# Opdracht 3

18 september 2003

## 3 Niet orthonormale basis

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

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} \tag{1}$$

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

$$\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = H_{ij} \tag{2}$$

**Opgave 3.1** *Vul de expansie van de golffunctie $\psi$ in de basis $B$*

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \tag{3}$$

*in in de Schrödinger vergelijking*

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{4}$$

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

**Opgave 3.2** *Leidt een formule af voor de norm van $\psi$ uitgedrukt in de vector met expansiecoefficienten ($\mathbf{c}$) 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*

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c} \tag{5}$$

*op voor het speciale geval dat*

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

*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:*

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix} \tag{7}$$

### 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

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

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

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

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

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \phi_{1s,A} = \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \tag{10}$$
$$\phi_2(\mathbf{r}) = \phi_{1s,B} = \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \tag{11}$$

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

$$S(R) = \int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r})\phi_{1s,B}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = (1 + R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R} \tag{12}$$
$$j(R) = \int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r})\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|}\phi_{1s,A}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{R}[1 - (1 + R)e^{-2R}] \tag{13}$$
$$k(R) = \int \phi_{1s,A}^*(\mathbf{r})\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}\phi_{1s,B}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = (1 + R)e^{-R}, \tag{14}$$

waarbij

$$R \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|. \tag{15}$$

**Opgave 3.7** *Bereken de hamiltoniaan matrix* **H** *en de overlapmatrix* **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* `R` *een vector mag zijn. Schrijf ook een* MATLAB *functie die* **H** *en* **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 **D** is een diagonaal matrix met de eigenwaarden op de diagonaal. De kolommen van **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 **H** (en eventueel **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* `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 `-depsc` 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

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

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*

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

*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 verwachtingwaarde van de Coulomb operator*

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

*Je hebt hiervoor ook deze integraal nodig:*

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

**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 $H_2^+$.*