbol{U}) = \boldsymbol{U}^\dagger (\boldsymbol{U} \boldsymbol{\Lambda}) = (\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}) \boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{\Lambda}.$$

Vraag 3: Nog meer matrix eigenwaardenproblemen

3a. Bereken de eigenwaarden en eigenvectoren van

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

Eigenwaarden:

$$E_\pm = \pm\sqrt{10\,001} = \pm 100\sqrt{1.0001} \approx \pm 100 \times 1.00005 = \pm 100.005$$

Eigenvectoren (slechts bij benadering genormeerd)

$$\boldsymbol{c}_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ E_+ - 100 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 \\ 0.005 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{c}_- = \begin{pmatrix} E_- + 100 \\ 1 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} -0.005 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

3b. Merk op

$$\boldsymbol{H}_2 = 10 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \boldsymbol{H}_1,$$

dus de eigenvectoren zijn hetzelfde en de eigenwaarden zijn 10 hoger.