

Opdracht 3

18 september 2003

3 Niet orthonormale basis

Gegeven is een n -dimensionale basis $B = \{\phi_1, \dots, \phi_n\}$ en een Hamiltoniaan \hat{H} . De basis is niet orthonormaal, de matrix elementen van de zogenaamde overlap matrix \mathbf{S} zijn gegeven door

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} \quad (1)$$

en de matrix elementen van de Hamiltoniaan \hat{H} zijn gegeven door:

$$\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = H_{ij} \quad (2)$$

Opgave 3.1 Vul de expansie van de golf functie ψ in de basis B

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (3)$$

in in de Schrödinger vergelijking

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4)$$

en bereken de inproducten met de basis functies. Schrijf het resultaat in matrix notatie. Dit resultaat wordt een generaliseerd eigenwaarden probleem genoemd.

Opgave 3.2 Leidt een formule af voor de norm van ψ uitgedrukt in de vector met expansiecoëfficiënten (\mathbf{c}) en de matrix de overlapmatrix \mathbf{S} .

Matrix eigenwaarden problemen van dimensie twee zijn goed zonder computer te doen.

Opgave 3.3 Los het gewone matrix eigenwaarden probleem

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (5)$$

op voor het speciale geval dat

$$\begin{aligned} H_{1,1} &= H_{2,2} = \alpha \\ H_{1,2} &= H_{2,1} = \beta. \end{aligned} \quad (6)$$

Geef de twee eigenwaarden en de bijbehorende (genormeerde) eigenvectoren. Wat is de laagste eigenwaarde (gegeven is $\beta < 0$)?

Opgave 3.4 *Wat is de hoek tussen de eigenvectoren?*

Opgave 3.5 *Maak deze opgave pas als je tijd over hebt of anders thuis. Herhaal opgave 3.3 voor een niet orthonormale basis. Neem \mathbf{H} als in vgl. (6) en voor de overlap matrix:*

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

3.1 Het H_2^+ ion

We gaan nu proberen de Schrödinger vergelijking voor het H_2^+ ion op te lossen. We gebruiken hierbij de Born-Oppenheimer benadering en we kiezen een minimale basis bestaande uit de $1s$ atomaire orbitalen voor de H-atomen.

Opgave 3.6 *Schrijf de elektronische Hamiltoniaan \hat{H} op voor H_2^+ in atomic units.*

Het (genormeerde) $1s$ orbitaal voor een H-atoom in de oorsprong van een assenstelsel is gegeven door

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, \quad \text{met } r = |\mathbf{r}| \quad (8)$$

Deze functie is dus een oplossing van de Schrödinger vergelijking van het H-atoom:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right] \phi_{1s}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \phi_{1s}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Kies de H atoomkernen op de posities \mathbf{R}_A en \mathbf{R}_B . We definiëren nu twee basis functies

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \phi_{1s,A} = \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (10)$$

$$\phi_2(\mathbf{r}) = \phi_{1s,B} = \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (11)$$

Gegeven zijn de volgende integralen (dit zijn dezelfde integralen die in Atkins staan op p. 398, maar dan in atomic units):

$$S(R) = \int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r}) \phi_{1s,B}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) e^{-R} \quad (12)$$

$$j(R) = \int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \phi_{1s,A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{R} [1 - (1 + R)e^{-2R}] \quad (13)$$

$$k(R) = \int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \phi_{1s,B}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (1 + R)e^{-R}, \quad (14)$$

waarbij

$$R \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|. \quad (15)$$

Opgave 3.7 Bereken de hamiltoniaan matrix \mathbf{H} en de overlapmatrix \mathbf{S} . Gebruik de gegeven integralen en vlg. (9).

Opgave 3.8 Implementeer $S(R)$, $j(R)$, en $k(R)$ als drie aparte MATLAB functies. Omdat je misschien S , j , of k later als variabele wilt gebruiken is handig om de namen te gebruiken zoals `Sfun`, `jfun` enz. Zorg ervoor dat de invoer \mathbf{R} een vector mag zijn. Schrijf ook een MATLAB functie die \mathbf{H} en \mathbf{S} uitrekent voor willekeurige R . Aanwijzing: een MATLAB functie kan meer dan één uitvoerargument hebben:

```
function [H,S]=h2mat(R)
```

Opgave 3.9 Los het gegeneraliseerde eigenwaarden probleem op voor $R = 3a_0$. Aanwijzing: het gegeneraliseerde eigenwaarde probleem kan opgelost worden met de commando's:

```
[V,D]=eig(H,S)
```

De matrix \mathbf{D} is een diagonaal matrix met de eigenwaarden op de diagonaal. De kolommen van \mathbf{V} bevatten de bijbehorende eigenvectoren. Het is handig om de eigenwaarden en bijbehorende eigenvectoren te sorteren op energie:

```
tmp=diag(D)
[energies,index]=sort(tmp)
V=V(:,index)
```

(zie `help sort` voor een uitleg). Nog een hint: controleer altijd of je matrices \mathbf{H} (en eventueel \mathbf{S}) hermitisch zijn tot op alle cijfers:

```
norm(H-H')
norm(S-S')
```

Als dit niet het geval is, heb je vast ergens een fout gemaakt en kun je imaginaire energieën krijgen.

Opgave 3.10 Normeer de eigenvectoren (denk aan opgave 3.2).

Opgave 3.11 Maak een plot van de grondtoestands energie $E(R)$ (oftewel, de grondtoestands-potentiaalcurve) voor $\mathbf{R}=[0.5:0.05:10]'$. Aanwijzingen: met het commando `grid` krijg je hulp-lijntjes te zien. Hele hoge energieën zijn voor ons niet zo interessant. Met het commando

```
set(gca,'Ylim',[-1 0])
```

kun je het bereik voor de y -as op `[-1 0]` zetten.

Opgave 3.12 Voeg de potentiaalcurve voor de eerste aangeslagen toestand toe. (gebruik `hold on`).

Met

```
print -dpsc fig1.ps
```

kun je het plaatje opslaan als kleuren-PostScript file (met `-dps` wordt het een zwart-wit plaatje, met `-dpsc` wordt het encapsulated PostScript).

Opgave 3.13 *Bepaal de evenwichtsafstand R_e van H_2^+ in deze benadering (gebruik `fminsearch`).*

Opgave 3.14 *Bepaal de (genormeerde) eigenfuncties voor $R = R_e$ en plot een doorsnede van deze functies voor een lijn die door de twee H -kernen loopt.*

Opgave 3.15 *Maak een vergelijkbare plot van de elektronendichtheden. Kun je begrijpen waarom de ene toestand bindend is en de andere repulsief?*

Als we naar de eigenvectoren kijken valt op dat ze geschreven kunnen worden als

$$\Psi_{\pm} = N_{\pm}(\phi_1 \pm \phi_2). \quad (16)$$

Later zullen we zien hoe we dit op basis van symmetrie hadden kunnen voorspellen.

Opgave 3.16 *Leidt, uitgaande van deze uitdrukking, een gesloten uitdrukking af voor $E(R)$ als verwachtingswaarde van de hamiltoniaan*

$$E(R) = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi_+ | \hat{H} | \Psi_+ \rangle}{\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle}, \quad (17)$$

in termen van $j(R)$, $k(R)$, en $S(R)$. Controleer het resultaat door een plot van $E(R)$ toe voegen aan de plot van opgave 3.11.

Opgave 3.17 *Bereken apart de verwachtingswaarde van de Coulomb operator*

$$v(R) = \langle \hat{V} \rangle \quad (18)$$

Je hebt hiervoor ook deze integraal nodig:

$$\int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r}) \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \phi_{1s,A} d\mathbf{r} = -1. \quad (19)$$

Opgave 3.18 *Maak een (nieuwe) plot van $\Delta v(R) = v(R) - v(R = \infty)$. Maak in dezelfde figuur een plot van $\Delta E(R) = E(R) - E(R = \infty)$. Voeg tenslotte een plot toe van $\Delta E(R) - \Delta v(R)$. Wat is de fysische betekenis van deze drie curves? Geef een nieuwe verklaring voor de binding in H_2^+ .*