MOLECULAIRE QUANTUMMECHANICA

P.E.S. Wormer en A. van der Avoird

Theoretische Chemie
KU Nijmegen

VOORWOORD

Dit dictaat behoort bij het keuzecollege moleculaire quantummechanica dat jaarlijks wordt gegeven in het vijfde semester van het scheikunde curriculum van de Katholieke Universiteit te Nijmegen. Het vak is speciaal bestemd voor studenten met theoretisch- en fysisch-chemische belangstelling.

Dit college verwacht voorkennis van de vakken: inleiding tot de quantummechanica, de theorie van de chemische binding, analyse en lineaire algebra. De scheikunde studenten in Nijmegen hebben deze stof in hun eerste en tweede jaar onderwezen gekregen.

Het dictaat begint met de recapitulatie van enkele begrippen uit de lineaire algebra; speciaal het verband tussen lineaire operatoren en matrices wordt benadrukt. Vervolgens wordt de quantummechanica op postulatorische manier ingevoerd, zoals dat in de natuurkunde gebruikelijk is. Dit is bedoeld om chemici enigermate vertrouwd te maken met de meer geavanceerde aspecten van dit wetenschapsgebied. Het hoeft geen betoog dat quantummechanica ook in de scheikunde van fundamenteel belang is.

Hierna worden variatierekening en storingstheorie behandeld en toegepast op enkele eenvoudige atomaire en moleculaire systemen.

Vrijwel alle berekeningen van moleculaire golffuncties, *ab initio* of semi-empirisch, zijn gebaseerd op de Hartree-Fock methode, en daarom wordt in hoofdstuk 3 uitgebreid ingegaan op de afleiding en praktische uitvoering van deze methode.

Als laatste onderwerp wordt de quantummechanische verklaring van vanderwaalskrachten kort beschreven. Deze beschrijving wordt voorafgegaan door een behandeling van klassieke en quantummechanische ladingsverdelingen in stationaire elektrische velden.

Door het hele dictaat heen staan 62 opgaven van verschillende moeilijkheidsgraad; de auteurs bedanken John van Bladel voor de uitwerkingen van deze opgaven, die in de appendix gegeven worden. Zij bedanken ook Tom van den Berg die het college kritisch heeft gevolgd en tal van verhelderende opmerkingen gemaakt heeft.

Inhoudsopgave

Hoofdstuk 1

QUANTUMMECHANICA

In dit hoofdstuk wordt quantummechanica op postulatorische manier ingevoerd. Dat wil zeggen dat de natuurwetten, die de beweging van microscopische deeltjes beschrijven, in een minimaal aantal uitspraken (postulaten) gegeven worden. De fysische inhoud van de quantummechanica is vervat in deze postulaten, en met enige overdrijving zou men kunnen stellen dat de rest van de theorie alleen maar gevormd wordt door wiskundige afleidingen. (Dit is natuurlijk te simplistisch gesteld, omdat fysische of chemische kennis niet alleen nodig is om te bepalen wat men wil afleiden, maar ook om relevante benaderingen in de theorie te kunnen introduceren).

De taal van de quantummechanica is wiskunde en speciaal lineaire algebra. Omdat de ervaring leert dat chemiestudenten deze taal slecht lezen en schrijven, wordt in sectie 1 een overzicht van het relevante deel van de lineaire algebra gegeven. In sectie 2 worden de postulaten ingevoerd.

Dit hoofdstuk is sterk beïnvloed door *A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol. I, North Holland* en *C. Cohen-Tannoudji, B. Diu en F. Laloë, Quantum Mechanics Vol. I, Wiley.*

Voor meer details worden deze boeken aangeraden.

1.1 Wiskundig gereedschap

In deze sectie zal enige van de benodigde wiskunde behandeld worden en zal de in de quantummechanica veel gebruikte wiskundige notatie ingevoerd worden.

1.1.1 Definitie vectorruimte

Een verzameling V is een vectorruimte als aan de volgende condities voldaan is:

(A) Er is een optelling tussen elk paar elementen van V gedefinieerd, met het resultaat ook in V, en de eigenschappen:

(A1) $(u+v)+w = u+(v+w). \qquad \forall\, u, v, w \in V$

(A2) $u+v = v+u.$

(A3) Er bestaat een unieke nulvector 0 met de eigenschap $0 + v = v$.

(A4) Voor elke $v \in V$ bestaat een uniek negatief element $(-v)$ zodat $v + (-v) = 0$.

(B) Elk element van V kan met een reëel getal $\lambda \in \mathbf{R}$ vermenigvuldigd worden ("scalaire vermenigvuldiging van een vector"), zodat het resultaat weer in V ligt. De scalaire vermenigvuldiging voldoet aan:

(B1) $\lambda(u + v) = \lambda u + \lambda v$

(B2) $(\lambda + \mu)v = \lambda v + \mu v \qquad \lambda, \mu \in \mathbf{R}, \quad u, v \in V$

(B3) $(\lambda\mu)v = \lambda(\mu v)$

(B4) $1v = v \qquad\qquad 1 \in \mathbf{R}$.

Opmerkingen

1. Als in bovenstaande definitie complexe scalars, in plaats van reële, gebruikt worden spreekt men van een complexe vectorruimte.

2. Elementen van een vectorruimte heten vectoren.

Het standaard voorbeeld van een vectorruimte is de verzameling van kolomvectoren, bestaande uit kolommen van n scalars,

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \qquad x_i \in \mathbf{R} \quad \text{of} \quad x_i \in \mathbf{C} \tag{1.1}$$

Optelling gebeurt componentsgewijs, $\vec{x} + \vec{y}$ is de vector met de componenten $x_i + y_i$ (met de optelling tussen de componenten gedefinieerd binnen $\mathbf{R}$ of $\mathbf{C}$). De eigenschappen (A1) en (A2) volgen direct uit de equivalente eigenschappen binnen $\mathbf{R}$ of $\mathbf{C}$. De nulvector is de kolom met n componenten gelijk $0 \in \mathbf{R}$ (of $\mathbf{C}$). Scalaire vermenigvuldiging is als volgt gedefinieerd:

$$\lambda\vec{x} = \begin{pmatrix} \lambda x_1 \\ \lambda x_2 \\ \vdots \\ \lambda x_n \end{pmatrix} \tag{1.2}$$

Deze vectorruimte wordt aangeduid met $\mathbf{R}^n$ (of $\mathbf{C}^n$).

In de quantummechanica speelt de vectorruimte van kwadratisch integreerbare functies een belangrijke rol. Een (complexwaardige) functie ψ op $\mathbf{R}^n$ is een afbeelding van $\mathbf{R}^n$ in $\mathbf{C}$, d.w.z.

$$\psi(\vec{r}) \in \mathbf{C}, \qquad \vec{r} \in \mathbf{R}^n.$$

De functie ψ is *kwadratisch integreerbaar* als de n- voudige integraal

$$N := \int_{\mathbf{R}^n} \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d^n r \tag{1.3}$$

eindig is.

Vragen

1. Ga na (voor $n = 1$) welke van de volgende functies kwadratisch integreerbaar zijn ($x \in \mathbf{R}$)

(i)	x	(vi)	x^{-1}
(ii)	e^x	(vii)	1
(iii)	$e^{-\|x\|}$	(viii)	0
(iv)	$(1+x^2)^{-1/2}$	(ix)	$x\, e^{-\|x\|}$
(v)	e^{ikx}		

2. Doe hetzelfde (voor $\mathbf{R}^3$ met poolcoördinaten) voor de functie $\cos\theta e^{-r}$.

Twee kwadratisch integreerbare functies kunnen lineair gecombineerd worden,

$$\psi(\vec{r}) = \lambda_1 \psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 \psi_2(\vec{r}), \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbf{C}$$

Om te laten zien dat $\psi(\vec{r})$ ook kwadratisch integreerbaar is, voeren we de verkorte notatie in:

$$\langle\, \psi \mid \phi \,\rangle = \int_{\mathbf{R}^n} \psi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^n r \tag{1.4}$$

Dit wordt het *inwendig product* van de functies ψ en ϕ genoemd. (Het heeft bijna alle eigenschappen van het bekende inwendige product $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$ van twee vectoren in $\mathbf{R}^3$). Verder schrijven we

$$|\lambda|^2 = \lambda^* \lambda \tag{1.5}$$

voor de modulus in het kwadraat van het complex getal λ. Bekijk nu $\langle \psi \mid \psi \rangle$. Er geldt

$$\begin{aligned} \langle\, \psi \mid \psi \,\rangle &= |\lambda_1|^2 \langle\, \psi_1 \mid \psi_1 \,\rangle + |\lambda_2|^2 \langle\, \psi_2 \mid \psi_2 \,\rangle \\ &\quad + \lambda_1^* \lambda_2 \langle\, \psi_1 \mid \psi_2 \,\rangle + \lambda_1 \lambda_2^* \langle\, \psi_2 \mid \psi_1 \,\rangle \geq 0. \end{aligned}$$

De twee eerste termen zijn eindig omdat ψ_1 en ψ_2 beide kwadratisch integreerbaar zijn. De som van de laatste twee termen is ook eindig want

$$\langle\, \lambda_1\psi_1 - \lambda_2\psi_2 \mid \lambda_1\psi_1 - \lambda_2\psi_2 \,\rangle \geq 0,$$

en uit de twee ongelijkheden volgt dat de laatste twee termen als volgt begrensd zijn:

$$\begin{aligned} -|\lambda_1|^2\langle\, \psi_1 \mid \psi_1 \,\rangle - |\lambda_2|^2\langle\, \psi_2 \mid \psi_2 \,\rangle &\leq \lambda_1^*\lambda_2\langle\, \psi_1 \mid \psi_2 \,\rangle + \lambda_2^*\lambda_1\langle\, \psi_2 \mid \psi_1 \,\rangle \\ &\leq |\lambda_1|^2\langle\, \psi_1 \mid \psi_1 \,\rangle + |\lambda_2|^2\langle\, \psi_2 \mid \psi_2 \,\rangle. \end{aligned}$$

We concluderen: de verzameling van kwadratisch integreerbare functies op $\mathbf{R}^n$ is een vectorruimte. Deze ruimte wordt gewoonlijk aangeduid met $L^2\,[\mathbf{R}^n]$. (De L staat voor lineair; een lineaire ruimte is hetzelfde als een vectorruimte; het kwadraat staat voor kwadratisch integreerbaar.) De ruimte $L^2\,[\mathbf{R}^n]$ heeft nog enige andere eigenschappen, die hier onbesproken blijven, die hem tot een zg. *Hilbertruimte* maken.

Vragen

3. Welke kwadratisch integreerbare functie speelt de rol van nulvector?

4. Waarom geldt $\langle\, \lambda_1\psi_1 - \lambda_2\psi_2 \mid \lambda_1\psi_1 - \lambda_2\psi_2 \,\rangle \geq 0$?

1.1.2 Lineaire operatoren

Een operator $\hat{A}$ beeldt een vector $v \in V$ af op een vector v'. In het algemeen zullen we aannemen dat $\hat{A}$ gedefinieerd is op de *hele* V, d.w.z. dat het effect van $\hat{A}$ werkend op *ieder* element van V bekend is. We zullen in het algemeen ook aannemen dat $v' = \hat{A}(v)$ ook in V ligt ("V is invariant onder $\hat{A}$"). In de quantummechanica zijn we uitsluitend geïnteresseerd in lineaire operatoren. Voor deze geldt,

$$\hat{A}(\lambda u + \mu v) = \lambda\hat{A}(u) + \mu\hat{A}(v)\ , \quad \lambda, \mu \in \mathbf{C}. \tag{1.6}$$

Voorbeelden van lineaire operatoren op $L^2\,[\mathbf{R}^3]$:

a. Inversie: $\hat{I}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$

b. Differentiatie: $\partial\psi(\vec{r})/\partial x = \psi'(\vec{r})$

c. Vermenigvuldiging met $x : x\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r})$

Vraag

5. Schets de functie $e^{-|x|}$ en de functie verkregen door met de multiplicatieve operator $\hat{x}$ op deze te werken.

Het na elkaar toepassen van operatoren definieert een vermenigvuldiging tussen operatoren; dus als

$$\hat{A}(\hat{B}v) = \hat{A}(v') = v'' \tag{1.7}$$

dan is het product $\hat{A}\hat{B}$ van $\hat{A}$ en $\hat{B}$ gedefinieerd als de operator die v op v'' afbeeldt.

Vraag

6. Is het operatorproduct $x\frac{\partial}{\partial x}$ gelijk aan $\frac{\partial}{\partial x}x$?

In het algemeen geldt $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. De *commutator* van $\hat{A}$ en $\hat{B}$

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{1.8}$$

is dus in het algemeen niet $\hat{0}$.
Opmerking: Hier worden operatoren aangeduid met een hoedje: $\hat{}$, later zullen we dit vaak achterwege laten, en alleen als verwarring mogelijk is het hoedje gebruiken.

Vraag

7. Wat is $\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right]$?

1.1.3 Basis van een vectorruimte

Als binnen een vectorruimte V een aantal elementen $v_1, v_2, \ldots$ aan te wijzen is zodanig dat elk element van V op een eenduidige manier als volgt uit te drukken is

$$v = \lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2 + \cdots$$

dan heet het stel $\{v_i\}$ een *basis* voor V. Vaak is het aantal elementen in een basis eindig, zeg n. Dan is V een n-dimensionale vectorruimte.

Voorbeeld

$\mathbf{R}^n$ is van dimensie n, want de n elementen van de vorm

$$\vec{e}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \longleftarrow \text{rij } i, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{1.9}$$

vormen een basis.

De ruimte $L^2[\mathbf{R}^n]$ is van oneindige dimensie voor elke $n \geq 1$. De theorie van oneindig dimensionale ruimten is niet eenvoudig. In het algemeen zullen we de complicaties die de oneindigheid met zich mee brengt negeren, en doen alsof $L^2[\mathbf{R}^n]$ van een grote, doch eindige, dimensie is.

We hebben reeds een inwendig product ingevoerd [vgl. (1.4)] voor de ruimte $L^2[\mathbf{R}^n]$. Voor de ruimte $\mathbf{R}^n$ kennen we het inwendig product uit elementaire wiskunde:

$$\vec{x} \cdot \vec{y} \equiv \sum_{i=1}^{n} x_i y_i. \tag{1.10}$$

Voor de ruimte $\mathbf{C}^n$ definiëren we een inwendig product door

$$\vec{c}_1 \cdot \vec{c}_2 := \sum_{i=1}^{n} c_{i1}^* c_{i2}, \tag{1.11}$$

waarbij $c_{i1}, i = 1, \ldots, n$ de componenten van $\vec{c}_1$ zijn, en c_{i2} van $\vec{c}_2$. In matrix notatie,

$$\vec{c}_1 \cdot \vec{c}_2 = (c_{11}^*, c_{21}^*, c_{31}^*, \ldots, c_{n1}^*) \begin{pmatrix} c_{12} \\ c_{22} \\ c_{32} \\ \vdots \\ c_{n2} \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

Twee vectoren heten *orthogonaal* als hun inwendig product nul is. Op $L^2[\mathbf{R}^n]$ zijn ϕ en ψ dus orthogonaal als

$$\langle \phi \mid \psi \rangle \equiv \int_{\mathbf{R}^n} \phi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d^n r = 0. \tag{1.13}$$

Op $\mathbf{C}^n$ zijn $\vec{c}$ en $\vec{c}\,'$ orthogonaal als

$$\vec{c} \cdot \vec{c}\,' = \sum_{i=1}^{n} c_i^* c_i' = 0.$$

Als alle elementen in een basis onderling orthogonaal zijn heet de basis orthogonaal.

Vragen

8. Laat zien dat de basis $\{\vec{e}_i\}$, in vgl. (1.9) ingevoerd voor $\mathbf{R}^n$, orthogonaal is.

9. Laat zien dat $\{\vec{e}_i\}$ ook een basis voor $\mathbf{C}^n$ is.

Als de basiselementen alle (op 1) genormeerd zijn en de basis orthogonaal is, heet de basis orthonormaal. Dus voor een orthonormale basis $\{\chi_i(\vec{r})\}$ van $L^2[\mathbf{R}^n]$ geldt

$$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle = \delta_{ij},$$

waarin δ_{ij} de Kronecker delta is,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{als} \quad i \neq j \\ 1 & \text{als} \quad i = j. \end{cases} \tag{1.14}$$

Beschouw $\psi(\vec{r}) \in L^2[\mathbf{R}^n]$. Omdat $\chi_i(\vec{r})$ een basis is, geldt

$$\psi(\vec{r}\,) = \sum_i c_i \chi_i(\vec{r}\,) \qquad c_i \in \mathbf{C}. \tag{1.15}$$

Omdat $\{\chi_i\}$ orthonormaal is kunnen we een eenvoudige uitdrukking geven voor c_i. Namelijk, vermenigvuldig linker en rechterlid met $\chi_j(\vec{r})^*$ en integreer

$$\begin{aligned} \langle\, \chi_j \mid \psi \,\rangle &= \int \chi_j(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d^n r \\ &= \sum_i c_i \langle\, \chi_j \mid \chi_i \,\rangle = \sum_i c_i \delta_{ji} = c_j. \end{aligned}$$

Deze procedure wordt projectie van $\mid \psi \,\rangle$ met χ_j genoemd. De component c_j van $\psi(\vec{r})$ langs $\chi_j(\vec{r})$ wordt nu gegeven door

$$c_j = \langle\, \chi_j \mid \psi \,\rangle \equiv \int_{\mathbf{R}^n} \chi_j(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d^n r. \tag{1.16}$$

Opmerking

Dit resultaat is analoog aan een bekende stelling uit de Fourier analyse. In de Fourier analyse bekijkt men functies van $\phi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$. De kwadratisch integreerbare functies van ϕ vormen een vectorruimte, waarvoor $e^{ik\phi}$, $k = 0, \pm 1, \ldots$, een orthogonale basis vormt. De integraal

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} e^{-ik\phi} f(\phi) d\phi$$

heet de Fouriercoëfficiënt van $f(\phi)$. In analogie wordt $c_j = \langle\, \chi_j \mid \psi \,\rangle$ wel de Fouriercoëfficiënt van ψ met betrekking tot de basis $\{\chi_j\}$ genoemd.

Laten we de expansie van ψ als volgt schrijven,

$$\begin{aligned} \mid \psi \,\rangle &= \sum_i \mid \chi_i \,\rangle c_i \\ &= \sum_i \mid \chi_i \,\rangle \langle\, \chi_i \mid \psi \,\rangle \end{aligned}$$

We zien dat de integraaloperator

$$\hat{1} := \sum_i \mid \chi_i \,\rangle \langle\, \chi_i \mid \tag{1.17}$$

een willekeurige $|\,\psi\,\rangle$ afbeeldt op $|\,\psi\,\rangle$. Met andere woorden $\hat{1}$ is de eenheidsoperator, en we hebben hier een ontbinding van de eenheidsoperator ("resolution of identity").

Ten overvloede laten we zien dat $\hat{1}$ een integraaloperator is:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i \chi_i(\vec{r}) \int_{\mathbf{R}^n} \chi_i(\vec{r}\,')^* \psi(\vec{r}\,')\, d^n r'.$$

Dus

$$\hat{1} = \sum_i \chi_i(\vec{r}) \int_{\mathbf{R}^n} d^n r'\; \chi_i(\vec{r}\,')^*.$$

1.1.4 Hermitisch toegevoegde operatoren

Bekijk een tweetal functies ϕ en ψ en een operator $\hat{A}$. Het inwendig product $\langle\,\phi\,|\hat{A}|\,\psi\,\rangle$ is een complex getal. (Om redenen die later duidelijk zullen worden, wordt dit een "matrix element" van $\hat{A}$ genoemd.) Men kan bewijzen dat er een andere operator $A^\dagger$ ("A dagger") bestaat, die de volgende eigenschap heeft,

$$\langle\,\phi\,|\hat{A}|\,\psi\,\rangle = \langle\, A^\dagger\phi\,|\,\psi\,\rangle. \tag{1.18}$$

(De "turnover rule".) Het existentiebewijs van $A^\dagger$ laten we achterwege. De operator $A^\dagger$ is de Hermitisch toegevoegde van $\hat{A}$.

Voorbeelden

Bekijk $\phi(x), \psi(x)$ in $L^2\,[\mathbf{R}]$.

1. De Hermitisch toegevoegde van de reële multiplicatieve operator x is x zelf; namelijk

$$\begin{aligned}\langle\,\phi\,|x|\,\psi\,\rangle &= \int \phi(x)^* x\psi(x)dx = \int (x\phi(x))^*\,\psi(x)dx \\ &= \langle\, x\phi\,|\,\psi\,\rangle.\end{aligned}$$

2. De Hermitisch toegevoegde van $\frac{d}{dx}$ is $-\frac{d}{dx}$. Namelijk,

$$\begin{aligned}\langle\,\phi\,|\frac{d}{dx}|\,\psi\,\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\frac{d\psi(x)}{dx}dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\left(\phi^*(x)\psi(x)\right)}{dx}\,dx - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\phi^*(x)}{dx}\,\psi(x)dx.\end{aligned}$$

Omdat kwadratisch integreerbare functies naar nul gaan voor $x \to \pm\infty$, geldt

$$[\phi^*(x)\psi(x)]_{-\infty}^{\infty} = 0$$

en dus

$$\langle\,\phi\,|\frac{d}{dx}|\,\psi\,\rangle = \langle\, -\frac{d}{dx}\phi\,|\,\psi\,\rangle. \tag{1.19}$$

Vragen

10. Waarom geldt $\lim_{x\to\pm\infty}\phi(x)=0$ voor kwadratisch integreerbare $\phi(x)$?

11. Bewijs dat $(\hat{A}\hat{B})^\dagger=\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ en dat $(\lambda\hat{A}+\mu\hat{B})^\dagger=\lambda^*\hat{A}^\dagger+\mu^*\hat{B}^\dagger$.

12. Wat is de Hermitisch toegevoegde van $x\frac{d}{dx}$? (operator op $L^2[\mathbf{R}]$).

1.1.5 Definitie Hermitische operator

Een operator heet Hermitisch (ook wel “zelf-geadjungeerd”) als hij gelijk is aan zijn Hermitisch toegevoegde.

Vragen

13. Bewijs dat x en $i\frac{d}{dx}$ Hermitisch zijn (operatoren op $L^2[\mathbf{R}]$).

14. Is $x\frac{d}{dx}$ Hermitisch? En $\frac{d}{dx}x$?

1.1.6 Matrix representatie van vectoren

Bekijk een vectorruimte V (met inwendig product) die een orthonormale basis $v_1, v_2, \ldots, v_n$ heeft. Met behulp van

$$\hat{1}=\sum_{i=1}^{n}|\, v_i\,\rangle\langle\, v_i\,|$$

kunnen we een willekeurige vector $|\, v\,\rangle\in V$ schrijven als

$$|\, v\,\rangle=\hat{1}|\, v\,\rangle=\sum_{i=1}^{n}|\, v_i\,\rangle\langle\, v_i\,|\, v\,\rangle=\sum_{i=1}^{n}c_i|\, v_i\,\rangle$$

met het (complexe) getal c_i gegeven door het inwendige product van $|\, v\,\rangle$ met de basisvector $|\, v_i\,\rangle$.

Opmerkingen

(i) Het inwendig product is hier geschreven als een bra-ket, in vgl. (1.4) gedefinieerd voor de ruimte $L^2[\mathbf{R}^n]$. Als we een andere vectorruimte bekijken moeten we de definitie van het inwendig product dienovereenkomstig aanpassen. Als bijvoorbeeld $V=\mathbf{C}^n$ (de ruimte van complexe kolomvectoren) dan wordt het inwendig product $\langle\, c_1\,|\, c_2\,\rangle\equiv\vec{c}_1\cdot\vec{c}_2$ gegeven door vgl. (1.11).

(ii) Een willekeurige vector zal soms als v en soms als ket $|\, v\,\rangle$ geschreven worden.

Definitie

De complexe kolomvector

$$\vec{c} := \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle\, v_1 \mid v \,\rangle \\ \langle\, v_2 \mid v \,\rangle \\ \vdots \\ \langle\, v_n \mid v \,\rangle \end{pmatrix} \tag{1.20}$$

representeert $\mid v\,\rangle$ *met betrekking tot de basis* $\{\mid v_i\,\rangle\}$.

Vraag

15. Bekijk $\mathbf{R}^n$ met basis $\vec{e}_i$ [vgl. (1.9)]. Bekijk een vector $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)^T$. Wat is de representatie van $\vec{x}$ met betrekking tot de basis $\{\vec{e}_i\}$?

Gegeven $\psi(\vec{r}\,) \in L^2\left[\mathbf{R}^n\right]$ en gegeven de basis $\{\chi_i(\vec{r})\}$ voor deze ruimte (oneindig dimensionaal), dan is volgens vgl. (1.16) de representatie van $\psi(\vec{r}\,)$ de kolomvector met elementen

$$c_i = \langle\, \chi_i \mid \psi \,\rangle = \int_{\mathbf{R}^n} \chi_i(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d^n r, \qquad i = 1, \ldots, \infty$$

Bekijk nu $\psi(\vec{r})$, $\phi(\vec{r}) \in L^2\left[\mathbf{R}^n\right]$. Hun inwendig product is

$$\langle\, \psi \mid \phi \,\rangle = \int \psi(\vec{r})^* \phi(\vec{r}) d^n r.$$

Schuif resolution of identity [vgl. (1.17)] er tussen:

$$\langle\, \psi \mid \phi \,\rangle = \langle\, \psi \mid \hat{1} \mid \phi \,\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \langle\, \psi \mid \chi_i \,\rangle \langle\, \chi_i \mid \phi \,\rangle.$$

De getallen $d_i = \langle\, \chi_i \mid \phi \,\rangle$ representeren $\mid \phi\,\rangle$ in de basis $\{\chi_i\}$. De getallen $c_i := \langle\, \chi_i \mid \psi \,\rangle$ representeren $\mid \psi\,\rangle$ (in dezelfde basis). Nu geldt $\langle\, \psi \mid \chi_i \,\rangle = c_i^*$ (ga na), dus

$$\langle\, \psi \mid \phi \,\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* d_i. \tag{1.21}$$

Dit is het inwendig product eerder ingevoerd voor $\mathbf{C}^n$ $(n \to \infty)$. We vinden dus het zeer belangrijke resultaat:

> *Gegeven een orthonormale basis* $\{\chi_i(\vec{r})\}$ *voor* $L^2\left[\mathbf{R}^n\right]$, *dan wordt een willekeurig element van* $L^2\left[\mathbf{R}^n\right]$ *gerepresenteerd door een kolomvector uit* $\mathbf{C}^\infty$. *Het inwendig product van twee functies in* $L^2\left[\mathbf{R}^n\right]$ *wordt gegeven door het overeenkomstige inwendige product in* $\mathbf{C}^\infty$.

Historische noot

De eerste formulering van de quantummechanica, gegeven door Heisenberg [*Zeitschrift für Physik* **33**, 879 (1925)], was in de ruimte $\mathbf{C}^\infty$ bestaande uit normeerbare kolomvectoren met oneindig veel elementen. De golfmechanica van Schrödinger was geformuleerd in $L^2[\mathbf{R}^n]$ [*Annalen der Physik* **79**, 361 (1926)]. Schrödinger heeft als eerste aangetoond dat de twee formuleringen equivalent zijn [*Annalen der Physik* **79**, 734 (1926)].

Vraag

16. Laat zien dat een kolomvector, die een kwadratisch integreerbare functie representeert, een eindige lengte (wortel van de norm) heeft, zelfs al behoort hij tot $\mathbf{C}^\infty$.

1.1.7 Representatie van lineaire operatoren

Een willekeurige lineaire operator $\hat{A} : V \to V$ kan formeel geschreven worden als

$$\hat{A} = \hat{1}\,\hat{A}\,\hat{1} = \sum_{i,j=1}^{n} |\, v_i\,\rangle\langle\, v_i\,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle\langle\, v_j\,|. \tag{1.22}$$

De elementen $\langle\, v_i\,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle$ vormen een $n \times n$ matrix $\mathbf{A}$,

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle\, v_1\,|\hat{A}|\, v_1\,\rangle & \langle\, v_1\,|\hat{A}|\, v_2\,\rangle & \ldots & \langle\, v_1\,|\hat{A}|\, v_n\,\rangle \\ \langle\, v_2\,|\hat{A}|\, v_1\,\rangle & \langle\, v_2\,|\hat{A}|\, v_2\,\rangle & & \\ \vdots & \vdots & & \\ \langle\, v_n\,|\hat{A}|\, v_1\,\rangle & \langle\, v_n\,|\hat{A}|\, v_2\,\rangle & \ldots & \langle\, v_n\,|\hat{A}|\, v_n\,\rangle \end{pmatrix}$$

Dit is *de matrix representatie van $\hat{A}$ in de basis* $\{|\, v_i\,\rangle\}$. Om het nut van deze definitie te zien bekijken we

$$|\, v'\,\rangle = \hat{A}|\, v\,\rangle \tag{1.23}$$

en we vragen ons af hoe de componenten van $|\, v'\,\rangle$ verkregen kunnen worden uit die van $|\, v\,\rangle$. Schrijf

$$|\, v'\,\rangle = \sum_{i=1}^{n} |\, v_i\,\rangle\langle\, v_i\,|\, v'\,\rangle = \sum_{i=1}^{n} c'_i|\, v_i\,\rangle \tag{1.24}$$

met $c'_i := \langle\, v_i\,|\, v'\,\rangle$.

$$\begin{aligned} \hat{A}|\, v\,\rangle &= \hat{1}\,\hat{A}\,\hat{1}|\, v\,\rangle = \sum_{i,j=1}^{n} |\, v_i\,\rangle\langle\, v_i\,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle\langle\, v_j\,|\, v\,\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{n} |\, v_i\,\rangle \sum_{j=1}^{n} A_{ij} c_j, \end{aligned}$$

waarin

$$\begin{aligned} A_{ij} &:= \langle\, v_i\,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle \\ c_j &:= \langle\, v_j\,|\, v\,\rangle \end{aligned}$$

Dus uit (1.23) en (1.24):

$$\hat{A}|\, v\,\rangle = \sum_{i=1}^{n} c'_i |\, v_i\,\rangle = \sum_{i=1}^{n}\left(\sum_{j=1}^{n} A_{ij}c_j\right)|\, v_i\,\rangle$$

Omdat we geëist hadden dat een expansie van een vector in een basis eenduidig is, kunnen we concluderen dat

$$c'_i = \sum_{j=1}^{n} A_{ij}c_j, \qquad i = 1,\ldots,n.$$

Hier staat een matrix vector vermenigvuldiging, en dus

$$\boxed{|\, v'\,\rangle = \hat{A}|\, v\,\rangle \Longleftrightarrow \vec{c}\,' = \mathbf{A}\vec{c}.} \tag{1.25}$$

Het effect van een lineaire operator werkend op een vector wordt gerepresenteerd (na keuze van een orthonormale basis) door een matrix vector product.

Vragen

17. In dit college zullen we veel heen-en-weer springen tussen operatoren en matrices.

Matrix bewerkingen zullen soms met dikke letters en soms met sommaties weergegeven worden. Om hier wat ervaring mee te krijgen de volgende vragen.

a. Schrijf het operatorproduct $\hat{A}\hat{B}$ in termen van sommaties en matrices, en bewijs dat als $\mathbf{A}$ en $\mathbf{B}$ de matrix representatie van $\hat{A}$ respectievelijk $\hat{B}$ zijn, dat het matrix product $\mathbf{AB}$ de matrix representatie van het operatorproduct $\hat{A}\hat{B}$ is.

b. Laat zien dat de operatorvergelijking $\hat{A}|\, v'\,\rangle = |\, v\,\rangle$ equivalent is aan een stelsel lineaire vergelijkingen.

c. Schrijf de matrix eigenwaarde vergelijking

$$\mathbf{A}\vec{c} = \alpha\vec{c}, \qquad \alpha \in \mathbf{C} \tag{1.26}$$

als een operatorvergelijking.

d. Laat zien dat in een gegeven basis

$$\langle\, \psi\,|\hat{A}|\,\phi\,\rangle = \vec{d}^{\,\dagger}\mathbf{A}\vec{c}, \tag{1.27}$$

waar $\vec{d}$ en $\vec{c}$ de componenten van $|\,\psi\,\rangle$ en $|\,\phi\,\rangle$ zijn. De dagger op de vector staat voor transponeren en complex toevoegen, dus

$$\vec{d}^{\,\dagger} := (d_1^*, d_2^*, \ldots, d_n^*) \tag{1.28}$$

e. Gegeven

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1-i & 2-3i \\ 1+i & 2 & 0 \\ 2+3i & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Schrijf $\mathbf{A}^\dagger$ op, met de definitie (1.28) van Hermitisch toevoegen van een matrix.

f. Een matrix heet Hermitisch als $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$. Laat zien dat $\mathbf{A}$ (in 17e.) Hermitisch is.

g. Schrijf de volgende 3-voudige sommatie als een matrix product, en teken schematisch de matrices met hun dimensies ($p, q = 1, \ldots, m$),

$$\sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} \sum_{k=1}^{n_3} A_{kq}\, B_{pi}\, C_{ij}\, D_{jk}$$

We hebben de definitie van een Hermitische operator (1.1.5) en van een Hermitische matrix (vraag 17f) gezien. De volgende stelling verbindt de twee.

Stelling: De matrix van een Hermitische operator is Hermitisch.

Bewijs: Voor een Hermitische matrix geldt

$$A^\dagger_{ij} \equiv A^*_{ji} = A_{ij}. \tag{1.29}$$

We bewijzen dit voor een inwendig product in $L^2\,[\mathbf{R}^n]$, via de turnover rule [vgl. (1.18)]:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \langle\, \chi_i\, |\hat{A}|\, \chi_j \,\rangle = \langle\, \hat{A}^\dagger \chi_i \mid \chi_j \,\rangle \\ &= \langle\, \chi_j\, |\hat{A}^\dagger|\, \chi_i \,\rangle^* = \langle\, \chi_j\, |\hat{A}|\, \chi_i \,\rangle^* = A^*_{ji}. \end{aligned}$$

1.1.8 Verandering van basis

In een gegeven basis van een vectorruimte wordt een vector gerepresenteerd door een $n \times 1$ matrix [vgl. (1.20)]. Als we een andere basis kiezen zal de representatie van de vector ook veranderen. We vragen ons af hoe de twee representaties van de vector samenhangen.

Laat $|\, u_i \,\rangle$ en $|\, v_i \,\rangle$, $i = 1, \ldots, n$, twee verschillende orthonormale bases zijn van dezelfde ruimte. Omdat $|\, u_i \,\rangle$ in deze ruimte ligt en $\{|\, v_j \,\rangle\}$ een basis is, kunnen we schrijven,

$$|\, u_i \,\rangle = \sum_{j=1}^{n} |\, v_j \,\rangle \langle\, v_j \mid u_i \,\rangle, \quad i = 1, \ldots, n.$$

De matrix **B** met elementen

$$B_{ji} := \langle\, v_j \mid u_i \,\rangle, \quad i, j = 1, \ldots, n, \tag{1.30}$$

beschrijft de basistransformatie.

Bekijk nu een willekeurige vector $|\, w \,\rangle$, geëxpandeerd in de twee bases,

$$|\, w \,\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i |\, u_i \,\rangle = \sum_{i=1}^{n} d_i |\, v_i \,\rangle.$$

Omdat

$$\begin{aligned} c_i &= \langle\, u_i \mid w \,\rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle\, u_i \mid v_j \,\rangle\langle\, v_j \mid w \,\rangle \\ &= \sum_{j=1}^{n} B^*_{ji} \langle\, v_j \mid w \,\rangle = \sum_{j=1}^{n} B^\dagger_{ij}\, d_j \end{aligned}$$

hebben we de relatie

$$\vec{c} = \mathbf{B}^\dagger \vec{d} \tag{1.31}$$

waarin $\vec{c}$ en $\vec{d}$ de vector $|\, w \,\rangle$ representeren met betrekking tot respectievelijk basis $\{|\, u_i \,\rangle\}$ en $\{|\, v_i \,\rangle\}$.

Vraag

18. In bovenstaande hebben we gebruikt

$$\langle \sum_{j=1}^{n} B_{ji} v_j | w \rangle = \sum_{j=1}^{n} B^*_{ji} \langle\, v_j \mid w \,\rangle$$

Laat zien dat dit waar is voor het inwendig product (1.4) en (1.11). Hoe moet deze vergelijking aangepast worden voor inwendig product (1.10)?

Omdat **B** de overgang tussen twee orthonormale bases beschrijft is het een unitaire matrix, dat wil zeggen,

$$\mathbf{B}^\dagger = \mathbf{B}^{-1} \tag{1.32}$$

We bewijzen dit door aan te tonen dat $\mathbf{B}^\dagger \mathbf{B} = \mathbf{E}$ (de eenheidsmatrix):

$$(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{B})_{pq} = \sum_{j=1}^{n} B^*_{jp}\, B_{jq} = \sum_{j=1}^{n} \langle\, u_p \mid v_j \,\rangle\langle\, v_j \mid u_q \,\rangle,$$

en met behulp van de resolution of identity,

$$= \langle\, u_p \mid u_q \,\rangle = \delta_{pq} \equiv E_{pq}$$

Als we in vgl. (1.31) **B** naar de andere kant brengen, krijgen we,

$$\vec{d} = \mathbf{B}\vec{c} \tag{1.33}$$

of in bra-kets:

$$d_i = \langle\, v_i \mid w \,\rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle\, v_i \mid u_j \,\rangle \langle\, u_j \mid w \,\rangle \tag{1.34}$$

De resolution of identity $\hat{1} = \sum_j \mid u_j \,\rangle\langle\, u_j \mid$ bevestigt de correctheid van (1.34).

Laat $\hat{A}$ een operator zijn met matrix representatie $\mathbf{A}_u$ en $\mathbf{A}_v$, m.b.t. respectievelijk $\{\mid u_i\,\rangle\}$ en $\{\mid v_i\,\rangle\}$. Hoe hangen deze representaties samen? Om dit te beantwoorden bekijken we,

$$\begin{aligned}(\mathbf{A}_u)_{pq} &\equiv \langle\, u_p \mid \hat{A} \mid u_q \,\rangle = \sum_{i,j} \langle\, u_p \mid v_j \,\rangle\langle\, v_j \mid \hat{A} \mid v_i \,\rangle\langle\, v_i \mid u_q \,\rangle \\ &= \sum_{i,j} B^*_{jp}(\mathbf{A}_v)_{ji}\, B_{iq},\end{aligned}$$

vanwege vgl. (1.30). Dan

$$\mathbf{A}_u = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}_v \mathbf{B}, \tag{1.35}$$

en omdat **B** unitair is,

$$\mathbf{A}_v = \mathbf{B}\mathbf{A}_u\mathbf{B}^\dagger. \tag{1.36}$$

Dus de transformatie van de v- naar de u-representatie van $\hat{A}$ geschiedt via een "similarity transformation" met de matrix **B**. De weg terug (van de u- naar de v-representatie) gaat via $\mathbf{B}^\dagger$.

1.1.9 Lineaire afhankelijkheid

Een stel vectoren $v_1, v_2, \ldots$, alle ongelijk de nulvector, heet *lineair afhankelijk* als tenminste een der vectoren, zeg v_k, uitgedrukt kan worden als een lineaire combinatie van de andere, dus als

$$v_k = \sum_{\substack{i=1\\ i\neq k}} c_i v_i.$$

Een stel vectoren heet *lineair onafhankelijk* als ze niet lineair afhankelijk zijn.

Vraag

19. Haal je lineaire algebra kennis op; beantwoord dan

(i) Is het stel

$$\begin{pmatrix}1\\2\\3\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}-3\\2\\-1\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}-7\\10\\3\end{pmatrix},$$

lineair afhankelijk?

(ii) Laat zien dat

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha\ \cos\beta \\ \sin\alpha\ \cos\beta \\ -\sin\beta \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\sin\alpha \\ \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \sin\beta\ \cos\alpha \\ \sin\beta\ \sin\alpha \\ \cos\beta \end{pmatrix}$$

drie orthonormale vectoren zijn. Zijn zij lineair afhankelijk?

Stelling: Als $\{v_i|i = 1, \ldots, n\}$ lineair onafhankelijk is, dan geldt

$$\sum_{i=1}^{n} c_i v_i = 0 \Longleftrightarrow c_1 = c_2 = \ldots = c_n = 0. \tag{1.37}$$

Bewijs: Neem het tegendeel aan, d.w.z. dat er coëfficiënten ongelijk nul zijn, en veronderstel dat bijvoorbeeld $c_k \neq 0$. Dan

$$v_k = -\frac{1}{c_k} \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^{n} c_i v_i, \tag{1.38}$$

dus het stel is lineair afhankelijk. Tegenspraak.

Stelling: Een basis is lineair onafhankelijk.

Bewijs: We tonen aan dat als een basis lineair afhankelijk zou zijn, een willekeurige vector w op meer dan één manier geëxpandeerd zou kunnen worden, in tegenspraak met de definitie van een basis. Stel

$$w = \sum_{i=1}^{n} a_i v_i$$

Uit vgl. (1.38) volgt (weer aannemend dat $c_k \neq 0$)

$$\sum_{i=1}^{n} d_i v_i = 0 \quad \text{met } d_i \equiv \frac{c_i}{c_k}$$

Dus

$$\begin{aligned} w &= \sum_{i=1}^{n} a_i v_i + \lambda \sum_{i=1}^{n} d_i v_i \\ &= \sum_{i=1}^{n} (a_i + \lambda d_i) v_i, \quad a_i, d_i \in \mathbf{C} \end{aligned}$$

en we zien dat w op oneindig veel manieren geëxpandeerd kan worden, omdat $\lambda \in \mathbf{C}$ willekeurig is. Uit deze tegenspraak volgt dat een basis lineair onafhankelijk is.

1.1.10 Eigenwaarde vergelijkingen

Definitie

Een vector $| v \rangle$ is een *eigenvector* van een lineaire operator $\hat{A}$ als geldt

$$\hat{A}| v \rangle = \alpha | v \rangle, \qquad \alpha \in \mathbf{C} \tag{1.39}$$

De scalar α heet de *eigenwaarde* van $\hat{A}$.

Vraag

20. Laat zien dat als $| v \rangle$ een eigenvector van $\hat{A}$ is, $\lambda | v \rangle$, met $\lambda \neq 0 \in \mathbf{C}$, ook een eigenvector met zelfde eigenwaarde is.

Omdat er oneindig veel complexe getallen λ zijn, zijn er oneindig veel vectoren $\lambda | v \rangle$ die aan vgl. (1.39) voldoen. Deze vectoren zijn echter alle lineair afhankelijk. Een eigenwaarde heet niet-ontaard als er slechts *één lineair onafhankelijke* eigenvector bij deze eigenwaarde behoort. Een eigenwaarde heet g-voudig ontaard als er precies g lineair onafhankelijke eigenvectoren bij deze eigenwaarde behoren.

Voorbeeld

De waterstof Hamilton operator $\hat{H}$ heeft als eigenfuncties de bekende functies gekarakteriseerd met n (het hoofdquantumgetal), l (het impulsmoment quantumgetal) en m (het magnetisch quantumgetal):

$$\hat{H}\phi(\vec{r})_{nlm} = \varepsilon_n \phi(\vec{r})_{nlm}$$

Wij weten uit de elementaire quantummechanica dat de eigenwaarde ε_n niet van l en m afhangt. Dus bijvoorbeeld de $2s$, $2p_1$, $2p_0$, $2p_{-1}$ orbitals met resp. $\{n, l, m\} = \{2, 0, 0\}$, $\{2, 1, 1\}$, $\{2, 1, 0\}$, $\{2, 1, -1\}$, zijn ontaard, en de ontaardingsgraad van $\varepsilon_{n=2}$ is 4.

Vragen

21. Laat zien dat de orbitals $2s$, $2p_1$, $2p_0$ en $2p_{-1}$ van het H-atoom lineair onafhankelijk zijn.

22. Fris je kennis van het waterstofatoom op en geef de ontaardingsgraad van $\varepsilon_{n=3}$ en $\varepsilon_{n=4}$. Wat denk je dat de algemene formule is voor de ontaardingsgraad van schil n?

Het is gemakkelijk te bewijzen dat alle lineaire combinaties van een gegeven stel lineair onafhankelijke vectoren $\{v_i \mid i = 1, \ldots, n\}$ een n-dimensionale vectorruimte vormen. Deze ruimte wordt *opgespannen* door $\{v_i\}$.

Vraag

23. Bewijs bovenstaande uitspraak door de definities van een vectorruimte af te checken. Allereerst moet je optelling van twee elementen (in dit geval lineaire combinaties van $\{v_i\}$) definiëren.

Stel:

$$\hat{A}|\, v_i\,\rangle = \alpha|\, v_i\,\rangle, \quad i = 1, \ldots, g$$

en dat de $\{|\, v_i\,\rangle\}$ lineair onafhankelijk zijn. De g-dimensionale vectorruimte opgespannen door deze eigenvectoren heet een *eigenruimte* van $\hat{A}$.

Vraag

24. Laat zien dat elk element in een eigenruimte van een lineaire operator een eigenvector is van deze operator.

Hoe vinden wij eigenwaarden en eigenvectoren van een operator? Voor een operator op een oneindig dimensionale ruimte is geen algemeen antwoord te geven. Elke operator moet apart bekeken worden. Zeer weinig problemen kunnen analytisch opgelost worden. De eigenfuncties van de waterstof Hamiltoniaan kunnen analytisch verkregen worden, omdat in dit geval het 3-dimensionale probleem gesepareerd kan worden in drie een-dimensionale problemen. Voor het helium atoom kan dit niet; en dus zijn de eigenfuncties van de helium Hamiltoniaan alleen in benadering bekend.

Voor een lineaire operator op een eindig dimensionale vectorruimte kan wel een algemene oplossingsstrategie gegeven worden: hier maken wij van het operator eigenwaarde probleem een matrix eigenwaardeprobleem. Stel we hebben een orthonormale basis $\{|\, v_i\,\rangle\}$, dan

$$\begin{aligned}
\hat{A}|\, w\,\rangle &= \alpha|\, w\,\rangle \Longrightarrow \langle\, v_i\,|\hat{A}\cdot\hat{1}|\, w\,\rangle = \alpha\langle\, v_i \mid w\,\rangle \\
&\Longrightarrow \sum_{j=1}^{n}\langle\, v_i\,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle\langle\, v_j \mid w\,\rangle = \alpha\langle\, v_i \mid w\,\rangle, \quad i = 1, \ldots, n.
\end{aligned}$$

Schrijf weer

$$\begin{aligned}
A_{ij} &= \langle\, v_i\,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle \\
c_j &= \langle\, v_j \mid w\,\rangle,
\end{aligned}$$

dan wordt het probleem

$$\sum_{j=1}^{n} A_{ij}c_j = \alpha c_i \quad \text{voor } i = 1, \ldots, n \tag{1.40}$$

oftewel

$$\mathbf{A}\vec{c} = \alpha\vec{c}. \tag{1.41}$$

Dit is een eigenwaarde vergelijking van de $n \times n$ matrix $\mathbf{A}$. We hebben gezien dat als $\hat{A}$ Hermitisch is, zijn matrix representatie $\mathbf{A}$ ook Hermitisch is. In de numerieke wiskunde zijn verschillende methoden ontwikkeld die voor gegeven Hermitische $\mathbf{A}$ de bijbehorende eigenwaarden en eigenvectoren uitrekenen. We zullen direct aantonen dat $\mathbf{A}$ n lineaire onafhankelijke eigenvectoren $\vec{c}_i, i = 1, \ldots, n$ heeft. De bijbehorende eigenwaarden kunnen al of niet ontaard zijn, dit hangt van $\hat{A}$ af.

Voor laag-dimensionale matrix eigenwaarde problemen gaat men vaak als volgt te werk. Herschrijf vgl. (1.41) als volgt

$$(\mathbf{A} - \alpha\mathbf{E})\vec{c} = \vec{0}, \qquad \vec{0}, \vec{c} \in \mathbf{C}^n. \tag{1.42}$$

De matrix $\mathbf{A} - \alpha\mathbf{E}$ (met nog onbekende α) beeldt de niet-nul vector $\vec{c}$ af op $\vec{0}$. Dit wil zeggen dat $\mathbf{A} - \alpha\mathbf{E}$ singulier is:

$$\det(\mathbf{A} - \alpha\mathbf{E}) = 0, \quad 0 \in \mathbf{C}. \tag{1.43}$$

Uitschrijven van deze determinant de z.g. *seculaire determinant* levert een n^e graads polynoom in α, met ingewikkelde coëfficiënten f_k, die de matrix elementen A_{ij} bevatten:

$$\det(\mathbf{A} - \alpha\mathbf{E}) = \sum_{k=0}^{n} f_k \alpha^k = 0.$$

Hoewel het vinden van de nulpunten van een polynoom niet eenvoudig is voor $n > 2$, (voor $n > 4$ bestaan zelfs geen gesloten formules) kan deze vergelijking (de *karakteristieke vergelijking van* $\hat{A}$) volgens de hoofdstelling van de algebra toch opgelost worden. Dit geeft n nulpunten α_1, α_2, …, α_n. De bijbehorende eigenvector kan verkregen worden door met een standaardmethode (bijv. “vegen”) het stelsel homogene lineaire vergelijkingen

$$(\mathbf{A} - \alpha_i\mathbf{E})\vec{c}_i = \vec{0} \tag{1.44}$$

op te lossen. Als de wortel α_i de multipliciteit g_i heeft, dan zijn g_i coëfficiënten vrij te kiezen.

Vraag

25. Leg het verschil uit tussen een matrix eigenwaarde vergelijking en een stelsel lineaire vergelijkingen, met andere woorden wat is het essentiële verschil tussen vgl. (1.41) en vgl. (1.44)?

1.1.11 Eigenwaarde probleem van Hermitische operatoren

In de quantummechanica zijn wij vrijwel uitsluitend geïnteresseerd in eigenwaarde problemen van Hermitische operatoren. In dit geval kunnen wij de volgende twee eigenschappen bewijzen.

1. De eigenwaarden van een Hermitische operator zijn reëel.
2. De eigenvectoren van een Hermitische operator behorend bij verschillende eigenwaarden zijn orthogonaal.

Ad (1). Stel $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ en $\hat{A}|\ v\ \rangle = \alpha|\ v\ \rangle$. Vermenigvuldig van links met $\langle\ v\ |$, dan

$$\langle\ v\ |\hat{A}|\ v\ \rangle = \alpha\langle\ v\ |\ v\ \rangle.$$

Voor de drie verschillende inwendige producten die we gezien hebben (op $\mathbf{R}^n$, $\mathbf{C}^n$ en $L^2[\mathbf{R}^n]$) geldt

$$\langle\ v\ |\ w\ \rangle = \langle\ w\ |\ v\ \rangle^*.$$

(Deze eigenschap wordt vereist in een algemene abstracte definitie van een inwendig product.) In dit geval volgt onmiddellijk dat $\langle\ v\ |\ v\ \rangle = \langle\ v\ |\ v\ \rangle^*$ en dus $\langle\ v\ |\ v\ \rangle$ is reëel.

Vraag

26. Bewijs dat een complex getal dat gelijk is aan zijn complex toegevoegde noodzakelijk reëel is.

Ook $\langle\ v\ |\hat{A}|\ v\ \rangle$ is reëel, want

$$\langle\ v\ |\hat{A}|\ v\ \rangle = \langle\ \hat{A}^\dagger v\ |\ v\ \rangle = \langle\ \hat{A}v\ |\ v\ \rangle = \langle\ v\ |\hat{A}|\ v\ \rangle^*,$$

dus $\alpha = \frac{\langle\ v\ |\hat{A}|\ v\ \rangle}{\langle\ v\ |\ v\ \rangle}$, het quotiënt van twee reële getallen, is reëel.

Ad (2). Beschouw, met $\alpha \neq \beta$,

$$\begin{aligned} \hat{A}|\ v\ \rangle &= \alpha|\ v\ \rangle \\ \hat{A}|\ w\ \rangle &= \beta|\ w\ \rangle \end{aligned}$$

Dan $\langle\ v\ |\hat{A}|\ w\ \rangle = \beta\langle\ v\ |\ w\ \rangle$, maar ook

$$\langle\ v\ |\hat{A}|\ w\ \rangle = \langle\ \hat{A}v\ |\ w\ \rangle = \alpha\langle\ v\ |\ w\ \rangle,$$

omdat α reëel is. Uit $\alpha\langle\ v\ |\ w\ \rangle = \beta\langle\ v\ |\ w\ \rangle$ en $\alpha \neq \beta$ volgt dan $\langle\ v\ |\ w\ \rangle = 0$.

Neem aan dat het nulpunt α_i van de karakteristieke polynoom van de Hermitische operator $\hat{A}$ multipliciteit g_i heeft. Men kan aantonen dat de ontaardingsgraad van α_i dan ook gelijk g_i is. Dat wil dus zeggen dat er g_i lineair onafhankelijke eigenvectoren van $\hat{A}$ met eigenwaarde α_i bestaan. We zullen deze schrijven als $|\ v_{ij}\ \rangle$,

$$\hat{A}|\ v_{ij}\ \rangle = \alpha_i|\ v_{ij}\ \rangle, \quad j = 1, \ldots, g_i.$$

(Voor niet-Hermitische operatoren hoeft bovenstaande niet te gelden. De multipliciteit van een nulpunt van de karakteristieke polynoom kan in het algemeen groter zijn dan de ontaardingsgraad.)

Omdat de $\{|\, v_{ij}\, \rangle \mid j = 1, \ldots, g_i\}$ lineair onafhankelijk zijn, spannen zij de eigenruimte van $\hat{A}$ behorend bij α_i op. Uit de lineaire algebra weten wij dat deze georthonormaliseerd kunnen worden (bijv. met het Gram-Schmidt procédé). De eigenvectoren behorend bij verschillende eigenwaarden zijn automatisch orthogonaal, en a fortiori lineair onafhankelijk. De hoofdstelling van de algebra stelt dat een polynoom van de graad n precies n (complexe) wortels heeft. De karakteristieke polynoom van $\hat{A}$ heeft dus ook n wortels, (die in dit geval van een Hermitische operator alle reëel zijn) en n lineair onafhankelijke eigenvectoren. Deze eigenvectoren kunnen als basis van de vectorruimte genomen worden. Schematisch verdelen wij de basis in groepen:

$$\underbrace{v_{11}, v_{12}, \ldots, v_{1g_1}}_{\alpha_1}, \underbrace{v_{21}, v_{22}, \ldots, v_{2g_2}}_{\alpha_2}, \ \cdots \ , \underbrace{v_{k1}, v_{k2}, \ldots, v_{kg_k}}_{\alpha_k} .$$

De som van de ontaardingsgraden is de dimensie n:

$$\sum_{i=1}^{k} g_i = n.$$

Laten wij aannemen dat de basis $\{v_{ij}\}$ orthonormaal is. Hoe ziet de matrix van $\hat{A}$ met betrekking tot deze basis er uit? Er geldt

$$\langle\, v_{ij}\, |\hat{A}|\, v_{pq}\, \rangle = \alpha_p \langle\, v_{ij} \mid v_{pq}\, \rangle = \alpha_p \delta_{ip} \delta_{jq},$$

en dus $\mathbf{A}$ is diagonaal,

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & & & & & & & \\ & \ddots & & & & & & \\ & & \alpha_1 & & & \mathbf{0} & & \\ & & & \alpha_2 & & & & \\ & & & & \ddots & & & \\ & & & & & \alpha_2 & & \\ & & \mathbf{0} & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & \alpha_k & \\ & & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & & \alpha_k \end{pmatrix}$$

De representatie van $\hat{A}$ in een basis van zijn eigenvectoren geeft een diagonale matrix, met zijn eigenwaarden op de diagonaal. Om deze reden wordt het oplossen van het eigenwaarde probleem van $\hat{A}$ vaak aangeduid met "het diagonaliseren van $\hat{A}$".

Vraag

27. Laat $\mathbf{A}$ de matrix van $\hat{A}$ zijn in een willekeurige orthonormale basis $\{|\, u_i\, \rangle\}$. Neem aan het matrix eigenwaarde probleem

$$\mathbf{A}\vec{c}_k = \alpha_k \vec{c}_k$$

is opgelost, dit wil zeggen de n vectoren $\vec{c}_k$ en eigenwaarden zijn bekend.

1. Laat zien dat
$$c_{ik} = \langle\, u_i \mid v_k \,\rangle$$
waarin
$$\hat{A}|\, v_k \,\rangle = \alpha_k|\, v_k \,\rangle.$$

2. Laat $\mathbf{C}$ de matrix (c_{ik}) zijn. Toon aan dat
$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{A}\mathbf{C} = \text{ diag } (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n). \tag{1.45}$$
Dat wil zeggen dat $\mathbf{C}$ de basistransformatie van de u-basis naar de v-basis is.

Opmerking
In bovenstaande is steeds aangenomen dat de vectorruimte, waarop $\hat{A}$ gedefinieerd is, van eindige dimensie is. Voor oneindig dimensionale vectorruimten, zoals de Hilbertruimte van kwadratisch integreerbare functies $L^2[\mathbf{R}^n]$, geldt de bovenstaande theorie niet zonder meer. Een van de voornaamste problemen is het optreden van continue spectra.

Bijvoorbeeld in het waterstofatoom zijn de energie eigenwaarden boven de ionisatiepotentiaal (13.6 eV) niet meer discreet (aftelbaar), maar continu. De bijbehorende "eigenvectoren", zijn niet kwadratisch integreerbaar en liggen dus niet in $L^2[\mathbf{R}^3]$. Omdat in de quantumchemie vrijwel altijd met eindig dimensionale onderruimtes van de Hilbertruimte gewerkt wordt, zullen we niet dieper op dit probleem ingaan.

1.1.12 Dirac delta functie

Een Dirac delta functie kan gezien worden als de generalisatie van een Kronecker delta voor continue indices. De Kronecker delta δ_{ij} werkt als een "filter" voor een sommatie, alle termen behalve de j^e worden "weggefilterd":

$$\sum_{i=i_1}^{i_2} a_i \delta_{ij} = a_j \qquad i_1 \leq j \leq i_2.$$

Vervang nu a_i door $f(x)$, en de som over de discrete index i door een integraal over de continue index x. De index j wordt een vast punt x_0 (binnen de integratiegrenzen). De Kronecker delta wordt de Dirac delta functie $\delta(x - x_0)$. Dus

$$\begin{aligned}\int_{x_1}^{x_2} f(x)\delta(x-x_0)dx &= f(x_0), \quad x_1 \leq x_0 \leq x_2 \\ &= 0, \quad \text{als } x_0 < x_1 \text{ of } x_0 > x_2.\end{aligned}$$

Meer formeel definiëren we de delta functie

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0) \tag{1.46}$$

als een afbeelding van de functie $f(x)$ op het getal $f(x_0) \in \mathbf{C}$.

De Dirac delta functie is (lineair) genormeerd,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1. \tag{1.47}$$

Immers, neem in de definitie de constante functie $f(x) = 1$, en in het bijzonder $f(x_0) = 1$.

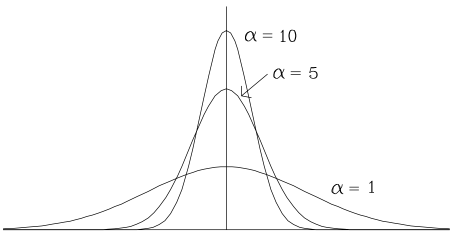


Fig. 1.1: *De lineair genormaliseerde gauss kromme* $\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha r^2)$ *voor drie verschillende waarden van* α. *Merk op dat voor toenemende* α *de curve smaller wordt. Omdat het oppervlak onder de curve constant is, neemt het maximum toe.*

Men kan zich de deltafunctie voorstellen als een oneindig smalle gauss functie. In Fig. 1.1 zien we de functie

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\ e^{-\alpha x^2}$$

voor de waarden α=1, 5 en 10. De functies zijn alle lineair genormeerd:

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 1.$$

Als $\alpha \to \infty$ gaat de hoogte van de piek naar ∞ en de breedte naar nul. Het oppervlak onder de piek blijft echter constant ($= 1$). Als $f(x)$ continu is rond $x = 0$ mogen we voor voldoende grote α veronderstellen dat $f(x) \approx f(0)$ in de integrand. Dus

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} f(x) dx &= \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(0) e^{-\alpha x^2} dx \\ &= f(0) \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = f(0). \end{aligned}$$

Dus

$$\delta(x) = \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\ e^{-\alpha x^2}.$$

En analoog,

$$\delta(x - x_0) = \lim_{\alpha\to\infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\; e^{-\alpha(x-x_0)^2}.$$

De 3-dimensionale Dirac delta functie is als volgt gedefinieerd

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) := \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0), \tag{1.48}$$

waarbij

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \qquad \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix}.$$

Vraag

28. Geef een formule voor de ladingsverdeling van drie puntladingen Z_1, Z_2 en Z_3, die zich op positie $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ en $\vec{r}_3$ bevinden.

1.2 Postulaten van de quantummechanica

In deze sectie zullen de postulaten van de quantummechanica ingevoerd worden. Allereerst zullen we bekijken hoe op een gegeven tijdstip t een quantumtoestand wiskundig beschreven wordt. Vervolgens zullen we bespreken hoe, en met welke nauwkeurigheid, de uitslag van een meting van een fysische grootheid voorspeld kan worden. Dan zal besproken worden hoe een toestand op tijdstip t in principe verkregen kan worden als de beginvoorwaarde, d.w.z. de toestand op tijdstip t_0, bekend is. Tenslotte bekijken we het speciale geval van een stationaire quantumtoestand en leiden we de beroemde vergelijking $H\Psi = E\Psi$ af uit de postulaten.

1.2.1 De toestandsfunctie

We bekijken een systeem bestaande uit N puntdeeltjes (kernen en elektronen) met coördinaten $\vec{r}_i, i = 1, 2, \ldots, N$. Deze coördinaten zijn onafhankelijk, en te zamen vormen zij de *configuratieruimte* $\mathbf{R}^{3N}$ van het systeem.

Een vector in de configuratieruimte wordt geschreven als

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ \vdots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{pmatrix} \quad \text{met} \quad \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \equiv \vec{r}_i, \quad i = 1, \ldots, N. \tag{1.49}$$

Opmerking

In dit hoofdstuk zullen we het bestaan van spin negeren. In het geval van deeltjes met spin krijgt deeltje i een extra coördinaat s_i; zoals bekend neemt s_i slechts een eindig aantal discrete waarden aan, in tegenstelling tot de ruimtecoördinaten x_i, y_i en z_i die elk continu lopen van $-\infty$ tot ∞.

Postulaat I

Op een gegeven tijdstip t_0 wordt de toestand van een N-deeltjessysteem beschreven door een golffunctie $\psi(\vec{r}, t_0) \in L^2[\mathbf{R}^{3N}]$.

De golffunctie is dus wiskundig gezien een kwadratisch integreerbare afbeelding van de configuratieruimte $\mathbf{R}^{3N}$ in $\mathbf{C}$. Omdat een golffunctie eenduidig een toestand vastlegt, wordt hij ook wel een *toestandsfunctie* genoemd en de Hilbertruimte $L^2[\mathbf{R}^{3N}]$ een *toestandsruimte*.

Omdat toestandsfuncties elementen van een vectorruimte zijn is lineaire combinatie van toestandsfuncties wiskundig gedefinieerd. Een willekeurige lineaire combinatie van toestandsfuncties levert een element van de Hilbertruimte op dat weer een fysisch realiseerbare toestand van het systeem beschrijft. Toestandsfuncties hebben deze eigenschappen gemeen met golffuncties uit de klassieke fysica. Klassiek kunnen golven lineair gecombineerd worden tot weer een golf. Om deze reden wordt een quantummechanische toestandsfunctie meestal een golffunctie genoemd, zoals in Postulaat I gedaan is.

Vaak wordt naar Postulaat I gerefereerd als het *superpositie principe* van de quantummechanica, en hiermee wordt dus bedoeld dat toestandsfuncties gesuperponeerd (d.w.z. lineair gecombineerd) kunnen worden en een vectorruimte vormen.

Merk op dat de golffunctie de tijd bevat. In de niet-relativistische quantummechanica, die hier behandeld wordt, speelt de tijd een rol die geheel verschillend is van de plaats. In niet-stationaire systemen hebben wij op elk tijdstip een andere toestand en dus een andere golffunctie. De parameter t (de tijd) onderscheidt de verschillende toestandsfuncties, d.w.z. in het algemeen zijn $\psi(\vec{r}, t)$ en $\psi(\vec{r}, t')$, $t \neq t'$ verschillende golffuncties (verschillende elementen van $L^2[\mathbf{R}^{3N}]$). Later zullen we postuleren dat de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking beschrijft hoe $\psi(\vec{r}, t)$ door de toestandsruimte reist, en zullen wij zien dat deze reis volledig gedetermineerd is als één beginvoorwaarde gegeven is.

1.2.2 Fysische grootheden

Postulaat II

Elke fysisch waarneembare grootheid wordt gerepresenteerd door een Hermitische operator op de toestandsruimte van het systeem.

Opmerking

Alle Hermitische operatoren op een eindig dimensionale vectorruimte hebben een volledig stelsel eigenvectoren, d.w.z. hun eigenvectoren vormen een basis (zie 1.1.11). Voor oneindig dimensionale vectorruimten geldt deze stelling niet zonder meer, maar moet voor iedere Hermitische operator afzonderlijk bewezen worden. Het blijkt dat fysische grootheden† altijd volledige stelsels eigenfuncties hebben, en we zullen in onderstaande (onbewezen) aannemen dat dit altijd het geval is.

Hoe verkrijgen we de fysische grootheden? Allereerst schrijven we de klassieke (d.w.z. mechanische en/of elektromagnetische) uitdrukking op voor de fysische grootheid (a) in cartesische coördinaten, en (b) als functie van plaats en impulscoördinaten. Vervolgens vervangen wij x_i, y_i en z_i door de (multiplicatieve) operatoren $\hat{x}_i$, $\hat{y}_i$ en $\hat{z}_i$ en de coördinaten van de impuls als volgt:

$$p_{x_i} \longrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i} \quad p_{y_i} \longrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial y_i} \quad p_{z_i} \longrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial z_i} \tag{1.50}$$

voor i lopend over alle deeltjes, $i = 1, \ldots, N$.

Voorbeelden

1. De energie van het H-atoom. Klassieke uitdrukking:

$$\begin{aligned} T &= \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_p^2}{2m_p} \quad \text{(kinetische energie)} \\ V &= \frac{z_p z_e}{\mid \vec{r}_p - \vec{r}_e \mid} \quad \text{(wet van Coulomb).} \end{aligned}$$

Hier is $\vec{r}_p$ de positievector van het proton en $\vec{r}_e$ van het elektron; z_p en z_e zijn de respectievelijke ladingen, p_p^2, p_e^2 de gekwadrateerde lengtes van de impulsen en m_p en m_e de massa's van het proton en elektron.

Definieer de Laplace operator (nabla kwadraat, Amerikaans: "del squared"):

$$\nabla_p^2 := \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2} \tag{1.51}$$

en definieer analoog ∇_e^2 voor het elektron.

Schrijf de afstand tussen proton en elektron als

$$r_{pe} :=\mid \vec{r}_p - \vec{r}_e \mid \equiv \sqrt{(\vec{r}_p - \vec{r}_e) \cdot (\vec{r}_p - \vec{r}_e)} \tag{1.52}$$

†Op dit punt had moeten staan: "Hermitische operatoren die fysische grootheden representeren". Omdat dit erg lang is worden in de quantummechanica de operatoren zelf ook aangeduid als fysische grootheden (Engels: observables). We zullen vaak dit gebruik volgen.

Dan

$$\hat{H} := \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2 + \frac{z_e z_p}{r_{pe}}. \tag{1.53}$$

2. Het impulsmoment (Engels: “angular momentum”; en onder invloed van het Engels ook wel hoekmoment genoemd) speelt een belangrijke rol in de quantummechanica. Als voorbeeld bekijken wij een systeem van 2 puntmassa’s.

Klassiek:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r}_1 \times \vec{p}_1 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_2 \\ &= \vec{e}_x\Big[(y_1 p_{z_1} - z_1 p_{y_1}) + (y_2 p_{z_2} - z_2 p_{y_2})\Big] \\ &\quad +\vec{e}_y\Big[(z_1 p_{x_1} - x_1 p_{z_1}) + (z_2 p_{x_2} - x_2 p_{z_2})\Big] \\ &\quad +\vec{e}_z\Big[(x_1 p_{y_1} - y_1 p_{x_1}) + (x_2 p_{y_2} - y_2 p_{x_2})\Big]. \end{aligned} \tag{1.54}$$

Definieer nu voor deeltje i $(i = 1, 2)$ de *vectoroperator*

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}}(i) &= \vec{e}_x\Big[-i\hbar\left(y_i\frac{\partial}{\partial z_i} - z_i\frac{\partial}{\partial y_i}\right)\Big] \\ &\quad +\vec{e}_y\Big[-i\hbar\left(z_i\frac{\partial}{\partial x_i} - x_i\frac{\partial}{\partial z_i}\right)\Big] \\ &\quad +\vec{e}_z\Big[-i\hbar\left(x_i\frac{\partial}{\partial y_i} - y_i\frac{\partial}{\partial x_i}\right)\Big]. \end{aligned} \tag{1.55}$$

Dan is de operator voor het totale impulsmoment

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{L}}(1) + \hat{\vec{L}}(2). \tag{1.56}$$

Vaak worden de eenheidsvectoren in vgl. (1.55) weggelaten, en wordt een vectoroperator gedefinieerd als een operator met drie componenten.

Vraag

29. De operator $\hat{L}^2$ (van één deeltje) representeert de fysische grootheid $\vec{L} \cdot \vec{L}$. Leid hem af uit vgl. (1.55).

In de klassieke mechanica hangt de positie $\vec{r}$ en impuls $\vec{p}$ van een deeltje in het algemeen van de tijd af. Merk op dat deze fysische grootheden (operatoren) in de quantummechanica onafhankelijk zijn van de tijd.

1.2.3 De meting van fysische grootheden

Postulaat III

De enig mogelijke uitkomst van een meting van een fysische grootheid is een van de eigenwaarden van de operator die deze grootheid representeert.

Merk op dat dit postulaat impliceert dat een meting altijd een reëel getal oplevert, omdat de eigenwaarden van Hermitische operatoren reëel zijn (1.1.11). Veel fysische grootheden hebben aftelbare eigenwaarden (een discreet spectrum), en dan zijn de meetresultaten gekwantiseerd.

Stel men meet bijvoorbeeld de energie van één (niet-geïoniseerd) waterstofatoom. Zoals wij weten, worden de energieën ε_n gegeven door (in a.u.)

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots$$

Bovenstaand postulaat stelt dus dat de meting alleen maar de waarden

$$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{8}, -\frac{1}{18}, \ldots$$

op kan leveren. Als we $-\frac{1}{3}$ meten hebben we iets fout gedaan.

Postulaat III is nog tamelijk vaag, omdat het zich niet uitspreekt over welke eigenwaarde gemeten gaat worden. Postulaat IV heeft hier meer over te zeggen, maar niet zoveel en zo nauwkeurig als men in de klassieke fysica gewend is. Wanneer in de klassieke fysica de toestand van een systeem bekend is, dan kan de uitslag van *elke* meting met 100% zekerheid voorspeld worden. In de quantummechanica kan dat niet: alleen een waarschijnlijkheidsverdeling kan gegeven worden, zelfs indien de golffunctie ψ van het systeem geheel bekend is. Dit feit vormt het grootste breekpunt met de klassieke fysica, en bijvoorbeeld Einstein heeft dit "probabilistische karakter" van de quantummechanica nooit willen aanvaarden ("Er würfelt nicht").

De quantummechanica geeft dus alleen maar een waarschijnlijkheidsverdeling voor de uitslag van een meting; dit is de inhoud van postulaat IV. Om deze verdeling wiskundig te beschrijven bekijken we een fysische grootheid $\hat{A}$ met een volledig discreet spectrum. Neem aan dat de eigenwaarden α_i ontaard zijn,

$$\hat{A}| v_{ij} \rangle = \alpha_i | v_{ij} \rangle, \quad j = 1, \ldots, g_i. \tag{1.57}$$

(Het geval van niet-ontaarding wordt verkregen met $g_i = 1$.) We nemen ook aan dat de eigenvectoren een volledig orthonormaal stel vormen:

$$\hat{1} = \sum_i \sum_{j=1}^{g_i} | v_{ij} \rangle \langle v_{ij} |. \tag{1.58}$$

De toestandsfunctie $|\,\psi\,\rangle$ (niet noodzakelijk genormeerd) is,

$$|\,\psi\,\rangle = \sum_i \sum_{j=1}^{g_i} |\,v_{ij}\,\rangle\langle\,v_{ij}\,|\,\psi\,\rangle. \tag{1.59}$$

Het complexe getal $\langle\,v_{ij}\,|\,\psi\,\rangle$, de component van de toestandsfunctie langs de eigenfunctie $|\,v_{ij}\,\rangle$ van $\hat{A}$, speelt een belangrijke rol in postulaat IV.

Postulaat IV
Als de fysische grootheid, gerepresenteerd door operator $\hat{A}$, gemeten wordt aan een systeem in de toestand $|\,\psi\,\rangle$, dan is de waarschijnlijkheid $\mathcal{P}(\alpha_i)$ dat we de eigenwaarde α_i meten gelijk aan

$$\mathcal{P}(\alpha_i) = \sum_{j=1}^{g_i} \frac{|\,\langle\,v_{ij}\,|\,\psi\,\rangle\,|^2}{\langle\,\psi\,|\,\psi\,\rangle}. \tag{1.60}$$

Hier is g_i de ontaardingsgraad van α_i en $\{|\,v_{ij}\,\rangle\ |\ j = 1\ldots, g_i\}$ spant de g_i-dimensionale eigenruimte behorende bij α_i op.

Merk op dat dit postulaat geldt voor élk quantummechanisch systeem, ook voor een systeem bestaande uit één deeltje. De quantummechanische waarschijnlijkheidsverdeling $\mathcal{P}(\alpha_i)$ heeft niets te maken met de waarschijnlijkheidsverdelingen die men tegenkomt in de statistische thermodynamica.* Merk verder ook op dat vgl. (1.60) een kwadratisch integreerbare toestandsfunctie vereist.

Vraag
30. Voor een waarschijnlijkheidsverdeling moet gelden:

$$\sum_i \mathcal{P}(\alpha_i) = 1. \tag{1.61}$$

Bewijs dit uitgaand van de volledigheid van de eigenfuncties van $\hat{A}$.

Postulaat IV wordt wel het Born postulaat genoemd omdat het direct leidt tot de zg. Born overgangswaarschijnlijkheid. Om dit te zien nemen we aan dat $\{|\,v_{ij}^{(0)}\,\rangle\}$ exacte eigenfuncties zijn van een Hamiltoniaan $H^{(0)}$ die een molecuul zonder uitwendig veld beschrijft. De bijbehorende eigenwaarden (energie niveaus) zijn $\{E_i^{(0)}\}$ en j indiceert de ontaarding van deze niveaus. Neem aan dat op tijdstip $t = t_0$ het molecuul in de niet-ontaarde grondtoestand $|\,v_0^{(0)}\,\rangle$ is. Als we op dit tijdstip een extern veld aanleggen (bijvoorbeeld beschieten we het molecuul met een laser), dan verandert de

*In de statistische thermodynamica bekijkt men systemen met zeer grote (10^{24}) aantallen deeltjes en doet men uitspraken over de waarschijnlijkheidsverdelingen van toestanden, niet van uitslagen van metingen. In postulaat IV is slechts sprake van één goed gedefinieerde toestand $|\,\psi\,\rangle$.

moleculaire golffunctie, hij wordt $\Psi(t)$ met $t > t_0$. De waarschijnlijkheid dat we op tijdstip t de energie $E_i^{(0)}$ $i > 0$ zullen meten is gelijk aan

$$\mathcal{P}(E_i^{(0)}) = \sum_{j=1}^{g_i} \frac{|\langle\, v_{ij}^{(0)} \mid \Psi(t)\,\rangle|^2}{\langle\, \Psi(t) \mid \Psi(t)\,\rangle}.$$

Men kan dit getal interpreteren als de waarschijnlijkheid dat het molecuul van energieniveau $E_0^{(0)}$ naar niveau $E_i^{(0)}$ springt onder invloed van het uitwendige veld. In de (theoretische) spectroscopie wordt $\Psi(t)$ vaak benaderd met behulp van eerste-orde tijdsafhankelijke storingstheorie en de Born overgangswaarschijnlijkheid wordt dan "Fermi's golden rule"genoemd.

In de praktijk meet men vrijwel nooit aan één deeltje, maar aan een groot aantal deeltjes waarvan men aanneemt dat ze alle in dezelfde quantumtoestand zijn. Bijvoorbeeld eigenschappen van een helium atoom zal men meten aan een koud (om thermische excitaties uit te sluiten) gas onder zeer lage druk (om interatomaire wisselwerkingen uit te sluiten). In zo'n geval doet men dus in feite een zeer groot aantal metingen aan systemen die alle *in dezelfde quantumtoestand* ψ *zijn.* Postulaat IV stelt ons in staat om een formule voor de verwachtingswaarde van een fysische grootheid af te leiden.

Stel men meet aan een groot aantal identieke systemen (alle in de toestand ψ) de eigenwaarden $\alpha_1, \alpha_2, \ldots,\ \alpha_M$ van $\hat{A}$. Volgens postulaat IV is het gemiddelde van deze M metingen

$$\begin{aligned}\bar{A} &\equiv \sum_{i=1}^{M} \alpha_i \mathcal{P}(\alpha_i) \\ &= \sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{g_i} \alpha_i \langle\, \psi \mid v_{ij}\,\rangle\langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle,\end{aligned}$$

waarbij we gemakshalve hebben aangenomen dat $\langle\, \psi \mid \psi\,\rangle = 1$. Schrijf nu $\alpha_i\langle\, \psi \mid v_{ij}\,\rangle = \langle\, \psi \,|\hat{A}|\, v_{ij}\,\rangle$, dan

$$\bar{A} = \sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{g_i} \langle\, \psi \,|\hat{A}|\, v_{ij}\,\rangle\langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle.$$

Als M (het aantal metingen) naar oneindig gaat, mogen we de resolution of identity gebruiken, en we zien dat *de verwachtingswaarde* is,

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi := \lim_{M\to\infty} \bar{A} = \langle\, \psi \,|\hat{A}|\, \psi\,\rangle.$$

Vraag

31. Laat zien dat voor niet-genormeerde ψ de verwachtingswaarde van $\hat{A}$ met betrekking tot de toestand ψ gegeven is door

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{\langle\, \psi \,|\hat{A}|\, \psi \,\rangle}{\langle\, \psi \mid \psi \,\rangle}. \tag{1.62}$$

In bovenstaande zijn we steeds uitgegaan van een goed gedefinieerde, maar verder willekeurige, toestand ψ. Stel nu dat ψ een eigenfunctie van de te meten fysische grootheid is, dus stel

$$|\, \psi \,\rangle \equiv |\, v_{kl} \,\rangle \text{ met } \hat{A}|\, v_{kl} \,\rangle = \alpha_k |\, v_{kl} \,\rangle.$$

Gebruik makend van

$$\langle\, v_{ij} \mid v_{kl} \,\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl}, \tag{1.63}$$

vinden we uit (1.60)

$$\mathcal{P}(\alpha_i) = \sum_{j=1}^{g_i} \delta_{ik}\delta_{jl} = \delta_{ik}.$$

In woorden: de waarschijnlijkheid om een andere waarde dan α_k te meten is nul, en α_k wordt met waarschijnlijkheid 1 gemeten. Als een systeem in een eigentoestand van $\hat{A}$ is, is de uitslag van een meting van $\hat{A}$ met 100% zekerheid te voorspellen. Het probabilistische karakter van de quantummechanica zou dus niet bestaan als toestanden tegelijk eigenfuncties van *alle* fysische grootheden zouden kunnen zijn. Het is echter gemakkelijk in te zien dat twee niet-commuterende fysische grootheden geen volledig stel gemeenschappelijke eigenfuncties kunnen hebben. Dit bewijzen we uit het ongerijmde en nemen aan dat $\hat{A}$ en $\hat{B}$ wel een gemeenschappelijk volledig stel eigenfuncties hebben, terwijl de commutator $[\hat{A}, \hat{B}] \neq \hat{0}$ [zie vgl. (1.8)]. In dit gemeenschappelijke stel eigenfuncties is zowel de matrix van $\hat{A}$ als van $\hat{B}$ diagonaal, en het is gemakkelijk in te zien dat diagonaalmatrices commuteren (ga dit na!). Omdat $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ dan en slechts dan als $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, volgt uit de commutatie van de matrices de commutatie van de operatoren en hebben we een tegenspraak.

Vraag

32. Laat zien dat $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}$ dan en slechts dan als $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, waarin $\mathbf{A}$ en $\mathbf{B}$ de matrices van $\hat{A}$ en $\hat{B}$ in een willekeurige basis zijn.

Als een quantumsysteem zich in een eigentoestand van $\hat{A}$ bevindt – en de uitslag van een meting aan $\hat{A}$ dus met 100% zekerheid voorspeld kan worden – zal van de uitslag van een meting aan de niet-commuterende grootheid $\hat{B}$ slechts een waarschijnlijkheidsverdeling $\mathcal{P}(\beta_j)$ gegeven kunnen worden.

(Hier staat β_j voor een eigenwaarde van $\hat{B}$.) De waarschijnlijkheidsverdeling $\mathcal{P}(\alpha_i)$ is dan oneindig scherp en $\mathcal{P}(\beta_j)$ heeft een eindige breedte.

Een maat voor de breedte van een statistische verdeling is de standaarddeviatie ΔA:

$$\Delta A := \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi} \tag{1.64}$$

We kunnen gemakkelijk afleiden dat

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle_\psi - 2\langle A \rangle_\psi^2 + \langle A \rangle_\psi^2 = \langle A^2 \rangle_\psi - \langle A \rangle_\psi^2,$$

en dus

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle_\psi - \langle A \rangle_\psi^2}, \tag{1.65}$$

Vraag

33. Laat zien dat uit vgl. (1.65) volgt dat $\Delta A = 0$ als ψ een eigenfunctie is van $\hat{A}$.

De breedtes van verschillende waarschijnlijkheidsverdelingen worden gerelateerd door Heisenberg's onzekerheidsrelatie (1927). Deze relatie luidt

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \mid \langle [A, B] \rangle \mid, \tag{1.66}$$

waarin alle relevante verwachtingswaarden verkregen zijn uit dezelfde toestand ψ. We laten het bewijs (hoewel niet moeilijk) van deze relatie achterwege, en merken alleen op dat de relatie uit de postulaten volgt en niet zelf een postulaat is.

Als belangrijkste voorbeeld van de Heisenberg onzekerheidsrelatie beschouwt men $\hat{A} = \hat{x}$ en $\hat{B} = \hat{p}_x$ (de x-component van positie en impuls van een deeltje). Het is gemakkelijk af te leiden dat

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \tag{1.67}$$

en dus volgt uit (1.66),

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar. \tag{1.68}$$

Stel men prepareert het systeem in eigenfunctie van $\hat{x}$, dan gaat $\Delta x \to 0$, en dus gaat $\Delta p_x \to \infty$. Hoe scherper de verdeling $\mathcal{P}(x)$, hoe diffuser de verdeling $\mathcal{P}(p_x)$.

Als laatste consequentie van postulaat IV bespreken we de bekende interpretatie van het kwadraat van de golffunctie als een ladingsverdeling. Klassiek is de ladingsdichtheid van een puntlading e ter plaatse $\vec{r}_0$ de Dirac delta functie

$$\rho(\vec{r}) = e\delta(\vec{r} - \vec{r}_0). \tag{1.69}$$

Deze functie van x wordt quantummechanisch een multiplicatieve operator. Stel het quantummechanische een-deeltjes-systeem is in een genormeerde toestand $\psi(\vec{r})$. Dan is de verwachtingswaarde van $\rho(\vec{r})$,

$$\begin{aligned} \langle\rho(r_0)\rangle &= e\int \psi^*(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)\psi(\vec{r})d^3r \\ &= e\cdot \mid \psi(\vec{r}_0) \mid^2 . \end{aligned} \tag{1.70}$$

Als we een groot aantal metingen van de ladingsdichtheid ρ op $\vec{r}_0$ verrichten, vinden we als gemiddelde waarde vgl. (1.70): de golffunctie in het kwadraat. Ook hier zien we weer dat de eis van kwadratische integreerbaarheid van ψ fysisch zinvol is, omdat de integraal van $e \mid \psi(\vec{r}_0) \mid^2$ de totale lading e op moet leveren.

Vraag

34. Klassiek is de ladingsdichtheid van een N-deeltjes-systeem $\rho(\vec{r}) = \sum_i e_i\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$. Beschouw een 2-deeltjes systeem in toestand $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$. Leid een uitdrukking af voor $\langle\rho\rangle$.

1.2.4 De Schrödinger vergelijking

Postulaat V

De ontwikkeling in de tijd van de toestandsfunctie $\psi(t)$ wordt beschreven door de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking

$$\hat{H}(t)\mid \psi(t)\ \rangle = i\hbar\frac{d}{dt}\mid \psi(t)\ \rangle, \tag{1.71}$$

waarin $\hat{H}(t)$, (de Hamiltoniaan) de operator is die de energie van het systeem representeert.

Omdat vgl. (1.71) een eerste orde differentiaalvergelijking in de tijd is, ligt $\psi(t)$ te allen tijde vast als op enig tijdstip t_0 de golffunctie $\psi(t_0)$ gegeven is. In dit opzicht is quantummechanica een volkomen deterministische theorie.

Stelling:

De norm van een toestandsfunctie is tijdsonafhankelijk.

Bewijs:

Beschouw

$$\begin{aligned} i\frac{d}{dt}\langle\ \psi(t)\mid\psi(t)\ \rangle &= \langle\ -i\frac{d\psi(t)}{dt}\mid\psi(t)\ \rangle + \langle\ \psi(t)\mid i\frac{d\psi(t)}{dt}\ \rangle \\ &= \langle\ -\hat{H}(t)\psi(t)\mid\psi(t)\ \rangle + \langle\ \psi(t)\mid\hat{H}(t)\mid\psi(t)\ \rangle \\ &= -\langle\ \psi(t)\mid\hat{H}(t)\mid\psi(t)\ \rangle + \langle\ \psi(t)\mid\hat{H}(t)\mid\psi(t)\ \rangle = 0, \end{aligned}$$

waarbij we gebruikt hebben $\hat{H}(t) = \hat{H}(t)^\dagger$.

Het feit dat de norm constant in de tijd is, impliceert dat de lading van een één-deeltjessysteem constant is, want we hebben $e \mid \psi(\vec{r}, t) \mid^2$ geïnterpreteerd als een ladingsdichtheid [zie vgl. (1.70)]. Verder volgt hieruit dat een golffunctie niet de Hilbertruimte uit kan fietsen: eens kwadratisch integreerbaar, altijd kwadratisch integreerbaar.

In dit dictaat zullen we ons slechts bezig houden met *conservatieve systemen*. Dit zijn systemen die een tijdsonafhankelijke Hamiltoniaan bezitten. Klassiek gezien hebben deze systemen een constante (tijdsonafhankelijke) energie. In de quantummechanica is tijdsonafhankelijkheid van $\hat{H}$ voldoende om een tijdsonafhankelijke waarschijnlijkheidsverdeling $\mathcal{P}(E_i)$ in de energie (eigenwaarde van $\hat{H}$) te verkrijgen. Daarmee is ook de verwachtingswaarde van $\hat{H}$ constant in de tijd. Om dit aan te tonen nemen we aan dat we de (tijdsonafhankelijke) eigenfuncties en eigenwaarden van $\hat{H}$ kennen,

$$\hat{H} \mid \phi_n \rangle = E_n \mid \phi_n \rangle. \tag{1.72}$$

(Gemakshalve nemen we aan dat de eigenfuncties niet ontaard zijn.) Deze eigenfuncties vormen een basis voor de toestandsruimte van het systeem, en we kunnen de toestandsfunctie $\mid \psi(t) \rangle$ dus expanderen,

$$\mid \psi(t) \rangle = \sum_n c_n(t) \mid \phi_n \rangle \tag{1.73}$$

met

$$c_n(t) = \langle \phi_n \mid \psi(t) \rangle. \tag{1.74}$$

Omdat $\mid \psi(t) \rangle$ gegeven wordt door (1.71) hebben we

$$\sum_n c_n(t) \hat{H} \mid \phi_n \rangle = \sum_n i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} \mid \phi_n \rangle.$$

Projecteer met $\langle \phi_k \mid$ voor zekere k, dan

$$c_k(t) E_k = i\hbar \frac{dc_k(t)}{dt}. \tag{1.75}$$

Deze eenvoudige differentiaalvergelijking kan gemakkelijk opgelost worden,

$$c_k(t) = c_k(t_0) e^{-iE_k(t-t_0)/\hbar}. \tag{1.76}$$

Dus de oplossing van de *tijdsafhankelijke* Schrödinger vergelijking met een *tijdsonafhankelijke* Hamiltoniaan is,

$$\mid \psi(t) \rangle = \sum_n c_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \mid \phi_n \rangle. \tag{1.77}$$

Merk op dat $\mid \psi(t) \rangle$ géén eigenfunctie is van $\hat{H}$.

Vraag
35. Laat zien dat $\mathcal{P}(E_i)$ [vgl. (1.60)] onafhankelijk is van de tijd, als $|\, \psi(t)\, \rangle$ gegeven wordt door (1.77).

Stel, we weten dat $|\, \psi\, \rangle$ een genormeerde eigenfunctie is van $\hat{H}$ op tijdstip $t = t_0$, met eigenwaarde E_k. Dus

$$|\, \psi(t_0)\, \rangle = |\, \phi_k\, \rangle \tag{1.78}$$

Uit (1.77)

$$|\, \psi(t_0)\, \rangle = \sum_n c_n(t_0)|\, \phi_n\, \rangle. \tag{1.79}$$

Omdat $\{|\, \phi_n\, \rangle\}$ een basis is, mogen we (1.78) en (1.79) termsgewijs gelijkstellen,

$$c_n(t_0) = \delta_{kn}. \tag{1.80}$$

Dus op tijdstip t,

$$|\, \psi(t)\, \rangle = e^{-iE_k(t-t_0)/\hbar}|\, \phi_k\, \rangle. \tag{1.81}$$

Als het systeem op tijdstip t_0 in een eigentoestand is van de tijdsonafhankelijke $\hat{H}$, dan is het dit te allen tijde. De tijdsafhankelijkheid van $\psi(t)$ is alleen vervat in de fasefactor[†] $\exp[-iE_k(t-t_0)/\hbar]$, en omdat deze factor geen enkele verdere rol speelt, noemt men de golffunctie (1.81) een *stationaire toestand*.

In de rest van dit dictaat zullen wij ons slechts met stationaire toestanden bezighouden en proberen oplossingen voor de eigenwaarde vergelijking (1.72), de tijdsonafhankelijke Schrödinger vergelijking, te vinden. We benadrukken echter dat (1.72) *niet* de fundamentele vergelijking van de quantummechanica is. Als $\hat{H}$ tijdsafhankelijk is, wat altijd het geval is in de spectroscopie, of als $|\, \psi(t_0)\, \rangle$ geen eigenfunctie van $\hat{H}$ is, dan moeten wij onmiddellijk terug naar de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking.

Vraag
36. We bekijken een vrij elektron in een eindige een-dimensionale configuratieruimte $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$. (Je kan dit zien als een elektron in een doos met oneindig hoge potentiaalwanden). Op deze configuratieruimte definiëren we differentieerbare functies $\{\chi(x)\}$, waarvan we aannemen dat ze kwadratisch integreerbaar zijn en bovendien de *periodieke randvoorwaarde* gehoorzamen, d.w.z.

$$\chi(-\frac{L}{2}) = \chi(\frac{L}{2})$$

(i) Laat zien dat de impulsoperator van het elektron, werkend op de gegeven klasse van functies, Hermitisch is.

[†]Een fasefactor is een complex getal met modulus 1.

(ii) Doe hetzelfde voor de Hamiltoniaan $\hat{H}$ van het elektron.

(iii) Los de *tijdsonafhankelijke* Schrödinger vergelijking op onder aanname van de periodieke randvoorwaarde. Normeer de verkregen oplossingen op 1. Wat is de ontaardingsgraad van de energieën?

Neem nu aan dat de golffunctie $\Psi(x)$ van het elektron de volgende (ongenormeerde) functie is,

$$\Psi(x) = N\, e^{\cos \frac{2\pi}{L} x}. \tag{1.82}$$

(iv) Normeer de functie $\Psi(x)$ op 1, d.w.z. bereken N zodat $\langle\, \Psi \mid \Psi \,\rangle = 1$. Aanwijzing: De benodigde integraal behoort tot de categorie van de zg. gemodificeerde Besselfuncties van de eerste soort,

$$I_k(a) := \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{a \cos \vartheta} \cos(k\vartheta)\, d\vartheta, \qquad \vartheta \equiv \frac{2\pi}{L} x$$

Gebruik dat de integraal $I_0(2) = 2.279585$.

(v) De golffunctie $\Psi(x)$ in Eq. (1.82) is symmetrisch onder $x \to -x$. Kies de eigenfuncties van $\hat{H}$ zo dat deze ook aan deze symmetrie aangepast zijn. Normeer ook deze functies en laat zien dat ze orthogonaal zijn.

(vi) Expandeer $\Psi(x)$ als een lineaire combinatie van de eigenfuncties van $\hat{H}$ verkregen in vraag v.

Aanwijzing: De integralen die hierbij voorkomen zijn $I_k(1)$, probeer niet deze uit te rekenen. Enkele waarden voor $a = 1$ zijn in de volgende tabel gegeven:

k	$I_k(1)$
0	1.26607
1	5.65159(-1)
2	1.35748(-1)
3	2.21684(-2)
...	...
9	5.51839(-9)

Vergelijk deze expansie eens met de Fourierreeks gegeven in standaard wiskunde boeken (bijv. in *L. Kuipers en R. Timman, Handboek der Wiskunde, dl. I, Scheltema & Holkema, p. 240).* Zie je overeenkomsten?

(vii) Stel je meet de energie van het elektron in de toestand

$$\Psi(x) = N \exp[\cos(x)],$$

waarin voor de breedte L van de doos 2π genomen is. Met welke waarschijnlijkheid (in procenten) meet je de respectievelijke energieën (in atomic units): 0, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, $4\frac{1}{2}$ en $40\frac{1}{2}$?

(viii) Bepaal aan de hand van het gewogen gemiddelde (verkregen door elke meetwaarde een waarschijnlijkheid toe te kennen) van de vier meest gemeten energieën de verwachtingswaarde van de energie van het elektron in toestand Ψ.

(ix) Bereken de quantummechanische verwachtingswaarde van $\hat{H}$ met betrekking tot Ψ en vergelijk met de onder viii gevonden waarde.

Aanwijzing: Door partieel integreren verkrijg je

$$I_1(a) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin^2\vartheta \; e^{a\cos\vartheta} d\vartheta.$$

Gebruik $I_1(2.) = 1.590637$.

(x) Stel we weten dat op tijdstip $t = t_0$ de golffunctie van het elektron symmetrisch is onder $x \to -x$, en dat op andere tijden geen interacties werkzaam zijn (die eventueel de symmetrie verstoren). Dit betekent dat we op elk tijdstip t de golffunctie als volgt kunnen expanderen (omdat de cosinus symmetrisch is)

$$\Psi(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k(t) \cos k\frac{2\pi}{L}x$$

Los de gewone (in de tijd) differentiaalvergelijking op die de coëfficiënten $b_k(t)$ geeft. Wat is de beginvoorwaarde voor de coëfficiënten als op tijd $t = t_0$ de golffunctie die uit vraag 4 is?

(xi) Leid af hoe de verwachtingswaarde van de ladingsdichtheid operator in het punt $x = 0$ in de tijd varieert.

Hoofdstuk 2

BENADERINGSMETHODEN

Zoals gesteld zullen wij ons nu nog slechts bezighouden met stationaire systemen en proberen de tijdsonafhankelijke Schrödinger vergelijking op te lossen. Deze vergelijking kan vrijwel nooit analytisch opgelost worden, en dus moet men zijn toevlucht nemen tot numerieke benaderingsmethoden. Ruwweg gesproken vallen deze in twee klassen uiteen: de variationele en de storingsmethoden. Beide zullen we bespreken en toepassen op eenvoudig quantummechanische systemen.

2.1 De variatiemethode

Deze methode is gebaseerd op de volgende stelling.

Stelling: Voor een willekeurige kwadratisch integreerbare functie $\mid \phi \rangle$ geldt

$$\langle \hat{H} \rangle_\phi \equiv \frac{\langle \phi \mid \hat{H} \mid \phi \rangle}{\langle \phi \mid \phi \rangle} \geq E_0, \tag{2.1}$$

waarin E_0 de laagste eigenwaarde van $\hat{H}$ is. Bovendien geldt $\langle \hat{H} \rangle_\phi = E_0$ dan en slechts dan als $\mid \phi \rangle$ de bij E_0 behorende eigentoestand is.

Bewijs: We nemen aan dat $\hat{H}$ een volledig stelsel orthonormale eigenfuncties $\mid \psi_n \rangle$ (met eigenwaarden E_n) heeft. Dan

$$\begin{aligned} \langle \phi \mid \hat{H} \mid \phi \rangle &= \sum_n \langle \phi \mid \hat{H} \mid \psi_n \rangle \langle \psi_n \mid \phi \rangle \\ &= \sum_n E_n \langle \phi \mid \psi_n \rangle \langle \psi_n \mid \phi \rangle \end{aligned} \tag{2.2}$$

Omdat $E_n > E_0$ en $\langle \phi \mid \psi_n \rangle \langle \psi_n \mid \phi \rangle \geq 0$ geldt

$$\begin{aligned} \sum_n E_n \langle \phi \mid \psi_n \rangle \langle \psi_n \mid \phi \rangle &\geq \sum_n E_0 \langle \phi \mid \psi_n \rangle \langle \psi_n \mid \phi \rangle \\ &= E_0 \langle \phi \mid \phi \rangle, \end{aligned} \tag{2.3}$$

en hieruit volgt meteen de stelling.

Om het tweede deel van de stelling te bewijzen merken we op dat het gelijkteken in (2.3) en (2.1) alleen kan gelden als $\langle\, \phi \mid \psi_n \,\rangle = 0$ voor $n > 0$. Dan dus

$$\mid \phi\,\rangle = \sum_n \mid \psi_n\,\rangle\langle\, \psi_n \mid \phi\,\rangle = \mid \psi_0\,\rangle\langle\, \psi_0 \mid \phi\,\rangle,$$

en we zien dat in het geval dat $\langle H\rangle_\phi = E_0$ geldt dat $\mid \phi\,\rangle \propto \mid \psi_0\,\rangle$ en dus is $\mid \phi\,\rangle$ een eigenfunctie. Omgekeerd, als $\mid \phi\,\rangle$ een eigenfunctie met eigenwaarde E_0 is, zien we onmiddellijk dat het gelijkheidsteken geldt.

De manier waarop deze stelling (het zg. *variatieprincipe*) gebruikt wordt is de volgende. Men bekijkt een *variatiefunctie* $\phi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N;\ \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_K)$, welke een bekende functie is met nog vrij te kiezen *variatieparameters* $\alpha_1, \ldots,$ α_K. Het aantal variatieparameters K is betrekkelijk willekeurig; in de praktijk wordt K vaak bepaald door de hoeveelheid beschikbare computertijd. Omdat de variatiefunctie bekend is, kunnen we de verwachtingswaarde $\langle\hat{H}\rangle_\phi$ berekenen. Deze hangt nog af van $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_K$. Vervolgens kiezen we $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_K$ zo dat de verwachtingswaarde als functie van deze parameters minimaal is. Stel de waarden $\alpha_1^{(0)}, \alpha_2^{(0)}, \ldots, \alpha_K^{(0)}$ minimaliseren de verwachtingswaarde. We veronderstellen vervolgens dat

$$\phi_{\min} = \phi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N; \alpha_1^{(0)}, \alpha_2^{(0)}, \ldots, \alpha_K^{(0)}\right)$$

de best mogelijke benadering voor de laagste eigenfunctie van $\hat{H}$ is. We willen meteen benadrukken dat deze veronderstelling lang niet altijd terecht is. Hoewel $\langle\hat{H}\rangle_{\phi_{\min}}$ de laagste verwachtingswaarde is die met de gegeven variatiefunctie bereikt kan worden, is het nog niet gezegd dat $\phi_{\min}$ het meeste "lijkt" op de exacte functie.

Een kwantitatieve maat voor de "gelijkenis" van twee functies is de volgende afstand (Engels: distance)

$$d(\phi, \psi) := \langle\, \phi - \psi \mid \phi - \psi\,\rangle^{1/2}. \tag{2.4}$$

Uit de definitie van het inwendig product volgt dat $\langle\, \phi - \psi \mid \phi - \psi\,\rangle$ reëel en groter dan nul is, zodat hetzelfde geldt voor de afstand in vgl. (2.4). De definitie van $d(\phi, \psi)$ heeft alle normale eigenschappen van een afstand in de ruimte $\mathbf{R}^3$; in het bijzonder geldt dat $\phi = \psi$ dan en slechts dan als $d(\phi, \psi) = 0$.

Vraag

37. Schrijf de afstand tussen twee punten P_1 en P_2 in $\mathbf{R}^3$ in de vorm van vgl. (2.4).

38. Laat zien dat $\phi = \psi$ dan en slechts dan als $d(\phi, \psi) = 0$.

In het bijzondere geval dat de laagste eigenfunctie ψ van $\hat{H}$ bekend is, kunnen we ook de afstand van de variatiefunctie ϕ tot ψ minimaliseren.

Vraag

39. Laat zien dat $d(\phi, \psi)$ minimaal is als het reële deel van $\langle\, \phi \mid \psi \,\rangle$ maximaal is, terwijl $\langle\, \phi \mid \phi \,\rangle$ en $\langle\, \psi \mid \psi \,\rangle$ constant zijn (bijv. 1).

De variatiefunctie die de kleinste afstand tot de exacte golffunctie heeft (de beste fit geeft in de zin van de kleinste kwadratenmethode) geeft niet noodzakelijkerwijs de laagste energie, en vice versa.

2.1.1 Variationele berekening van het H-atoom

We zullen als variatiefunctie voor een berekening aan het H-atoom de volgende kwadratisch genormeerde gauss functie nemen

$$\mid \phi \,\rangle = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}, \tag{2.5}$$

die slechts één variatieparameter, namelijk α, bevat. In dit geval waar de exacte laagste eigenfunctie $\mid \psi \,\rangle$ van de Hamiltoniaan

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \tag{2.6}$$

bekend is, namelijk,

$$\mid \psi \,\rangle = \sqrt{\frac{1}{\pi}}\, e^{-r}, \tag{2.7}$$

kunnen we $\mid \phi \,\rangle$ op twee manieren optimaliseren.

Vraag

40. Laat zien dat (2.5) en (2.7) genormeerd zijn. Aanwijzing: het volume element in poolcoördinaten is $r^2 \sin\theta \; dr \; d\theta \; d\phi$. De benodigde integralen over gauss functies zijn (voor gehele positieve m)

$$\int_0^\infty r^{2m}\, e^{-2\alpha r^2}\, dr = \frac{(2m)!}{m!}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\left(\frac{1}{2\alpha}\right)^m \frac{1}{2^{2m+1}} \tag{2.8}$$

$$\int_0^\infty r^{2m+1}\, e^{-2\alpha r^2}\, dr = \frac{m!}{2(2\alpha)^{m+1}}. \tag{2.9}$$

Allereerst optimaliseren we α door minimalisatie van de verwachtingswaarde van de energie. De kinetische energieoperator in poolcoördinaten is

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 = -\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\Big[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big]. \tag{2.10}$$

Het is niet moeilijk om af te leiden voor de $\hat{H}$ in vgl. (2.6) en $\mid \phi \,\rangle$ in vgl. (2.5) dat

$$\langle\, \phi \,|\hat{H}|\, \phi \,\rangle = \frac{3}{2}\alpha - \sqrt{\frac{8\alpha}{\pi}}. \tag{2.11}$$

Vraag

41. Bewijs formule (2.11).

Nu,

$$\frac{d\langle\, \phi \,|\hat{H}|\, \phi\,\rangle}{d\alpha} = \frac{3}{2} - \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{\pi}{8\alpha}} = 0$$

levert

$$\alpha^{(0)} = \frac{8}{9\pi} = 0.2829421\ (\mathrm{bohr})^{-2}. \tag{2.12}$$

Terugsubstitutie in vgl. (2.11) geeft

$$E_{\min} = -\frac{4}{3\pi} = -0.4244132\ \text{hartree}. \tag{2.13}$$

Zoals bekend is de exacte energie -0.5 hartree (is de atomaire unit van energie, 1 hartree $= 2.6255\ 10^3$ kJ/mol), dus we maken een fout van ca. 15% in de energie door uit te gaan van de eenvoudige variatiefunctie in vgl. (2.5).

De tweede manier om α te optimaliseren, de maximalisatie van de overlap $\langle\, \phi \mid \psi\,\rangle$, oftewel de minimalisatie van de afstand $d(\phi, \psi)$, is lastiger uit te voeren. De integraal

$$\int_0^\infty e^{-\alpha r^2 - r} r^2 dr$$

is niet eenvoudig, en we zullen hem daarom niet geven [zie K. O-ohata, H. Taketa en S. Huzinaga, J. Phys. Soc. Japan, **21**, 2306 (1966)]. Men kan de integraal ook numeriek berekenen, en zo α numeriek optimaliseren. Dit levert

$$\alpha_{\text{opt}} = 0.2709498\ (\mathrm{bohr})^{-2}$$

(zie R.F. Stewart, J. Chem. Phys. **52**, 431 (1970)). De bijbehorende verwachtingswaarde van de energie wordt uit vgl. (2.11)

$$E = -0.4242184\ \text{hartree}. \tag{2.14}$$

In overeenstemming met het variatieprincipe is de energie (2.14) hoger dan de energie (2.13), maar toch is de golffunctie behorend bij (2.14) beter (heeft grotere overlap met de exacte golffunctie) dan de energie-geoptimaliseerde functie.

2.1.2 De Lagrange methode van onbepaalde multiplicatoren

Als een intermezzo behandelen we de methode van Lagrange voor het vinden van de stationaire punten van een functie $f:\ \mathbf{R}^n \longrightarrow \mathbf{R}$ met m nevenvoorwaarden.

Een *stationair punt* $\vec{r}_0 \in \mathbf{R}^n$ van een functie $f(\vec{r}) = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ gehoorzaamt aan de n vergelijkingen

$$\frac{\partial f(\vec{r}_0)}{\partial x_j} = 0, \quad j = 1, \ldots, n. \tag{2.15}$$

Zoals bekend kan een stationair punt een minimum, een maximum of een zadelpunt zijn.

De Lagrange methode geeft ons de stationaire punten van f voor het geval dat aan m nevenvoorwaarden

$$g_i(\vec{r}) = 0, \quad i = 1, \ldots, m \tag{2.16}$$

voldaan moet worden, maar geeft *niet* het soort stationaire punt dat gevonden wordt.

Omdat de nevenvoorwaarden (2.16) onafhankelijk* zijn, definiëren zij een $(n-m)$-dimensionaal oppervlak† M in $\mathbf{R}^n$. We willen nu de stationaire punten $\{\vec{r}_0\}$ van f bepalen, zodanig dat $\vec{r}_0 \in M \subset \mathbf{R}^n$. De Lagrange methode is gebaseerd op een curieuze truc. In plaats van m variabelen te elimineren, voegen wij m nieuwe onafhankelijke variabelen toe aan het probleem en bekijken een andere functie $\tilde{f} : \mathbf{R}^{n+m} \to \mathbf{R}$ gedefinieerd door

$$\tilde{f}(\vec{r}, \vec{\lambda}) := f(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{m} \lambda_i g_i(\vec{r}). \tag{2.17}$$

De nieuwe variabelen $\vec{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m)$ heten de *onbepaalde multiplicatoren van Lagrange*. De functie $\tilde{f}$ valt samen met f op M, immers op M geldt per definitie $g_1 = g_2 = \ldots = g_m = 0$. Dus de stationaire punten van $\tilde{f}$ op M zijn dezelfde als de gezochte stationaire punten van f. Die van $\tilde{f}$ volgen uit de $n+m$ vergelijkingen

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_j} = \frac{\partial f}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^{m} \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_j} = 0, \quad j = 1, \ldots, n, \tag{2.18}$$

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \lambda_i} = g_i = 0, \quad i = 1, \ldots, m, \tag{2.19}$$

waarin de $n+m$ variabelen $x_1, \ldots, x_n$, $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$ onafhankelijk zijn. De vergelijkingen (2.19) tonen aan dat alle stationaire punten van $\tilde{f}$ tot M behoren, en dus geeft de oplossing van (2.18) en (2.19) precies alle gezochte stationaire punten van f.

---

*Dat wil zeggen dat de Jacobi matrix $(\partial g_i / \partial x_j)$ rang m heeft.

†Een dergelijk oppervlak heet in het Engels een "manifold", en daarom wordt het hier met M aangeduid. Het is een (gekromde) onderruimte van $\mathbf{R}^n$.

Voorbeelden

1^e.

$$\begin{aligned} f(\vec{r}) &= e^{-x^2-y^2-z^2} \qquad\qquad (n=3) \\ g(\vec{r}) &= \left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 + \left(\frac{z}{c}\right)^2 - 1 = 0 \quad a \neq b \neq c, \quad (m=1). \end{aligned}$$

De nevenvoorwaarde $g(\vec{r}) = 0$ definieert een ellipsoïde M (een 2-dimensionaal oppervlak in de $\mathbf{R}^3$). Volgens Lagrange bekijken wij

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} = -2xe^{-r^2} + 2\lambda \frac{x}{a^2} = 0 \tag{2.20}$$

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial y} = -2ye^{-r^2} + 2\lambda \frac{y}{b^2} = 0 \tag{2.21}$$

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial z} = -2ze^{-r^2} + 2\lambda \frac{z}{c^2} = 0 \tag{2.22}$$

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \lambda} = \left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 + \left(\frac{z}{c}\right)^2 - 1 = 0. \tag{2.23}$$

Vermenigvuldiging van vgl. (2.20) met x, vgl. (2.21) met y en vgl. (2.22) met z gevolgd door sommatie en substitutie van vgl. (2.23) geeft

$$\lambda = r^2 e^{-r^2}. \tag{2.24}$$

Substitutie van (2.24) in (2.20) geeft

$$\frac{r^2}{a^2} = 1. \tag{2.25}$$

Termsgewijs gelijkstellen van vgl. (2.23) en vgl. (2.25) (hetgeen toegestaan is omdat x, y en z onafhankelijk zijn) geeft de stationaire punten $\vec{r}_{1,2} = (\pm a, 0, 0)$.

Evenzo geeft substitutie van (2.24) in (2.21)

$$\vec{r}_{3,4} = (0, \pm b, 0)$$

en (2.24) in (2.22)

$$\vec{r}_{5,6} = (0, 0, \pm c).$$

Aannemend dat $a < b < c$ kunnen we door inspectie vinden dat $\vec{r}_{1,2}$ twee maxima, $\vec{r}_{3,4}$ twee zadelpunten en $\vec{r}_{5,6}$ twee minima zijn.

2^e.

$$\begin{aligned} f(\vec{r}\,) &= ax^2 + by^2 + cz^2 + 2dyz \\ g(\vec{r}\,) &= x^2 + y^2 + z^2 - 1 = 0. \end{aligned}$$

Lagrange vergelijkingen verkregen door differentiatie van $\tilde{f}$ naar x, y en z:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & d \\ 0 & d & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = -\lambda \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{2.26}$$

en differentiatie naar λ geeft,

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1. \tag{2.27}$$

We zien dat M een bol met straal 1 is. Het vinden van de stationaire punten van de kwadratische functie $f(\vec{r}\,)$ te zamen met de nevenvoorwaarde dat $\vec{r}$ genormeerd is, leidt tot een matrix eigenwaardeprobleem. Omdat de matrix symmetrisch is, vinden we drie stationaire punten (de eigenvectoren) met drie bijbehorende Lagrange multiplicatoren (de eigenwaarden).

Vraag

42. Los het eigenwaarde probleem (2.26) op met nevenvoorwaarde (2.27), dat wil zeggen normeer de gevonden eigenvectoren.

2.1.3 De lineaire variatiemethode

In subsectie 2.1.1 hebben wij een voorbeeld behandeld waarbij een variatieparameter exponentieel, dus niet lineair, in de variatiefunctie opgenomen is. In dat eenvoudige geval, met slechts een variatieparameter, verkregen we de energievergelijking (2.11), die al vrij gecompliceerd is. Wanneer we meerdere variatieparameters niet-lineair in de variatiefunctie inbouwen, krijgen we in het algemeen een ingewikkelde energiefunctie van deze parameters, die zeer moeilijk (numeriek) te minimaliseren zal zijn. Wanneer echter de variatiefunctie *lineair* van de parameters afhangt, wordt het probleem veel eenvoudiger. We zullen aantonen dat in dat geval het stel vergelijkingen*

$$\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle_\Phi}{\partial c_1} = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle_\Phi}{\partial c_2} = \ldots = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle_\Phi}{\partial c_n} = 0 \tag{2.28}$$

een gegeneraliseerd eigenwaarde probleem wordt.

In de lineaire variatiemethode (W. Ritz, 1909) beginnen we met het kiezen van n lineair onafhankelijke kwadratisch integreerbare functies $\{\chi_i\}$. Deze functies zijn niet noodzakelijkerwijs orthonormaal. Het succes van de methode wordt uitsluitend en alleen bepaald door de keuze van deze expansiebasis (uiteraard alleen als er geen verdere benaderingen, bijvoorbeeld in de berekening van matrixelementen, ingevoerd worden). De lineaire variatiefunctie is

$$\Phi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{n} c_i \chi_i(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N), \quad N \geq 1. \tag{2.29}$$

*Het is gebruikelijk om lineaire variatieparameters met c_i in plaats van α_i aan te duiden. Het aantal parameters is n, niet te verwarren met het aantal deeltjes N.

We moeten nu

$$\langle \hat{H} \rangle_\Phi = \frac{\langle\, \Phi\, |\hat{H}|\, \Phi\, \rangle}{\langle\, \Phi\, |\, \Phi\, \rangle} \tag{2.30}$$

minimaliseren. We kunnen dit doen door deze breuk te differentiëren naar de c_i, maar een alternatieve weg is volgens de Lagrange methode. Omdat we deze methode in de afleiding van de Hartree-Fock theorie nodig zullen hebben, kiezen we deze weg. Dat wil zeggen, we minimaliseren $\langle\, \Phi\, |H|\, \Phi\, \rangle$ met als nevenvoorwaarde $\langle\, \Phi\, |\, \Phi\, \rangle - 1 = 0$. We hebben reeds gezien in paragraaf 1.1.11 dat teller en noemer in vgl. (2.30) reëel zijn. Gemakshalve kiezen we nu ook reële expansiefuncties, wat tot gevolg heeft dat de c_i ook reëel zijn. (In de afleiding van de Hartree-Fock vergelijking zullen we het algemene geval van complexe functies en coëfficiënten behandelen.)

In overeenstemming met de Lagrange methode minimaliseren we de functie

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{E}}(c_1, \ldots, c_n, \lambda) &= \sum_{i,j=1}^{n} \Big[c_i c_j \Big(\langle\, \chi_i\, |\hat{H}|\, \chi_j\, \rangle + \lambda \langle\, \chi_i\, |\, \chi_j\, \rangle \Big) \Big] - \lambda \\ &= \vec{c}^{\,T} (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \vec{c} - \lambda, \end{aligned} \tag{2.31}$$

waarin

$$H_{ij} = \langle\, \chi_i\, |\hat{H}|\, \chi_j\, \rangle \text{ en } S_{ij} = \langle\, \chi_i\, |\, \chi_j\, \rangle; \tag{2.32}$$

deze matrixelementen zijn ook reëel, omdat $\{\chi_i\}$ reëel is. De coëfficiënten c_i zijn onafhankelijk, dus $\partial c_i / \partial c_j = \delta_{ij}$. Dan geldt voor zekere k, waarbij $1 \le k \le n$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial c_k} &= \sum_{i,j} \left(\delta_{ik} c_j + c_i \delta_{jk} \right) \left(H_{ij} + \lambda S_{ij} \right) \\ &= \sum_{j} \left(H_{kj} + \lambda S_{kj} \right) c_j + \sum_{i} c_i \left(H_{ik} + \lambda S_{ik} \right) = 0. \end{aligned}$$

Omdat $H_{ik} = H_{ki}$ en $S_{ik} = S_{ki}$ volgt hieruit

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial c_k} = 2 \sum_{j=1}^{n} \left(H_{kj} + \lambda S_{kj} \right) c_j = 0, \quad k = 1, \ldots, n$$

en dus

$$(\mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \vec{c} = \vec{0},$$

of, als we schrijven $\lambda = -\varepsilon$,

$$\boxed{\mathbf{H} \vec{c} = \varepsilon \mathbf{S} \vec{c}.} \tag{2.33}$$

Differentiatie van $\tilde{\mathcal{E}}$ naar λ geeft de nevenvoorwaarde

$$\boxed{\vec{c}^{\,T} \mathbf{S} \vec{c} = 1.} \tag{2.34}$$

De vergelijkingen (2.33) en (2.34) zijn de basisvergelijkingen van de lineaire variatiemethode.

Stel nu eens dat we van een georthonormaliseerde basis $\{\chi_i'\}$ uitgegaan waren (die bijvoorbeeld uit $\{\chi_i\}$ verkregen was door het Gram-Schmidt procédé). Dan was de hele afleiding hetzelfde verlopen; alleen zouden we matrices $\mathbf{H}'$ en $\mathbf{S}'$ verkregen hebben met

$$\begin{aligned} H'_{ij} &= \langle\, \chi_i' \,|\hat{H}|\, \chi_j' \,\rangle \\ S'_{ij} &= \langle\, \chi_i' \,|\, \chi_j' \,\rangle = \delta_{ij} \end{aligned}$$

en vgl. (2.33) zou het *gewone* eigenwaarde probleem

$$\mathbf{H}'\vec{c}\,' = \varepsilon\vec{c}\,' \tag{2.35}$$

geweest zijn, omdat $\mathbf{S}$ de eenheidsmatrix is in het geval van een orthonormale basis. Vanwege het feit dat vgl. (2.33) de niet-eenheidsmatrix $\mathbf{S}$ bevat, heet het probleem (2.33) een *gegeneraliseerd* eigenwaarde probleem.

Wellicht ten overvloede, laten we nog een keer zien dat een gegeneraliseerd eigenwaarde probleem eenvoudig in een gewoon eigenwaarde probleem omgevormd kan worden. Stel de oorspronkelijke basis $\{\chi_i\}$ en de georthonormaliseerde basis $\{\chi_i'\}$ zijn verbonden via

$$\chi_i' = \sum_{j=1}^{n} B_{ji}\chi_j. \tag{2.36}$$

De matrix $\mathbf{B}$ kan met Gram-Schmidt berekend worden. Dan volgt via vgl. (1.35),

$$\mathbf{H}' = \mathbf{B}^T\mathbf{H}\mathbf{B} \tag{2.37}$$

$$\mathbf{S}' = \mathbf{B}^T\mathbf{S}\mathbf{B} = \mathbf{1}. \tag{2.38}$$

Vergelijking (2.33) kan als volgt herschreven worden:

$$\mathbf{B}^T\mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{B}^{-1}\vec{c} = \varepsilon\mathbf{B}^T\mathbf{S}\mathbf{B}\mathbf{B}^{-1}\vec{c}$$

oftewel

$$\mathbf{H}'\vec{c}\,' = \varepsilon\vec{c}\,', \tag{2.39}$$

waarin

$$\vec{c}\,' := \mathbf{B}^{-1}\vec{c} \Longrightarrow \vec{c} = \mathbf{B}\vec{c}\,'. \tag{2.40}$$

Vergelijking (2.39) is een gewoon eigenwaarde probleem, dat met standaard numerieke methoden opgelost kan worden. Dit levert ε en $\vec{c}\,'$. Vervolgens passen we (2.40) toe en verkrijgen de representatie $\vec{c}$ van de optimale lineaire variatiefunctie Φ in de oorspronkelijke basis. Merk op dat $\vec{c}\,'$ *dezelfde* functie Φ representeert, maar in de basis $\{\chi_i'\}$.

Vraag

43. Laat zien dat als $\vec{c}$ een oplossing van (2.33) is dat dan geldt $\varepsilon = \langle \hat{H} \rangle_\Phi = \mathcal{E}_{\mathrm{min}}$.

Als we nu gemakshalve aannemen dat $\{\chi_i\}$ orthonormaal is en bovendien dat het stel volledig wordt voor $n \to \infty$, dan geldt

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} |\, \chi_i \,\rangle\langle\, \chi_i \,| = \hat{1}. \tag{2.41}$$

Omdat $c_i = \langle\, \chi_i \mid \phi \,\rangle$, gaat het eigenwaarde probleem (2.33) met $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ over in

$$\sum_{i=1}^{n} \langle\, \chi_j \,|\hat{H}|\, \chi_i \,\rangle\langle\, \chi_i \mid \phi \,\rangle = \varepsilon\langle\, \chi_j \mid \phi \,\rangle, \quad j = 1, \ldots, n, \tag{2.42}$$

en voor $n \to \infty$, wegens (2.41),

$$\langle\, \chi_j \,|\hat{H}|\, \phi \,\rangle = \varepsilon\langle\, \chi_j \mid \phi \,\rangle, \quad j = 1, \ldots, \infty.$$

Vermenigvuldig met $|\, \chi_j \,\rangle$, sommeer over j en gebruik weer (2.41),

$$\sum_{j=1}^{\infty} |\, \chi_j \,\rangle\langle\, \chi_j \,|\hat{H}|\, \phi \,\rangle = \varepsilon \sum_{j=1}^{\infty} |\, \chi_j \,\rangle\langle\, \chi_j \mid \phi \,\rangle,$$

oftewel

$$\hat{H}|\, \phi \,\rangle = \varepsilon|\, \phi \,\rangle.$$

De lineaire variatievergelijking gaat in het geval van een *volledige expansiebasis* over in de tijdsonafhankelijke Schrödinger vergelijking. De variatiefunctie ϕ wordt de exacte eigenfunctie, en de minimale energie $\mathcal{E}_{\mathrm{min}} \equiv \varepsilon$ de exacte eigenwaarde.

Tenslotte wijzen we er op dat het n-dimensionale eigenwaarde probleem (2.39) n orthonormale eigenvectoren $\vec{c}_j^{\,\prime}$ met bijbehorende eigenwaarden ε_i heeft. De meeste numerieke methoden geven deze ook. Volgens het variatieprincipe, zoals we dat hier geformuleerd hebben, zijn we alleen geïnteresseerd in de laagste eigenwaarde en bijbehorende eigenvector. Het kan aangetoond worden dat voor aangeslagen toestanden ook een variatieprincipe geldt. Als we schrijven $\varepsilon_i^{(n)}$ voor de i^e eigenwaarde van $\mathbf{H}$ in een n-dimensionale basis, die volledig wordt voor $n \to \infty$, dan is $\varepsilon_i^{(\infty)}$ een exacte eigenwaarde van $\hat{H}$. Men kan bewijzen dat

$$\varepsilon_i^{(n)} \geq \varepsilon_i^{(\infty)},$$

dus de hogere eigenwaarden en eigenvectoren van $\mathbf{H}$ geven benaderingen voor hogere energieniveaus.

2.1.4 Het H_2^+ molecuul-ion

Als een voorbeeld van de lineaire variatiemethode behandelen we het ion bestaande uit twee protonen en een elektron. Het feit dat dit systeem stabiel is, kan niet met de oude quantum theorie (Bohr-Sommerfeld) verklaard worden, maar zeer eenvoudig met de quantummechanica, zoals we nu zullen zien.

De totale Hamiltoniaan van het systeem is

$$\hat{H}\left(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_1\right) = -\frac{1}{2m_e}\left[\nabla_1^2 + \frac{m_e}{m_p}\left(\nabla_A^2 + \nabla_B^2\right)\right] - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R_{AB}}. \tag{2.43}$$

Hier zijn $\vec{R}_A, \vec{R}_B$ en $\vec{r}_1$ respectievelijk de coördinaatvectoren van proton A en B en het elektron t.o.v. een laboratoriumassenstelsel. De operator $1/r_{A1}$, die de attractie van het elektron en kern A beschrijft is

$$\frac{1}{r_{A1}} = \left[\left(\vec{r}_1 - \vec{R}_A\right)\cdot\left(\vec{r}_1 - \vec{R}_A\right)\right]^{-1/2}.$$

De andere Coulombse termen worden analoog gedefinieerd. De Hamiltoniaan (2.43) is gedeeltelijk uitgedrukt in atomaire eenheden ($\hbar = 1$). In atomaire eenheden is ook m_e gelijk 1, maar we schrijven deze massa even expliciet in de hamiltoniaan om aan te tonen dat de verhouding van de elektron- en de protonmassa een rol speelt. Deze verhouding is experimenteel,

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836.152\ 668$$

Omdat m_e/m_p een zeer klein getal is, kunnen we zonder een grote fout te maken de kinetische energie van de kernen verwaarlozen. Dit staat bekend als de *"clamped nuclei"* benadering, omdat we met deze benadering de kernen vastprikken in de ruimte en hun quantummechanische "beweging" verwaarlozen.† De clamped nuclei benadering kan mathematisch gefundeerd worden, en maakt deel uit van een benaderingsmethode die bekend staat als de *Born-Oppenheimer benadering*. De Born-Oppenheimer benadering bestaat uit twee stappen. In het geval van H_2^+ is de eerste stap het oplossen van de tijdsonafhankelijke elektronische Schrödingervergelijking

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}}\right]\phi_{\text{elek}}(\vec{r}_1) = \varepsilon_{\text{elek}}(R_{AB})\,\phi_{\text{elek}}(\vec{r}_1). \tag{2.44}$$

Het is duidelijk dat de eigenwaarde (elektronische energie) $\varepsilon_{\text{elek}}(R_{AB})$ van de afstand R_{AB} tussen de protonen afhangt. Als we (2.44) voor voldoende verschillende afstanden oplossen, kennen we $\varepsilon_{\text{elek}}$ als functie van R_{AB}.

†Klassiek impliceert het woord beweging een tijdsafhankelijkheid. Quantummechanisch is dit niet zo. Als we zeggen elektronen "bewegen" rond een kern, denken we quantummechanisch toch aan een *stationaire* golffunctie. De aanhalingstekens zijn bedoeld om ons hieraan te herinneren.

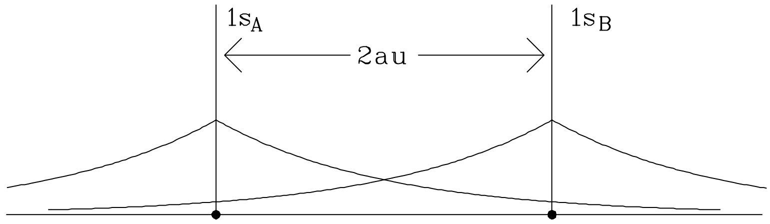


Fig. 2.1: *STO's gecentreerd op A en B.*
$1s_A$ geeft de functiewaarde op de molecuulas, d.w.z $x_{A1} = y_{A1} = 0$ en de z-as ligt langs de molecuulas. Evenzo geeft $1s_B$ de functiewaarde van de orbital op B.

In de tweede stap van de Born-Oppenheimer benadering wordt het probleem van de kern"beweging" opgelost. We gebruiken dan $\varepsilon_{\text{elek}}(R_{AB})$ als een effectieve potentiële energie en lossen de Schrödinger vergelijking

$$\begin{aligned}\Big[-\frac{1}{2m_p}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) \quad &+ \quad \frac{1}{R_{AB}} + \varepsilon_{\text{elek}}(R_{AB})\Big]\phi_{\text{nuc}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \\ &= \quad \varepsilon_{\text{tot}}\ \phi_{\text{nuc}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \end{aligned} \tag{2.45}$$

op. De oplossing van (2.45) is verre van triviaal, en met name de identificatie van rotatie en vibratie "bewegingen" van de kernen is niet eenvoudig. We zullen hier verder niets over zeggen en ons concentreren op het oplossen van de elektronische Schrödingervergelijking (2.44). Als eerste — en voor het welslagen van de benadering belangrijkste — stap kiezen we een expansiebasis. We willen hier een één-elektron probleem oplossen en onze expansiefuncties zullen daarom één-elektron functies (zgn. *orbitals*) moeten zijn, dit wil zeggen elementen van $L^2[\mathbf{R}^3]$. Het is te verwachten dat de exacte golffunctie een grote amplitude in de buurt van de kernen zal hebben, en daarom ligt het voor de hand om basisfuncties te kiezen die op de kernen gecentreerd zijn. Deze één-elektron functies worden atomic orbitals (AO's) genoemd. Omdat H_2^+ symmetrisch is onder verwisseling van de beide protonen ligt het ook voor de hand om op beide centra dezelfde AO's mee te nemen. Laten wij op ieder centrum een $1s$-orbital meenemen, dit geeft een 2-dimensionale basis. Plaats een assenstelsel op A en druk $\vec{r}_{A1} \equiv \vec{r}_1 - \vec{R}_A$ uit in poolcoördinaten ten opzichte van dit assenstelsel:

$$\vec{r}_{A1} = (r_{A1}\cos\phi_{A1}\sin\theta_{A1}, r_{A1}\sin\phi_{A1}\sin\theta_{A1}, r_{A1}\cos\theta_{A1}).$$

Zoals bekend hangt een s-orbital niet af van θ en ϕ, zodat de $1s$-orbital op A is,

$$\chi_A(\vec{r}_1) = \sqrt{\frac{1}{\pi}}\, e^{-r_{A1}}, \tag{2.46}$$

en r_{A1} is dus de afstand van het elektron tot kern A. Omdat $\vec{R}_A$ een vaste vector is, is χ_A een functie van $\vec{r}_1$. Op dezelfde manier is

$$\chi_B(\vec{r}_1) = \sqrt{\frac{1}{\pi}}\, e^{-r_{B1}}. \tag{2.47}$$

De atomic orbitals in vgl. (2.46) en (2.47) worden ook wel Slater type orbitals (STO's) genoemd. De functiewaarde van de orbitals langs de molecuulas (de z-as) is gegeven in Fig. 2.1 voor een interproton afstand van 2 au. Dit is de bindingsafstand in H_2^+. We zien dat er een behoorlijke overlap is,

$$S := \langle\, \chi_A \mid \chi_B \,\rangle \neq 0.$$

Als tweede stap in de lineaire variatiemethode berekenen wij de $n\times n$ matrices $\mathbf{H}$ en $\mathbf{S}$. Omdat wij hier te maken hebben met zgn. twee-centrum integralen, dit wil zeggen dat de integranden in twee verschillende ten opzichte van elkaar verschoven assenstelsels uitgedrukt zijn, zijn deze integralen niet eenvoudig. Zonder bewijs geven wij de waarden (hier $R \equiv R_{AB}$),

$$\begin{aligned}
\langle\, \chi_A \mid \chi_A \,\rangle &= \langle\, \chi_B \mid \chi_B \,\rangle = 1 && (2.48)\\
\langle\, \chi_A \mid \chi_B \,\rangle &= \langle\, \chi_B \mid \chi_A \,\rangle = e^{-R}\left[1 + R + \frac{1}{3}R^2\right] = S && (2.49)\\
\langle\, \chi_A \,|\hat{H}|\, \chi_A \,\rangle &= \langle\, \chi_B \,|\hat{H}|\, \chi_B \,\rangle = -\frac{1}{2} \\
&\qquad - \frac{1}{R}\left[1 - e^{-2R}(1+R)\right] = H_{11} && (2.50)\\
\langle\, \chi_A \,|\hat{H}|\, \chi_B \,\rangle &= \langle\, \chi_B \,|\hat{H}|\, \chi_A \,\rangle = -\frac{1}{2}S - e^{-R}(1+R) = H_{12}. && (2.51)
\end{aligned}$$

Als derde stap lossen wij het gegeneraliseerde eigenwaarde probleem (2.33) op. Voor $n > 2$ zullen wij dit in het algemeen op de computer doen. In dit geval van $n = 2$ kan het op de hand door het bepalen van de nulpunten van de seculaire vergelijking

$$\det(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}) = 0, \tag{2.52}$$

zie vgl. (1.43). De nulpunten van (2.52) zijn

$$\varepsilon_\pm = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}, \tag{2.53}$$

en de bijbehorende vectoren,

$$\begin{aligned}
\vec{c}_+ &= [2(1+S)]^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} && (2.54)\\
\vec{c}_- &= [2(1-S)]^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} && (2.55)
\end{aligned}$$

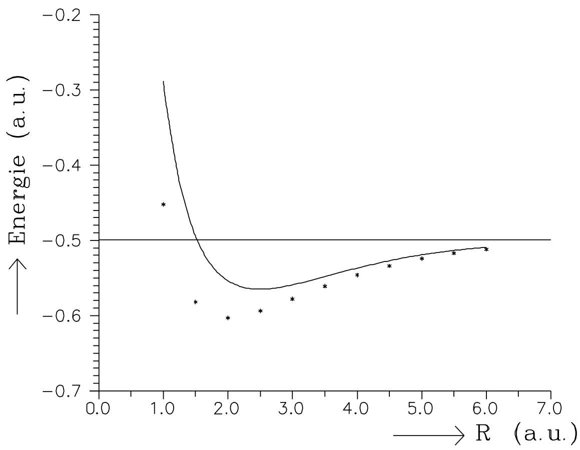


Fig. 2.2: *Energie van H_2^+ als functie van de afstand tussen de kernen. De getrokken lijn geeft de energie verkregen in de LCAO benadering met twee 1s STO's in de basis. De punten geven de exacte energiewaarden van J.M. Peek, J. Chem. Phys.* **43**, *3004 (1966).*

Vragen

44. Leid (2.53) en (2.54) af.

45. Verifieer dat als

$$\mathbf{C} = (\vec{c}_+, \vec{c}_-) \text{ en } \boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_+ & 0 \\ 0 & \varepsilon_- \end{pmatrix}$$

dat dan geldt

$$\mathbf{C}^T\mathbf{SC} = \mathbf{1} \text{ en } \mathbf{HC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}.$$

Uit vgl. (2.54) volgt

$$\psi_+(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \left[\chi_A(\vec{r}_1) + \chi_B(\vec{r}_1)\right]. \tag{2.56}$$

Het molecuul heeft een spiegelvlak loodrecht op de z-as (de molecuulas) en geplaatst halverwege de protonen. Spiegeling in dit vlak wordt gerepresenteerd door de lineaire operator $\hat{\sigma}_{xy}$ die als volgt op de basisfuncties werkt,

$$\hat{\sigma}_{xy}: \quad \chi_A(\vec{r}_1) \to \chi_B(\vec{r}_1)\,, \quad \chi_B(\vec{r}_1) \to \chi_A(\vec{r}_1). \tag{2.57}$$

De index xy geeft aan dat het spiegelvlak parallel is aan het xy-vlak op A en het xy-vlak op B. Uit (2.57) en (2.56) volgt

$$\hat{\sigma}_{xy}: \psi_+(\vec{r}_1) \to \psi_+(\vec{r}_1),$$

dus de orbital ψ_+ is symmetrisch onder spiegeling.

Uit (2.55) volgt

$$\psi_-(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \left[\chi_A(\vec{r}_1) - \chi_B(\vec{r}_1)\right], \tag{2.58}$$

en dus

$$\hat{\sigma}_{xy}: \quad \psi_-(\vec{r}_1) \rightarrow -\psi_-(\vec{r}_1).$$

De orbital ψ_- is antisymmetrisch onder spiegeling. De functies ψ_+ en ψ_- zijn één-elektron functies en dus orbitals. Omdat ze in principe op alle atomen een amplitude ongelijk nul hebben – en niet op één atoom gelokaliseerd zijn – worden ze *molecular orbitals* (MO's) genoemd. In ons geval zijn de MO's geschreven als lineaire combinaties van AO's. Dit is de LCAO aanpak.

Bij ψ_+ hoort de energie ε_+ en bij ψ_- de energie ε_-, wat dus wil zeggen dat $\vec{c}_+$ een eigenvector van $\mathbf{H}$ is met eigenwaarde ε_+ en evenzo voor $\vec{c}_-$ en ε_-. De energieën $\varepsilon_\pm$ zijn R-afhankelijk, wat volgt uit vergelijkingen (2.48) tot (2.51) en vgl. (2.53). In Fig. 2.2 is de laagste energie ε_+ uitgezet als functie[†] van R. De zeer eenvoudige LCAO aanpak met een 2-dimensionale basis geeft reeds ca. 70% van de exacte bindingsenergie.

Het H_2^+ probleem kan (in de clamped nuclei benadering) bijna exact opgelost worden. De Schrödinger vergelijking kan gesepareerd worden in drie één-dimensionale eigenwaarde vergelijkingen, waarvan één analytisch oplosbaar is en de andere twee via reeksontwikkelingen tot willekeurige precisie opgelost kunnen worden. De zo verkregen exacte golffuncties zijn dus wel MO's, maar zijn *niet* opgebouwd uit AO's. De exacte energiepunten staan ter vergelijking in Fig. 2.2.

2.2 De storingsmethode

Het komt vaak voor dat een Hamiltoniaan $\hat{H}$ in twee termen gesplitst kan worden, zodat: (i) het eigenwaarde probleem van de eerste term opgelost kan worden, en (ii) de energie-effecten ten gevolge van de tweede term klein zijn. Met dit laatste bedoelen wij dat de eigenwaarden van de *totale* Hamiltoniaan niet ver afliggen van die van de eerste term. Wij schrijven de twee termen als

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \tag{2.59}$$

en nemen dus aan dat we de oplossingen van $H^{(0)}$ kennen

$$\hat{H}^{(0)} |\, \phi^{(0)}_{K,j} \,\rangle = E^{(0)}_K |\, \phi^{(0)}_{K,j} \,\rangle, \quad j = 1, \ldots, g_K, \quad K = 0, \ldots, \infty. \tag{2.60}$$

Als gebruikelijk nemen we ook aan dat het stel eigenfuncties een orthonormale, volledige basis vormt. De operator $\hat{H}^{(0)}$ wordt de *ongestoorde Hamiltoniaan* genoemd en $\hat{V}$ de *storingsoperator*. Zoals gesteld nemen wij aan dat

[†]De in Fig. 2.2 getekende energie bevat ook de internucleaire repulsie R^{-1}.

de effecten van $\hat{V}$ klein zijn, wat dus wil zeggen dat de totale Hamiltoniaan eigenfuncties $|\ \psi_K\ \rangle$ heeft,

$$\hat{H}|\ \psi_K\ \rangle = E_K|\ \psi_K\ \rangle, \tag{2.61}$$

zodanig dat $E_K \approx E_K^{(0)}$. We nemen ook aan dat de eigenfuncties $|\ \phi_{K,j}^{(0)}\ \rangle$, $j = 1, \ldots, g_K$, niet sterk gestoord zijn; dat wil zeggen dat de exacte functie $|\ \psi_K\ \rangle$ een grote component heeft in de g_K-dimensionale eigenruimte opgespannen door deze ongestoorde functies.

Het doel van storingstheorie is om, uitgaande van de ongestoorde functies $|\ \phi_{K,j}^{(0)}\ \rangle$, een zo goed mogelijke benadering te krijgen voor de exacte functies $|\ \psi_K\ \rangle$. Het succes van de methode staat en valt met de partitionering (2.59) van de totale Hamiltoniaan. Het is duidelijk dat er in het algemeen talloze manieren zijn om een Hamiltoniaan in twee delen te splitsen, maar de meest van deze zullen niet aan de twee genoemde voorwaarden voldoen. We geven drie voorbeelden van de partitionering van $\hat{H}$.

1e. Een H-atoom in een extern elektrisch veld.

Later zullen we zien dat de wisselwerking van een elektron met een statisch, homogeen (d.w.z. onafhankelijk van de plaats) elektrisch veld $\vec{F}$ beschreven wordt door de operator

$$\hat{V} = -e\vec{r} \cdot \vec{F}, \tag{2.62}$$

waarin e de lading en $\vec{r}$ de positie van het elektron is. De totale Hamiltoniaan $\hat{H}$ bestaat uit de som van deze term en de waterstof Hamiltoniaan

$$H^{(0)} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}. \tag{2.63}$$

We kennen de exacte eigenfuncties van $H^{(0)}$ en dus is aan de eerste voorwaarde voor een succesvolle partitionering voldaan. Of aan de tweede voorwaarde voldaan wordt, ligt aan de sterkte van het veld $\vec{F}$ (d.w.z. aan $|\ \vec{F}\ |$). In het algemeen zijn externe velden veel zwakker dan het interne veld $\vec{\nabla}(\frac{1}{r})$, en dus is in het algemeen ook aan de tweede voorwaarde voldaan.

2e. Het helium atoom.

We schrijven de Hamiltoniaan als

$$\hat{H} = H^{(0)} + \frac{1}{r_{12}} \tag{2.64}$$

met

$$H^{(0)} = h(1) + h(2) \tag{2.65}$$

en

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i}\ , \quad i = 1, 2, \tag{2.66}$$

waar $h(i)$ een waterstofachtige Hamiltoniaan is. We nemen aan dat de interelektronische repulsie $\frac{1}{r_{12}}$ als storing gezien kan worden, en we tonen aan dat $H^{(0)}$ exact gediagonaliseerd kan worden (d.w.z. dat zijn eigenwaarden en eigenfuncties exact berekend kunnen worden). De Hamiltoniaan (2.65) beschrijft twee onafhankelijke (d.w.z. niet wisselwerkende) deeltjes. Laten we eens kijken of de exacte eigenfunctie geschreven kan worden als een productfunctie,

$$\Psi(1,2) = \phi(1)\psi(2).$$

Dan

$$\begin{aligned} [h(1) + h(2)]\ \phi(1)\ \psi(2) &= [h(1)\ \phi(1)]\,\psi(2) + \phi(1)\,[h(2)\ \psi(2)] \\ &= E\ \phi(1)\ \psi(2) \end{aligned}$$

Separeer de coördinaten van elektron 1 en 2 door te delen door $\phi(1)\ \psi(2)$:

$$\frac{h(1)\ \phi(1)}{\phi(1)} + \frac{h(2)\ \psi(2)}{\psi(2)} = E.$$

De eerste term hangt alleen af van elektron 1 en de tweede van elektron 2, terwijl de rechterkant van geen van beide afhangt. Dit kan alleen als beide termen constant zijn. Zeg de eerste is E' en de tweede E'', zodat $E = E' + E''$. Dan

$$\begin{aligned} \frac{h(1)\ \phi(1)}{\phi(1)} &= E' \\ \frac{h(2)\ \psi(2)}{\psi(2)} &= E'', \end{aligned}$$

en dit zijn twee gesepareerde eigenwaarde vergelijkingen. Dus omdat $H^{(0)}$ [vgl. (2.65)] geen wisselwerking bevat tussen elektron 1 en 2 hebben wij zijn eigenwaarde vergelijking kunnen separeren in twee onafhankelijke één-elektron vergelijkingen.* Omdat $h(i)$ een waterstofachtige Hamiltoniaan met $Z = 2$ is, kennen wij zijn eigenfuncties $\phi_{nlm}(i)$. Dus uiteindelijk hebben wij

$$H^{(0)}\ \phi_{n'l'm'}(1)\ \phi_{n''l''m''}(2) = (E_{n'} + E_{n''})\phi_{n'l'm'}(1)\ \phi_{n''l''m''}(2), \qquad (2.67)$$

en we zien dat ook aan de eerste voorwaarde voldaan is, d.w.z. $H^{(0)}$ kan gediagonaliseerd worden.

*De methode van separatie van variabelen kan toegepast worden voor alle soorten van onafhankelijke, niet-wisselwerkende systemen. Op deze manier kan men formeel bewijzen dat de Schrödinger vergelijking van elk onafhankelijk systeem apart opgelost kan worden.

3e. Møller-Plesset storingstheorie.

Als derde voorbeeld van een Hamiltoniaan waarvoor storingstheorie van toepassing is bekijken we de identiteit

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_{\text{eff}} + (\hat{H} - \hat{H}_{\text{eff}}).$$

De operator $\hat{H}_{\text{eff}}$ is een effectieve operator die zo geconstrueerd is dat zijn eigenwaarden en eigenvectoren niet te ver afliggen van die van $\hat{H}$. Bovendien kan $\hat{H}_{\text{eff}}$ exact (of in zeer goede benadering) gediagonaliseerd worden. In de praktijk neemt men zeer vaak

$$\hat{H}_{\text{eff}}(1, \ldots, N) = \hat{F} = \sum_{i=1}^{N} \hat{f}(i),$$

waar $\hat{f}(i)$ de een-elektron Fock operator is. Later zullen we de vergelijking voor deze operator afleiden. Omdat $\hat{F}$ geen (expliciete) interelektronische wisselwerkingen bevat, zijn zijn eigenfuncties productfuncties†: z.g. onafhankelijke (independent) deeltjesfuncties. De operator $(\hat{H} - \hat{F})$ kan als storingsoperator gebruikt worden, en deze corrigeert voor het feit dat de "beweging" van de elektronen niet onafhankelijk is, maar gecorreleerd. Daarom wordt $(\hat{H} - \hat{F})$ wel de *correlatiepotentiaal* genoemd. Deze storingstheorie is geïntroduceerd door C. Møller and M.S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934) en wordt vaak met MP aangeduid. Hij wordt ook wel many body perturbation theory (MBPT) genoemd.

2.2.1 De storingsvergelijkingen

Om vergelijkingen te verkrijgen waaruit (in principe) de exacte eigenfuncties en eigenwaarden van $\hat{H}$ verkregen kunnen worden, voeren wij een *storingsparameter* λ in. We bekijken een nieuwe Hamiltoniaan, namelijk

$$\hat{H}(\lambda) := \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}, \quad 0 \leq \lambda \leq 1. \tag{2.68}$$

Als $\lambda = 0$ hebben we de ongestoorde Hamiltoniaan, als $\lambda = 1$ de Hamiltoniaan die we willen diagonaliseren. We bekijken een storing van de K^{e} ongestoorde energie en golffunctie. In praktijk bekijken we vaak een storing van de grondtoestand ($K = 0$). Omdat storingstheorie zonder enige extra inspanning voor willekeurige K geformuleerd kan worden zullen we dit doen. We nemen aan dat de exacte eigenfuncties en eigenwaarden van $\hat{H}(\lambda)$ in een machtreeks in λ geëxpandeerd kunnen worden,

$$\psi_K(\lambda) = \psi_K^{(0)} + \lambda \psi_K^{(1)} + \lambda^2 \psi_K^{(2)} + \cdots \tag{2.69}$$

$$E_K(\lambda) = E_K^{(0)} + \lambda E_K^{(1)} + \lambda^2 E_K^{(2)} + \cdots \tag{2.70}$$

†We vergeten even spin en Pauli principe die stellen dat de eigenfuncties geantisymmetriseerde productfuncties zijn.

waarin

$$\hat{H}(\lambda)|\ \psi_K(\lambda)\ \rangle = E_K(\lambda)|\ \psi_K(\lambda)\ \rangle. \tag{2.71}$$

Merk op dat $\psi_K(0) = \psi_K^{(0)}$ en $E_K(0) = E_K^{(0)}$ en dat $\hat{H}(0) = \hat{H}^{(0)}$, dus de $\lambda = 0$ termen beschrijven het ongestoorde probleem en de termen $\psi_K^{(1)}$, $\psi_K^{(2)}, \ldots$ geven de storingscorrecties op de golffunctie $\psi_K^{(0)}$. Evenzo geven $E_K^{(1)}$, $E_K^{(2)}, \ldots$, de storingscorrectie op het energieniveau $E_K^{(0)}$.

We leiden nu vergelijkingen af waarmee de storingscorrecties berekend kunnen worden. Als we deze berekend hebben kennen we de eigenwaarden en eigenvectoren van $\hat{H}(\lambda)$ voor elke λ en in het bijzonder voor $\lambda = 1$ (ons oorspronkelijke probleem). Substitueer (2.69) en (2.70) in (2.71) en stel de termen met gelijke macht van λ gelijk:

$$\begin{aligned}
\lambda^0: &\quad H^{(0)}\psi_K^{(0)} &=&\ E_K^{(0)}\psi_K^{(0)} && (2.72)\\
\lambda^1: &\quad H^{(0)}\psi_K^{(1)} + \hat{V}\psi_K^{(0)} &=&\ E_K^{(0)}\psi_K^{(1)} + E_K^{(1)}\psi_K^{(0)} && (2.73)\\
\lambda^2: &\quad H^{(0)}\psi_K^{(2)} + \hat{V}\psi_K^{(1)} &=&\ E_K^{(0)}\psi_K^{(2)} + E_K^{(1)}\psi_K^{(1)} + E_K^{(2)}\psi_K^{(0)} && (2.74)
\end{aligned}$$

Hoewel het niet moeilijk is om algemene formules af te leiden, zullen we ons beperken tot $\psi_K^{(1)}, E_K^{(1)}$ en $E_K^{(2)}$. Zoals gesteld, nemen we aan dat vgl. (2.60) opgelost is, dus uit vgl. (2.72) volgt

$$|\ \psi_K^{(0)}\ \rangle = \sum_{j=1}^{g_K} |\ \phi_{Kj}^{(0)}\ \rangle c_j, \tag{2.75}$$

de nulde-orde golffunctie ligt in de eigenruimte behorend bij $E_K^{(0)}$.

Projecteer vervolgens de eerste-orde vergelijking (2.73) met $\langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |$, voor zekere L en $1 \le i \le g_L$, en gebruik $\langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |H^{(0)} = E_L^{(0)}\langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |$, dan:

$$\begin{aligned}
E_L^{(0)}\langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |\ \psi_K^{(1)}\ \rangle &+ \langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |\hat{V}|\ \psi_K^{(0)}\ \rangle\\
&= E_K^{(0)}\langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |\ \psi_K^{(1)}\ \rangle + E_K^{(1)}\langle\ \phi_{Li}^{(0)}\ |\ \psi_K^{(0)}\ \rangle. \qquad (2.76)
\end{aligned}$$

Om de coëfficiënten c_i te bepalen bekijken we eerst het geval $L = K$, dan vallen de termen met $E_K^{(0)}$ links en rechts tegen elkaar weg en krijgen we

$$\langle\ \phi_{Ki}^{(0)}\ |\hat{V}|\ \psi_K^{(0)}\ \rangle = E_K^{(1)}\langle\ \phi_{Ki}^{(0)}\ |\ \psi_K^{(0)}\ \rangle. \tag{2.77}$$

Definieer de $g_K \times g_K$ matrix $\mathbf{V}$ door

$$V_{ij} := \langle\ \phi_{Ki}^{(0)}\ |\hat{V}|\ \phi_{Kj}^{(0)}\ \rangle$$

en gebruik vgl. (2.75), dan wordt (2.77)

$$\sum_{j=1}^{g_K} V_{ij}c_j = E_K^{(1)}c_i,$$

oftewel

$$\boxed{\mathbf{V}\vec{c} = E_K^{(1)}\vec{c}}\,. \tag{2.78}$$

Om de eerste-orde storingscorrectie op de energie te berekenen moeten wij de storingsoperator $\hat{V}$ diagonaliseren in de g_K-dimensionale basis van ongestoorde functies $|\,\phi_{Kj}^{(0)}\,\rangle$. De eigenvector $\vec{c}$ geeft via vgl. (2.75) de nulde-orde functie $\psi_K^{(0)}$.

Merk op dat als $g_K = 1$ — d.w.z. het K^{e} niveau is niet-ontaard — dat dan $E_K^{(1)}$ eenvoudig gegeven wordt als een verwachtingswaarde,

$$E_K^{(1)} = \langle\, \phi_{K1}^{(0)}\,|\hat{V}|\,\phi_{K1}^{(0)}\,\rangle. \tag{2.79}$$

Verder is dan $|\,\psi_K^{(0)}\,\rangle$ evenredig met $|\,\phi_{K1}^{(0)}\,\rangle$, en als beide functies genormeerd zijn is de evenredigheidsfactor op zijn hoogst een fasefactor.

Vervolgens bekijken we vgl. (2.76) met $L \neq K$ om een vergelijking voor $\psi_K^{(1)}$ te verkrijgen. De laatste term aan de rechterkant van (2.76) valt weg, en herschrijven geeft

$$\langle\, \phi_{Li}^{(0)}\,|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle = \frac{\langle\, \phi_{Li}^{(0)}\,|\hat{V}|\,\psi_K^{(0)}\,\rangle}{E_K^{(0)} - E_L^{(0)}}. \tag{2.80}$$

Hiermee hebben we een uitdrukking voor de component van de eerste-orde functie $|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle$ langs de basisvector $|\,\phi_{Li}^{(0)}\,\rangle$. Merk op dat (2.80) niet geldt voor $L = K$, omdat dan de breuk niet gedefinieerd is, d.w.z. de storingsvergelijkingen leggen niet de component van $|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle$ in de eigenruimte behorend bij $E_K^{(0)}$ vast. Omdat echter $|\,\psi_K^{(0)}\,\rangle$ al geheel in deze eigenruimte ligt, is het geoorloofd om te kiezen

$$\langle\, \phi_{Ki}^{(0)}\,|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle = 0 \qquad \text{voor } i = 1, \ldots, g_K. \tag{2.81}$$

Via de resolution of identity

$$|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle = \sum_{L=0}^{\infty}\sum_{i=1}^{g_L} |\,\phi_{Li}^{(0)}\,\rangle\langle\, \phi_{Li}^{(0)}\,|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle$$

en vergelijkingen (2.80) en (2.81) krijgen we

$$\boxed{|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle = \sum_{\substack{L=0\\(L\neq K)}} \sum_{i=1}^{g_L} |\,\phi_{Li}^{(0)}\,\rangle \frac{\langle\, \phi_{Li}^{(0)}\,|\hat{V}|\,\psi_K^{(0)}\,\rangle}{E_K^{(0)} - E_L^{(0)}}.} \tag{2.82}$$

Dit is een uitdrukking voor de eerste-orde storingscorrectie op de golffunctie. Hiermee hebben we de operatorvergelijking (2.73) opgelost: zowel $|\,\psi_K^{(1)}\,\rangle$ als $E_K^{(1)}$ zijn uitgedrukt in bekende (namelijk nulde-orde) grootheden.

We bekijken nu de tweede-orde vergelijking (2.74) en projecteren deze vergelijking met $\langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid$. Dan

$$\begin{aligned} & E_K^{(0)} \langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle + \langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \hat{V} \mid \psi_K^{(1)} \,\rangle \\ = \;& E_K^{(0)} \langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle + E_K^{(1)} \langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \psi_K^{(1)} \,\rangle + E_K^{(2)} \langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \psi_K^{(0)} \,\rangle . \end{aligned} \tag{2.83}$$

De eerste term aan linker- en rechterkant vallen tegen elkaar weg en

$$\langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \psi_K^{(1)} \,\rangle = 0$$

[vgl. (2.81)]. Dus

$$\langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(1)} \,\rangle = E_K^{(2)} \langle\, \phi_{Ki}^{(0)} \mid \psi_K^{(0)} \,\rangle . \tag{2.84}$$

Hieruit kunnen we $E_K^{(2)}$ oplossen. Om een meer symmetrische formule te verkrijgen vermenigvuldigen we (2.84) links en rechts met c_i^* en gebruiken vgl. (2.75):

$$\langle\, \psi_K^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(1)} \,\rangle = E_K^{(2)} \langle\, \psi_K^{(0)} \mid \psi_K^{(0)} \,\rangle = E_K^{(2)}, \tag{2.85}$$

waarbij we dus aangenomen hebben dat $\mid \psi_K^{(0)} \,\rangle$ genormeerd is. Dus met vgl. (2.82),

$$\boxed{E_K^{(2)} = \langle\, \psi_K^{(0)} \mid \hat{V} | \psi_K^{(1)} \,\rangle = \sum_{\substack{L=0 \\ (L \neq K)}} \sum_{i=1}^{g_L} \frac{\langle\, \psi_K^{(0)} \,|\hat{V}|\, \phi_{Li}^{(0)} \,\rangle \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(0)} \,\rangle}{E_K^{(0)} - E_L^{(0)}} .} \tag{2.86}$$

We kunnen nu vgl. (2.74) projecteren met $\langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid$, met $L \neq K$, en verkrijgen dan een uitdrukking voor de componenten van $\mid \psi_K^{(2)} \,\rangle$ langs $\mid \phi_{Li}^{(0)} \,\rangle$. Omdat storingstheorie vaak (maar niet altijd) slechts tot tweede orde in de energie en eerste orde in de golffunctie doorgezet wordt geven we deze afleiding niet.

Vraag

46. Leid een uitdrukking af voor $\langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle$.

Samenvattend: we hebben een benadering gevonden voor de K^{e} eigenfunctie en eigenwaarde van $\hat{H}(\lambda)$. We zijn geïnteresseerd in het geval $\lambda = 1$ en hebben dus de benadering voor de exacte golffunctie en bijbehorende eigenwaarde

$$\begin{aligned} \mid \psi_K \,\rangle &\approx \mid \psi_K^{(0)} \,\rangle + \mid \psi_K^{(1)} \,\rangle \\ E_K &\approx E_K^{(0)} + E_K^{(1)} + E_K^{(2)} . \end{aligned}$$

De energie $E_K^{(0)}$ is het niveau dat gestoord wordt door $\hat{V}$ (in de praktijk is dit vaak het laagste niveau). De nulde-orde functie $\mid \psi_K^{(0)} \rangle$ wordt gegeven door vgl. (2.75) en de expansiecoëfficiënten in deze vergelijking door oplossing van het eigenwaarde probleem (2.78) van $\hat{V}$. Dit geeft ook $E_K^{(1)}$. De eerste-orde golffunctie $\mid \psi_K^{(1)} \rangle$ wordt gegeven door vgl. (2.82) en de tweede-orde energie $E_K^{(2)}$ door vgl. (2.86). De hier behandelde storingstheorie staat bekend als Rayleigh-Schrödinger storingstheorie.

2.2.2 Helium-achtige atomen

Als voorbeeld van eerste-orde storingstheorie bekijken we twee-elektron atomen met kernlading Z. Wij schrijven

$$H^{(0)} = h(1) + h(2), \tag{2.87}$$

waarin

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad i = 1, 2, \tag{2.88}$$

en

$$\hat{V} = \frac{1}{r_{12}}. \tag{2.89}$$

De laagste ($K = 0$) eigenfunctie van $H^{(0)}$ is

$$\phi_0^{(0)} = 1s(r_1)1s(r_2) = \frac{Z^3}{\pi}\, e^{-Z(r_1+r_2)}, \tag{2.90}$$

omdat de laagste eigenfunctie van de waterstofachtige Hamiltoniaan is

$$1s(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\, e^{-Zr}. \tag{2.91}$$

Deze functie behoort bij de eigenwaarde $-\frac{1}{2}Z^2$. De ongestoorde toestand (2.90) is niet-ontaard, dus $E_0^{(1)}$ wordt gegeven door (2.79),

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle\, \phi_0^{(0)} \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \phi_0^{(0)} \,\rangle \\ &= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} \\ &\quad \times r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \end{aligned} \tag{2.92}$$

De uitwerking van deze twee-elektron integraal is niet eenvoudig,† maar zijn uiteindelijke waarde is dat wel,

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8}Z. \tag{2.93}$$

TABEL 1

Een vergelijking van exacte en eerste-orde gestoorde energieën voor heliumachtige atomen.

Z	Atoom	$E_0^{(0)}$	$E_0^{(1)}$	$E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$	E_{exact} [1]	$\Delta E^{(1)}$ [2]	%fout
1	H^-	-1.0	0.625	-0.375	-0.52759	-0.15259	28.92
2	He	-4.0	1.250	-2.750	-2.90372	-0.15372	5.29
3	Li^+	-9.0	1.875	-7.125	-7.27991	-0.15491	2.13
4	Be^{2+}	-16.0	2.500	-13.500	-13.65556	-0.15556	1.14
5	B^{3+}	-25.0	3.125	-21.875	-22.03097	-0.15597	0.71
6	C^{4+}	-36.0	3.750	-32.250	-32.40624	-0.15624	0.48
7	N^{5+}	-49.0	4.375	-44.625	-44.78144	-0.15644	0.35
8	O^{6+}	-64.0	5.000	-59.000	-59.15659	-0.15659	0.26
9	F^{7+}	-81.0	5.625	-75.375	-75.53171	-0.15671	0.21
10	Ne^{8+}	-100.0	6.250	-93.750	-93.90680	-0.15680	0.17

[1]C.W. Scherr en R.E. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 436 (1963).
[2]Zie vgl. (2.94).

In Tabel 1 staan de waarden van $E_0^{(1)}$ en $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ voor $Z = 1, \ldots, 10$. Zij worden vergeleken met berekeningen die vrijwel exact zijn. Merk op dat de fout

$$\Delta E^{(1)} = E_{\mathrm{exact}} - E_0^{(0)} - E_0^{(1)} \tag{2.94}$$

in absolute waarde tamelijk constant is. Relatief neemt hij sterk af, omdat $E_0^{(0)}$ kwadratisch afhangt van Z. Bijvoorbeeld in het geval van Ne^{8+} overheerst de kernattractie volkomen de interelektronische repulsie.

2.2.3 De storing van het H-atoom in eerste aangeslagen toestand

Als een voorbeeld van toepassing van storingstheorie op een ontaard niveau, bekijken we de toestand van het H-atoom met hoofdquantumgetal $n = 2$. We kiezen een assenstelsel zodanig dat de z-as samenvalt met een extern homogeen elektrisch veld $\vec{F}$, zodat de storing wordt

$$\hat{V} = -eFz, \quad e = -1 \text{ a.u.}, \quad F > 0. \tag{2.95}$$

[†]Zie bijv. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I, McGraw-Hill 1960, Sec. 13-3.

De ontaardingsgraad g_2 van het $n = 2$ niveau is vier. De eigenruimte behorend bij $E_1 = -\frac{1}{8}$ a.u. wordt opgespannen door $2s, 2p_z, 2p_x$ en $2p_y$. Om de eerste orde energie te vinden moeten we de 4×4 matrix van $\hat{V}$ in deze basis berekenen. Om symmetrieredenen zijn alle matrixelementen nul, behalve $\langle\, 2s \mid \hat{V} \mid 2p_z \,\rangle$ en $\langle\, 2p_z \mid \hat{V} \mid 2s \,\rangle$ We moeten dus het eigenwaarde probleem

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{sz} & 0 & 0 \\ V_{zs} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E_1^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \tag{2.96}$$

oplossen. Het matrixelement $V_{zs} = V_{sz}$ is de volgende integraal,

$$\frac{F}{32\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[(2-r)e^{-\frac{1}{2}r}\right] \left[r\cos\theta\right] \left[r\cos\theta e^{-\frac{1}{2}r}\right] r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi. \tag{2.97}$$

Gebruik makend van

$$\int_0^\infty r^n e^{-r} dr = n! \tag{2.98}$$

vinden we gemakkelijk dat

$$V_{zs} = V_{sz} = -3F.$$

Het is niet moeilijk om in te zien dat de volgende 4 vectoren eigenvectoren zijn van de matrix in (2.96),

$$\vec{c}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{c}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{c}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{c}_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

met bijbehorende eigenwaarden,

$$\epsilon_1 = -3F, \quad \epsilon_2 = +3F, \quad \epsilon_3 = 0, \quad \epsilon_4 = 0.$$

De ontaarding van het $n = 2$ niveau wordt gedeeltelijk opgeheven:

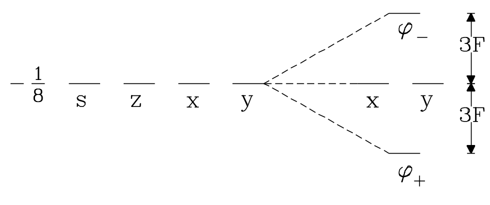


Fig. 2.3: *Eerste orde Stark effect.* H-atoom in $n = 2$-toestand gestoord door elektrisch veld F langs z-as.

Hier staat $\varphi_\pm$ voor de nulde-orde functies

$$\varphi_\pm \equiv \varphi_\pm^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s \pm 2p_z).$$

De (laagste) eerste-orde energie is $-3F$ en de totale energie (t/m eerste orde) is $-\frac{1}{8} - 3F$. Het verschijnsel dat in eerste orde de ontaarding (gedeeltelijk) opgeheven wordt door een extern elektrisch veld staat bekend als het *eerste-orde Stark effect*. Het is het elektrische analogon van het Zeeman effect, dat berust op de opheffing van spinontaarding in een magnetisch veld.

Hoofdstuk 3

HARTREE-FOCK THEORIE

In dit hoofdstuk zal de meest gebruikte quantumchemische rekenmethode – de methode van Hartree en Fock – afgeleid worden. Deze methode is gebaseerd op een zg. "independent particle model". Stel, voor een systeem (atoom of molecuul) met N elektronen willen we één-elektron golffuncties definiëren die de oplossing zijn van een Schrödinger vergelijking met een effectieve één-elektron Hamiltoniaan. De exacte Hamiltoniaan van het totale systeem luidt (in atomaire eenheden):

$$\hat{H}(1,2,\ldots,N) = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \hat{g}(i,j) \tag{3.1}$$

met de één-elektron operator:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \tag{3.2}$$

en de elektronen-repulsie operator:

$$\hat{g}(i,j) = \frac{1}{r_{ij}}. \tag{3.3}$$

De kernen worden genummerd met α, de kernlading is Z_α, en de elektronen met i of j. De afstanden zijn gedefinieerd als: $r_{\alpha i} = |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ en $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$, ten opzichte van een willekeurig assenstelsel. We gaan uit van de Born-Oppenheimer benadering, d.w.z. de kerncoördinaten $\vec{R}_\alpha$ zijn vast; de kernrepulsie term ($R_{\alpha\beta} =\mid \vec{R}_\beta - \vec{R}_\alpha \mid$):

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta\neq\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

is dan een constante die we kunnen weglaten bij het oplossen van de elektronen vergelijking en later optellen bij de elektronische energie. We geven eerst een intuïtieve afleiding van de effectieve één-elektron Hamiltoniaan volgens Hartree, in paragraaf 3.1. Daarna bespreken we benaderde antisymmetrische N-elektron golffuncties (Slater determinant functies) opgebouwd uit één-deeltjes golffuncties (spinorbitals), in paragraaf 3.2. In paragraaf 3.3

leiden we de Roothaan vergelijkingen (d.w.z. de Hartree-Fock vergelijking in de LCAO benadering) af door de variatiemethode toe te passen op een dergelijke Slater-determinant variatiefunctie. Uitgaande van de Roothaan vergelijking verkrijgen wij in paragraaf 3.4 de Hartree-Fock vergelijking in operator vorm. Tenslotte bespreken we kort in paragraaf 3.5 de praktische uitvoering van HF-LCAO berekeningen.

3.1 De Hartree vergelijking

De hier gepresenteerde afleiding van de Hartree vergelijking* is gebaseerd op een mengsel van quantummechanica en klassieke elektrostatica, dat echter toch wel enig inzicht geeft in de aard van het independent particle model. Men beschouwt één elektron, zeg elektron i, onafhankelijk van de overige elektronen $j \neq i$. Het effect van de andere elektronen op elektron i wordt weergegeven door een elektrostatische potentiaal $V_i(\vec{r}_i)$ die een *gemiddeld veld* voorstelt. De effectieve Hamiltoniaan voor elektron i wordt dan:

$$\hat{h}_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + V_i(\vec{r}_i). \tag{3.4}$$

Deze effectieve één-elektron Hamiltoniaan noemt men de Hartree-operator; de Hartree-vergelijking luidt:

$$\hat{h}_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}_i). \tag{3.5}$$

Het oplossen van deze vergelijking voor $i = 1, 2, \ldots, N$ levert de één-elektron golffuncties (orbitals) ϕ_i. (Elke operator $\hat{h}_i^{\text{eff}}$ heeft vele eigenfuncties; we zijn echter geïnteresseerd in een specifieke eigenfunctie ϕ_i voor elk elektron i.)

Hoe verkrijgt men nu de operator V_i die de gemiddelde potentiaal tengevolge van de andere elektronen $j \neq i$ voorstelt? De ladingsdichtheidverdeling $\rho_j(\vec{r}_j)$ van elektron j dat zich bevindt in golffunctie $\phi_j(\vec{r}_j)$ wordt gegeven door:

$$\rho_j(\vec{r}_j) = \mid \phi_j(\vec{r}_j) \mid^2 = \phi_j(\vec{r}_j)^*\phi_j(\vec{r}_j). \tag{3.6}$$

Volgens een klassieke benadering vatten we de elektronen j op als "uitgesmeerde" ladingsdichtheidverdelingen $\rho_j(\vec{r}_j)$, waarvan het gemiddeld potentiaalveld ter plekke van elektron i, op positie $\vec{r}_i$, gegeven wordt door (de wet van Coulomb):

$$V_{ji}(\vec{r}_i) = \int \frac{\rho_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}}\, dv_j \tag{3.7}$$

en de totale potentiaal door:

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_{j\neq i} V_{ji}(\vec{r}_i) = \sum_{j\neq i}\int \frac{\mid \phi_j(\vec{r}_j) \mid^2}{r_{ij}}\, dv_j. \tag{3.8}$$

*D.R. Hartree Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 111 (1928)

Dus als we alle orbitals ϕ_j kennen, kunnen we het gemiddeld veld werkend op ieder elektron berekenen met vergelijking (3.8), en daarmee ook de effectieve één-elektron Hamiltoniaan (3.4). De orbitals moeten echter bepaald worden door het oplossen van de eigenwaarde vergelijking (3.5) waarvoor we de Hamiltoniaan (3.4) moeten kennen. Deze vicieuze cirkel doorbreken we via een iteratieve procedure:

1. Gis start orbitals $\{\phi_j^{(0)}\ ;\ j = 1, 2, \ldots, N\}$.

2. Bereken de gemiddelde potentiaal $V_i(\vec{r}_i)$ voor ieder elektron i volgens vergelijking (3.8). De effectieve Hamiltoniaan $\hat{h}_i^{\text{eff}}(i)$ is daarmee bekend.

3. Los de eigenwaarde vergelijkingen (3.5) op voor $i = 1, 2, \ldots, N$; dit levert nieuwe orbitals $\{\phi_j^{(1)}; j = 1, 2, \ldots, N\}$.

4. Herhaal stappen 2 en 3; dit levert $\phi_j^{(2)}$, $\phi_j^{(3)}$, etc., zolang totdat:

$$\phi_j^{(k+1)} \simeq \phi_j^{(k)} \quad \text{voor} \quad j = 1, \ldots, N.$$

   We zeggen dan dat het proces geconvergeerd is en we hebben de oplossing gevonden.

De geconvergeerde oplossing van deze iteratieve procedure noemen we "self-consistent" en de methode heet de "self-consistent field (SCF) methode" Hartree methode. Mocht het iteratie proces divergeren in plaats van convergeren, dan moeten we proberen via een beter keuze van de start orbitals (stap 1) alsnog convergentie te bereiken.

Merk op dat in de Hartree methode niet gesproken wordt over spin, totale N-elektron golffunctie en antisymmetrie (Pauli principe). Met het Pauli principe wordt alleen rekening gehouden bij het kiezen van de oplossingen ϕ_i waarin we de elektronen stoppen. Bij een lithium atoom bijvoorbeeld ($N = 3$), zullen voor het 3$^{\text{e}}$ elektron een $2s$ orbital kiezen als voor de elektronen 1 en 2 al $1s$ orbitals gekozen zijn.

3.2 Antisymmetrische golffuncties

Tot nu toe hebben we elektronen beschouwd als puntdeeltjes met drie vrijheidsgraden $\vec{r} = (x, y, z)$, de positie van het deeltje in de ruimte. Elke van deze drie continue vrijheidsgraden kan oneindig veel waarden aannemen $-\infty < x, y, z < \infty$, en dit heeft tot gevolg dat een volledig stelsel functies van deze coördinaten een oneindige dimensie heeft.

Zoals bekend heeft een elektron nog een vierde vrijheidsgraad, s, die slechts twee discrete waarden aan kan nemen ("spin-up" en "spin-down").

Een volledig stelsel functies van de *spincoördinaat* s bestaat dientengevolge slechts uit twee elementen: $\alpha(s)$ en $\beta(s)$. Deze functies zijn eigenfuncties van de Hermitische operator $\hat{s}_z$,

$$\begin{aligned} \hat{s}_z|\,\alpha\,\rangle &= +\tfrac{1}{2}\hbar|\,\alpha\,\rangle \\ \hat{s}_z|\,\beta\,\rangle &= -\tfrac{1}{2}\hbar|\,\beta\,\rangle. \end{aligned}$$

Fysisch representeert $\hat{s}_z$ de projectie van het spinimpulsmoment op de z-as. Als men deze projectie meet krijgt men volgens postulaat III de uitslag $\frac{1}{2}\hbar$ of $-\frac{1}{2}\hbar$.

Omdat $\alpha(s)$ te zamen met $\beta(s)$ een volledig stelsel vormt voor functies van s, kunnen we een willekeurige één-elektron functie, die afhangt van $\vec{r}$ en s (een zg. *spinorbital*), als volgt schrijven,

$$\psi(\vec{r}, s) = \phi_+(\vec{r})\alpha(s) + \phi_-(\vec{r})\beta(s)$$

Als $\phi_+(\vec{r})$ en $\phi_-(\vec{r})$ beide ongelijk nul zijn, is dit geen eigenfunctie van $\hat{s}_z$. Het is echter gebruikelijk in Hartree-Fock theorie om met eigenfuncties van $\hat{s}_z$ te werken, d.w.z. met orbitals $\phi_+(\vec{r})\alpha(s)$ en/of $\phi_-(\vec{r})\beta(s)$; dit is een restrictie op de algemeenheid van de theorie.

De exacte golffunctie van een N-elektron systeem hangt af van N ruimtecoördinaten $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N$ en N spincoördinaten $s_1, \ldots, s_N$. We zullen meestal schrijven

$$\Psi(1, \ldots, N) \equiv \Psi(\vec{r}_1, s_1, \ldots, \vec{r}_N, s_N).$$

De exacte golffunctie gehoorzaamt het volgende postulaat.

Postulaat VI (Pauli).
Een exacte N-elektrongolffunctie $\Psi(1, \ldots, N)$ is antisymmetrisch onder de verwisseling van elk tweetal elektronen.

Zoals bekend, heeft deze antisymmetrie verstrekkende energetische gevolgen. Het is daarom nodig om ook in benaderde golffuncties de antisymmetrie in te bouwen. Dit wordt vaak gedaan door de benaderde golffunctie in een of meer Slater determinanten te expanderen. In dit dictaat zullen we antisymmetrie verkrijgen door middel van een projectieoperator: de "antisymmetrizer".

3.2.1 Permutatie operatoren

Het effect van verwisseling van de elektronen coördinaten op een N-elektron golffunctie kunnen we beschrijven met zg. permutatie operatoren $\hat{P}$. Een permutatie kan men specificeren als volgt (bijvoorbeeld voor $N = 5$):

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 3 & 5 & 2 & 4 & 1 \end{pmatrix}, \tag{3.9}$$

of korter als $\hat{P}_{1325}$ (dit is dezelfde permutatie, ga na!). In totaal zijn er $N!$ verschillende permutaties van N deeltjes, die samen de permutatiegroep of symmetrische groep S_N vormen. Elke permutatie kan men ontbinden in *paarverwisselingen* of *transposities*, bijvoorbeeld:

$$\hat{P}_{1325} = \hat{P}_{13}\hat{P}_{23}\hat{P}_{25}. \tag{3.10}$$

Deze ontbinding is niet eenduidig, zelfs het *aantal* paarverwisselingen is niet eenduidig bepaald (men kan bijvoorbeeld altijd een operator $\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ji} = \hat{I}$ tussenvoegen), maar wel kan men bewijzen dat dit aantal voor een gegeven permutatie even of oneven moet zijn. Dit bepaalt de *pariteit* ($p =$ even/oneven) van deze permutatie. Bij elke permutatie $\hat{P}$ kan men een inverse permutatie $\hat{P}^{-1}$ definiëren, bijvoorbeeld door de pijltjes in de notatie (3.9) om te keren of door de paarverwisselingen (3.10) in omgekeerde volgorde te verrichten:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{-1}_{1325} &= (\hat{P}_{13}\hat{P}_{23}\hat{P}_{25})^{-1} \\ &= \hat{P}^{-1}_{25}\hat{P}^{-1}_{23}\hat{P}^{-1}_{13} \\ &= \hat{P}_{25}\hat{P}_{23}\hat{P}_{13} \\ &= \hat{P}_{5231} = \hat{P}_{1523}. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Voor paarverwisselingen geldt natuurlijk: $\hat{P}^{-1}_{ij} = \hat{P}_{ji} = \hat{P}_{ij}$. Uit de afleiding (3.11) volgt direct dat de pariteit van $\hat{P}^{-1}$ dezelfde is als die van $\hat{P}$.

Permutatie operatoren zijn unitaire operatoren, d.w.z. de Hermitisch toegevoegde van de operator is gelijk aan de inverse van de operator,

$$\hat{P}^{-1} = \hat{P}^{\dagger}. \tag{3.12}$$

Dit bewijst men als volgt, voor een willekeurige permutatie:

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\ 1' & 2' & 3' & & N' \end{pmatrix}. \tag{3.13}$$

Als deze permutatie operator werkt op een N-elektron golffunctie is het resultaat:

$$\hat{P}\phi(1, 2, \dots, N) = \phi(1', 2', \dots, N'). \tag{3.14}$$

Schrijf nu:

$$\langle\, \psi(1', \dots, N') \mid \phi(1', \dots, N')\,\rangle \;=\; \langle\, \hat{P}\psi(1, \dots, N) \mid \hat{P}\phi(1, \dots, N)\,\rangle,$$

met de turnover rule:

$$= \;\langle\, \psi(1, \dots, N) \mid \hat{P}^{\dagger}\hat{P} \mid \phi(1, \dots, N)\,\rangle. \tag{3.15}$$

De volgorde van de integratievariabelen in de integrand is niet van belang voor het resultaat van de integratie omdat het volume-element $d\tau_1 d\tau_2 d \dots d\tau_N$ en ook het integratiegebied invariant zijn onder verwisselingen. Dus:

$$\langle\, \psi(1', \dots, N') \mid \phi(1', \dots, N')\,\rangle = \langle\, \psi(1, \dots, N) \mid \phi(1, \dots, N)\,\rangle. \tag{3.16}$$

Uit de combinatie van (3.15) en (3.16) voor willekeurige functies ϕ en ψ volgt dat:

$$\hat{P}^{\dagger}\hat{P} = \hat{I}, \tag{3.17}$$

en dus ook vergelijking (3.12). Hieruit volgt direct dat paarverwisselingen Hermitisch zijn

$$\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}^{\dagger} = \hat{P}_{ij}. \tag{3.18}$$

Voor een exacte N-elektron golffunctie, die aan het Pauli postulaat voldoet, geldt

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1,2,\ldots,N) = -\Psi(1,2,\ldots,N), \tag{3.19}$$

ofwel, voor willekeurige permutaties $\hat{P}$

$$\hat{P}\Psi(1,2,\ldots,N) = (-1)^{p}\Psi(1,2,\ldots,N). \tag{3.20}$$

3.2.2 De antisymmetrizer

Het is handig om een operator te definiëren, de antisymmetrizer $\hat{A}$, die van een willekeurige golffunctie $\phi(1,2,..,N)$ een golffunctie maakt

$$\psi(1,2,\ldots,N) = \hat{A}\phi(1,2,\ldots,N),$$

die voldoet aan het Pauli postulaat. Overigens zal zo'n golffunctie daarmee in het algemeen nog niet gelijk worden aan de exacte golffunctie, die een exacte oplossing van de Schrödinger vergelijking moet zijn. Deze antisymmetrizer kan men als volgt schrijven

$$\hat{A} = (N!)^{-1}\sum_{P\in S_N}(-1)^{p}\hat{P}, \tag{3.21}$$

en hij heeft de volgende eigenschappen:

$$\begin{aligned}
\hat{A}^{\dagger} &= \hat{A} \qquad \text{(Hermitisch)} && (3.22)\\
\hat{P}\hat{A} &= \hat{A}\hat{P} = (-1)^{p}\hat{A} && (3.23)\\
\hat{A}^{2} &= \hat{A} \qquad \text{(idempotent)} && (3.24)\\
\left[\hat{A},\hat{H}\right] &= 0. && (3.25)
\end{aligned}$$

Uit eigenschap (3.23) volgt direct dat een willekeurige functie $\psi = \hat{A}\phi$ voldoet aan het Pauli postulaat.

Nu volgt het bewijs van deze eigenschappen:

Bewijs (3.22): de inverse P^{-1} van de operator $\hat{P}$ is eenduidig gedefinieerd. Wanneer $\hat{P}$ alle permutaties van S_N doorloopt, doorloopt daarom ook $\hat{Q} =$

$\hat{P}^{-1}$ precies deze permutaties. Bovendien is de pariteit van $\hat{Q} = \hat{P}^{-1}$ gelijk aan die van $\hat{P} : q = p$. Daarom geldt ($\hat{P} = \hat{Q}^{-1}$) :

$$\begin{aligned}\hat{A} &= (N!)^{-1} \sum_P (-1)^p \hat{P} \\ &= (N!)^{-1} \sum_Q (-1)^q \hat{Q}^{-1} \\ &= (N!)^{-1} \sum_Q (-1)^q \hat{Q}^\dagger = \hat{A}^\dagger.\end{aligned}$$

Bewijs (3.23): schrijf $\hat{A}$ uit,

$$\hat{P}\hat{A} = (N!)^{-1} \sum_Q (-1)^q \hat{P}\hat{Q}.$$

Stel $\hat{P}\hat{Q} = \hat{R}$. Dan geldt voor de pariteit van de permutatie $\hat{R} : r = p + q$. Voor vaste $\hat{P}$ doorloopt $\hat{R} = \hat{P}\hat{Q}$ precies één maal alle permutaties van S_N, wanneer $\hat{Q}$ deze doorloopt (wel in een andere volgorde). Dus:

$$\begin{aligned}\hat{P}\hat{A} &= (N!)^{-1} \sum_R (-1)^{r-p} \hat{R} \\ &= (N!)(-1)^p \sum_R (-1)^r \hat{R} = (-1)^p \hat{A}.\end{aligned}$$

Analoog bewijst men dat: $\hat{A}\hat{P} = (-1)^p \hat{A}$.

Bewijs (3.24): schrijf de linkse antisymmetrizer uit,

$$\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A} = (N!)^{-1} \sum_P (-1)^p \hat{P}\hat{A},$$

en gebruik (3.23)

$$\begin{aligned} &= (N!)^{-1} \sum_P (-1)^p (-1)^p \hat{A} \\ &= (N!)^{-1} \sum_P \hat{A} \\ &= \hat{A}(N!)^{-1} \sum_P 1 = \hat{A}.\end{aligned}$$

Bewijs (3.25): de Hamiltoniaan $\hat{H}$ is een N-elektron operator die invariant is onder verwisseling van de elektronen-nummers, (dit moet overigens gelden voor iedere operator die met een meetbare grootheid van identieke deeltjes correspondeert). Dus:

$$\hat{H}(1', 2', \ldots, N') = \hat{H}(1, 2, \ldots, N).$$

Dan geldt:

$$\begin{aligned}\hat{P}\hat{H}(1, \ldots, N)\phi(1, \ldots, N) &= \hat{H}(1', 2', \ldots, N')\phi(1', 2', \ldots, N') \\ &= \hat{H}(1, 2, \ldots, N)\hat{P}\phi(1, 2, \ldots, N)\end{aligned}$$

voor willekeurige ϕ. Dus: $\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}$. Hieruit volgt onmiddellijk dat $\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}$.

Vraag
47. Schrijf de antisymmetrizer $\hat{A}$ voor S_3 op en laat zien door expliciete vermenigvuldiging van permutaties dat $P_{123}\hat{A} = \hat{A}$.

3.2.3 Slater determinant functies en verwachtingswaarden

Met behulp van de antisymmetrizer $\hat{A}$ kan men eenvoudig een Slater determinantfunctie[†] construeren door $\hat{A}$ te laten werken op een product van spinorbitals:

$$\begin{aligned}
\Phi(1,\ldots,N) &= (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \ldots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \\
&= (N!)^{\frac{1}{2}}\, \hat{A}\, \psi_1(1)\, \psi_2(2)\, \ldots\, \psi_N(N)\, . \qquad (3.26)
\end{aligned}$$

Een dergelijke benaderde golffunctie, opgebouwd uit één–elektron golffuncties (spinorbitals), correspondeert met een "independent particle" model, maar houdt tevens rekening met het Pauli postulaat. De spinorbitals zijn gedefinieerd als:

$$\psi_i(\vec{r}, s) = \phi_k(\vec{r})\sigma_\gamma(s), \quad i \leftrightarrow (k, \gamma) \qquad (3.27)$$

met (ruimte) orbitals $\phi_k(\vec{r})$ en spin-functies $\sigma_1 = \alpha$ of $\sigma_2 = \beta$. De orbitals ϕ_k kiezen we orthonormaal

$$\langle\, \phi_k \mid \phi_\ell \,\rangle = \delta_{k\ell}, \qquad (3.28)$$

waardoor ook de spinorbitals orthonormaal worden $[j \leftrightarrow (l, \zeta)]$:

$$\langle\, \psi_i \mid \psi_j \,\rangle = \langle\, \phi_k \mid \phi_\ell \,\rangle\, \langle\, \sigma_\gamma \mid \sigma_\zeta \,\rangle = \delta_{k\ell}\, \delta_{\gamma\zeta} = \delta_{ij}\, . \qquad (3.29)$$

De eigenschappen (3.22–3.25) van de antisymmetrizer maken het relatief gemakkelijk om verwachtingswaarden van operatoren tussen de functie (3.26) uit te rekenen. We doen dit achtereenvolgens:

(i) voor de eenheidsoperator,

(ii) voor een som van één-elektron operatoren,

(iii) en voor een som van twee-elektron operatoren.

[†] J.C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).

Ad (i)

$$\begin{aligned}
\langle\, \Phi \mid \hat{I} \mid \Phi \,\rangle &= \langle\, \Phi \mid \Phi \,\rangle \\
&= N!\langle\, \hat{A}\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \hat{A} \mid \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle \\
&= N!\langle\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \underbrace{\hat{A}^\dagger\hat{A}}_{=\hat{A}^2=\hat{A}} \mid \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle \\
&= N!(N!)^{-1}\sum_P(-1)^p\langle\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \hat{P}\psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle
\end{aligned}$$

De permutatie $\hat{P}$ werkend op de elektron coördinaten $1, 2, \ldots, N$, heeft hetzelfde effect als $\hat{P}^{-1}$ werkend op de spinorbital–nummers. (Ga dit na bij het voorbeeld in vergelijking (3.11).)

$$\hat{P}\, \psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_N(N) = \psi_{1'}(1)\psi_{2'}(2)\ldots\psi_{N'}(N). \tag{3.30}$$

Dus:

$$\begin{aligned}
\langle\, \Phi \mid \Phi \,\rangle &= \sum_P(-1)^p\langle\, \psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_N(N) \mid \psi_{1'}(1)\psi_{2'}(2)\ldots\psi_{N'}(N) \,\rangle \\
&= \sum_P(-1)^p\langle\, \psi_1 \mid \psi_{1'} \,\rangle\, \langle\, \psi_2 \mid \psi_{2'} \,\rangle\cdots\langle\, \psi_N \mid \psi_{N'} \,\rangle \\
&= \sum_P(-1)^p\delta_{1\,1'}\;\delta_{2\,2'}\;\cdots\;\delta_{N\,N'}.
\end{aligned}$$

Een term is alleen ongelijk nul als $1 = 1'$, $2 = 2'$, …, $N = N'$, dus als $\hat{P}$ de identiteitspermutatie is: $\hat{P} = \hat{I}$, pariteit $p = 0$. In dat geval is de term gelijk aan 1 en het resultaat is:

$$\langle\, \Phi \mid \Phi \,\rangle = 1. \tag{3.31}$$

Met andere woorden, de functie Φ is correct genormeerd door in de definitie (3.26) de $\hat{A}$ te vermenigvuldigen met $(N!)^{\frac{1}{2}}$.

Ad (ii)

$$\begin{aligned}
&\langle\, \Phi \mid \sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) \mid \Phi \,\rangle \\
&= N!\langle\, \hat{A}\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) \mid \hat{A}\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle \\
&= N!\langle\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) \mid \underbrace{\hat{A}^\dagger\hat{A}}_{=\hat{A}^2=\hat{A}}\; \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle.
\end{aligned}$$

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van de turnover rule en de eigenschap dat $\hat{A}$ niet alleen commuteert met de totale Hamiltoniaan, zie (3.25), maar ook met de som van één–elektron operatoren afzonderlijk. Dit volgt uit het feit dat de één–elektron operator $\hat{h}(i)$ dezelfde vorm heeft voor elk elektron i. Substitueren van de antisymmetrizer en gebruik van (3.30) levert:

$$\begin{aligned}
&\langle\, \Phi \mid \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) \mid \Phi \,\rangle \\
&= \sum_{P} (-1)^p \langle\, \psi_1(1) \ldots \psi_N(N) \mid \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) \mid P\psi_1(1) \ldots \psi_N(N) \,\rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N} \sum_{P} (-1)^p \langle\, \psi_1(1) \ldots \psi_N(N) \mid \hat{h}(i) \mid \psi_{1'}(1) \ldots \psi_{N'}(N) \,\rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N} \sum_{P} (-1)^p \langle\, \psi_1 \mid \psi_{1'} \,\rangle \cdots \langle\, \psi_i \mid \hat{h}(i) \mid \psi_{i'} \,\rangle \cdots \langle\, \psi_N \mid \psi_{N'} \,\rangle.
\end{aligned}$$

Een term is weer nul, tenzij $1 = 1'$, $2 = 2'$, …, $N = N'$; alleen de voorwaarde $i = i'$ behoeft niet vervuld te zijn, vanwege het voorkomen van de operator $\hat{h}$. Omdat elke "echte" permutatie echter minstens *twee* indices verwisselt, ontstaat er bij een dergelijke permutatie toch minstens één factor $\langle\, \psi_k \mid \psi_{k'} \,\rangle$ met $k' \neq k$, naast de factor $\langle\, \psi_i \mid \hat{h} \mid \psi_{i'} \,\rangle$. Dus elke "echte" permutatie levert een term nul en alleen de "onechte" permutatie $\hat{P} = \hat{I}$ blijft over. Het resultaat is $(1 = 1', \ldots, i = i', \ldots, N = N')$:

$$\begin{aligned}
\langle\, \Phi \mid \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) \mid \Phi \,\rangle &= \sum_{i=1}^{N} \langle\, \psi_i(i) \mid \hat{h}(i) \mid \psi_i(i) \,\rangle \\
&\equiv \sum_{i=1}^{N} \langle\, \psi_i(1) \mid \hat{h}(1) \mid \psi_i(1) \,\rangle \qquad (3.32)
\end{aligned}$$

waar we de integratievariabele $i \equiv (\vec{r}_i, s_i)$ vervangen hebben door $1 \equiv (\vec{r}_1, s_1)$.

Vraag

48. Een benadering voor een aangeslagen toestand $\Phi_k^a(1, \ldots, N)$ verkrijgt men door in $\Phi(1, \ldots, N)$, vgl. (3.26), de spinorbital ψ_k, voor zekere k met $1 \leq k \leq N$, te vervangen door een spinorbital ψ_a, die orthogonaal is op alle bezette orbitals $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_N$. Bereken het overgangsmoment

$$T = \langle\, \Phi_k^a(1, \ldots, N) \mid \hat{X} \mid \Phi(1, \ldots, N) \,\rangle, \qquad \hat{X} = \sum_{i=1}^{N} \hat{x}(i),$$

d.w.z. schrijf T in termen van één-elektron integralen.

Ad (iii)

$$\begin{aligned}
&\langle\, \Phi \mid \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \hat{g}(i,j) \mid \Phi \,\rangle \\
&= \frac{1}{2}N!\langle\, \hat{A}\psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \sum_i\sum_{j\neq i} \hat{g}(i,j) \mid \hat{A}\psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle \\
&= \frac{1}{2}N!\langle\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \sum_i\sum_{j\neq i} \hat{g}(i,j)\ \underbrace{\hat{A}^\dagger\hat{A}}_{=\hat{A}^2=\hat{A}} \mid \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle
\end{aligned}$$

omdat $\hat{A}$ ook commuteert met de som van twee-elektron operatoren. Invullen van de antisymmetrizer levert:

$$\begin{aligned}
&\langle\, \Phi \mid \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i} \hat{g}(i,j) \mid \Phi \,\rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_P(-1)^p\langle\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \sum_i\sum_{j\neq i} \hat{g}(i,j) \mid \hat{P}\psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \,\rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\sum_P(-1)^p\langle\, \psi_1(1)\ldots\psi_N(N) \mid \hat{g}(i,j) \mid \psi_{1'}(1)\ldots\psi_{N'}(N) \,\rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\sum_P(-1)^p\langle\, \psi_1(1) \mid \psi_{1'}(1) \,\rangle\ldots \\
&\quad \times\langle\, \psi_i(i)\psi_j(j) \mid \hat{g}(i,j) \mid \psi_{i'}(i)\psi_{j'}(j) \,\rangle\ldots\langle\, \psi_N(N) \mid \psi_{N'}(N) \,\rangle
\end{aligned}$$

Een term is nul, tenzij $1 = 1', \ldots, N = N'$; echter i en i', j en j' behoeven niet gelijk te zijn. Dit betekent dat nu de permutatie $\hat{P} = \hat{I}$ en $\hat{P} = \hat{P}_{ij}$ een term ongelijk nul opleveren, alle andere permutaties geven wel nul. De permutatie $\hat{P} = \hat{I}$ heeft pariteit $p = 0$, de transpositie $\hat{P} = \hat{P}_{ij}$ heeft pariteit $p = 1$. Het resultaat is:

$$\begin{aligned}
\langle\, \Phi \mid \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\hat{g}(i,j) \mid \Phi \,\rangle \;=\; & \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}[\langle\, \psi_i(i)\ \psi_j(j) \mid \hat{g}(i,j) \mid \psi_i(i)\ \psi_j(j) \,\rangle \\
& -\langle\, \psi_i(i)\ \psi_j(j) \mid \hat{g}(i,j) \mid \psi_j(i)\ \psi_i(j) \,\rangle\,].
\end{aligned}$$

De integratievariabelen i en j, die eigenlijk $\vec{r}_i$, s_i en $\vec{r}_j$, s_j voorstellen, mogen we willekeurig nummeren; we kunnen ze bijv. vervangen door 1 en 2. De indices i en j die de spinorbitals nummeren moeten we echter handhaven, omdat deze indices over het gehele stelsel bezette spinorbitals lopen: $i = 1$, $\ldots$, N; $j = 1$, $\ldots$, N. We kunnen de restrictie $j \neq i$ in de tweede sommatie ook weglaten omdat voor $j = i$ de eerste integraal toch wegvalt tegen de tweede. Dus:

$$\langle\, \Phi \mid \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \hat{g}(i,j) \mid \Phi \,\rangle =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}[\langle\, \psi_i(1)\, \psi_j(2) \mid \hat{g}(1,2) \mid \psi_i(1)\, \psi_j(2)\, \rangle \\ &\qquad -\langle\, \psi_i(1)\, \psi_j(2) \mid \hat{g}(1,2) \mid \psi_j(1)\, \psi_i(2)\, \rangle\,] \\ &\equiv \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}[J_{ij} - K_{ij}] \end{aligned} \tag{3.33}$$

De integralen:

$$J_{ij} = \int \frac{|\psi_i(1)|^2|\psi_j(2)|^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{3.34}$$

noemen we *Coulomb* integralen, en:

$$K_{ij} = \int \frac{\psi_i(1)^*\psi_j(1)\psi_j(2)^*\psi_i(2)}{r_{12}}\, d\tau_1 d\tau_2 \tag{3.35}$$

exchange integralen.

De integralen over één- en twee-elektron operatoren kunnen nog verder uitgewerkt worden als we de spinorbitals uitschrijven zoals in (3.27). De operatoren $\hat{h}(i)$ en $\hat{g}(i,j)$ gedefinieerd in (3.2) en (3.3) werken alleen op de ruimtecoördinaten $\vec{r}_i$ en $\vec{r}_j$ en daarom kunnen we de ruimte- en spin-integraties factoriseren en de laatste uitvoeren. Het resultaat is:

Een-electron integralen:

$$\begin{aligned} \langle\, \Phi \mid \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) \mid \Phi\, \rangle &= \sum_{i=1}^{N}\langle\, \psi_i(1) \mid \hat{h}(1) \mid \psi_i(1)\, \rangle \\ &= \sum_{(k,\gamma)}\langle\, \phi_k(\vec{r}_1) \mid \hat{h}(1) \mid \phi_k(\vec{r}_1)\, \rangle\langle\, \sigma_\gamma(s_1) \mid \sigma_\gamma(s_1)\, \rangle \\ &= \sum_{k} 2\langle\, \phi_k(\vec{r}_1) \mid \hat{h}(1) \mid \phi_k(\vec{r}_1)\, \rangle \\ &= 2\sum_{k=1}^{N/2}\langle\, \phi_k \mid \hat{h} \mid \phi_k\, \rangle \end{aligned} \tag{3.36}$$

Hierbij hebben we gebruikt dat de spinfuncties $\{\sigma_\gamma;\ \gamma = 1,2\}$ genormeerd zijn:

$$\begin{aligned} \langle\, \sigma_1 \mid \sigma_1\, \rangle &= \langle\, \alpha \mid \alpha\, \rangle = 1 \\ \langle\, \sigma_2 \mid \sigma_2\, \rangle &= \langle\, \beta \mid \beta\, \rangle = 1. \end{aligned}$$

Twee-electron intgeralen:

$$\langle\, \Phi \mid \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}\hat{g}(i,j) \mid \Phi\, \rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}\sum_{(k,\gamma)}\sum_{(\ell,\zeta)}\Big[\langle\,\phi_k(1)\phi_\ell(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \phi_k(1)\phi_\ell(2)\,\rangle \\
&\qquad \times\langle\,\sigma_\gamma(1)\mid\sigma_\gamma(1)\,\rangle\langle\,\sigma_\zeta(2)\mid\sigma_\zeta(2)\,\rangle \\
&\quad -\langle\,\phi_k(1)\phi_\ell(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \phi_\ell(1)\phi_k(2)\,\rangle\langle\,\sigma_\gamma(1)\mid\sigma_\zeta(1)\,\rangle\langle\,\sigma_\zeta(2)\mid\sigma_\gamma(2)\,\rangle\Big] \\
&= \frac{1}{2}\sum_k\sum_\ell 4\,\langle\,\phi_k(1)\phi_\ell(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \phi_k(1)\phi_\ell(2)\,\rangle \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_k\sum_\ell\langle\,\phi_k(1)\phi_\ell(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \phi_\ell(1)\phi_k(2)\,\rangle\sum_{\gamma,\zeta}\delta_{\gamma\zeta}\delta_{\zeta\gamma} \\
&= \sum_{k=1}^{N/2}\sum_{\ell=1}^{N/2} 2J_{k\ell}-K_{k\ell} \qquad (3.37)
\end{aligned}
$$

De sommaties over γ en ζ zijn over de spinfunctie(s) waarmee respectievelijk orbital ϕ_k en orbital ϕ_l vermenigvuldigd zijn in Φ. Ook hier hebben we, bij de Coulomb integraal, gebruikt dat $\langle\,\sigma_\gamma\mid\sigma_\gamma\,\rangle = 1$ voor $\gamma = 1,2$. Bij de exchange integraal hebben we ook te maken met:

$$
\langle\,\sigma_\gamma\mid\sigma_\zeta\,\rangle = \begin{cases} 1 & \text{als } \sigma_\gamma = \sigma_\zeta \\ 0 & \text{als } \sigma_\gamma \neq \sigma_\zeta \end{cases}
$$

dus $\langle\,\sigma_\gamma\mid\sigma_\zeta\,\rangle = \delta_{\gamma\zeta}$. Verder geldt dat $\sum_{\gamma,\zeta}\delta_{\gamma\zeta}\delta_{\zeta\gamma}$ het spoor is van de 2×2 eenheidsmatrix, en dus gelijk 2 is. Exchange integralen komen daarom alleen voor tussen elektronen met gelijke spin ($\sigma_\gamma = \sigma_\zeta$). De exchange integraal $K_{k\ell}$ is gedefinieerd zoals in vgl. (3.35) maar met de spinorbitals ψ_i and ψ_j vervangen door de ruimteorbitals ϕ_k en ϕ_ℓ. Een analoge definitie geldt voor de Coulomb integraal $J_{k\ell}$.

Merk op dat alle integralen behalve de exchange afkomstig zijn van de identiteitspermutatie $\hat{P} = \hat{I}$ in de antisymmetrizer. Al deze integralen zouden daarom ook voorkomen wanneer we voor Φ een eenvoudige productfunctie $\Phi(1,\ldots,N) = \psi_1(1)\ldots\psi_N(N)$ gekozen hadden. Alleen de exchange integraal is een gevolg van antisymmetrie van de golffunctie. Als we de exchange integraal zouden verwaarlozen mogen we echter de restrictie $j \neq i$ niet weglaten [zie vgl. (3.33] en de tekst daarboven).

3.3 Roothaan (MO-LCAO) vergelijkingen

De Hartree-Fock (HF) vergelijking[†] is een vergelijking voor het verkrijgen van de één–elektron golffuncties, de ruimteorbitals ϕ_k. Deze vergelijking wordt afgeleid door de verwachtingswaarde te nemen van de exacte Hamiltoniaan (3.1) over een benaderde golffunctie Φ, die een determinantfunctie is, opgebouwd uit de ψ_i volgens (3.26). Vervolgens wordt deze energieverwachtingswaarde geminimaliseerd als "functie" van de ruimte orbitals ϕ_k.

[†]V. Fock Z. Physik, **61**, 126 (1930)

De Hartree-Fock vergelijking volgt dus rechtstreeks uit het variatieprincipe wanneer we als "trial" functie een Slater determinant kiezen.

In deze paragraaf wordt deze afleiding beschreven voor een zg. gesloten-schil systeem, d.w.z. een atoom of molecuul waarbij alle bezette orbitals volledig gevuld zijn (twee elektronen per orbital). Wanneer het systeem ruimtelijke symmetrie heeft die leidt tot ontaarding van de orbitals (bijv. de $2p$, $3p$, $3d$, etc. schillen in een atoom) eist men meestal dat elke niet–lege "schil" (d.w.z. elk stel ontaarde orbitals) volledig gevuld is, zoals bijvoorbeeld in het neon atoom de drie ontaarde $2p$-orbitals 6 elektronen bevatten. De verwachtingswaarde van de Hamiltoniaan (3.1) kunnen we, via de resultaten van paragraaf 3.2, direct uitschrijven in een- en twee-elektron integralen over de orbitals ϕ_k, die dus voor $k = 1, \ldots, N/2$ elk dubbel bezet zijn,

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \langle\, \Phi \mid \hat{H} \mid \Phi \,\rangle \\
&= \sum_k 2\langle\, \phi_k(1) \mid \hat{h}(1) \mid \phi_k(1) \,\rangle \\
&\quad + \sum_{k,l} \langle\, \phi_k(1)\phi_l(2) \mid (2 - P_{12})\hat{g}(1,2) \mid \phi_k(1)\phi_l(2) \,\rangle \\
&= \sum_k 2h_{kk} + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}).
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Om dit resultaat te verkrijgen hebben we dus aangenomen dat de orbitals ϕ_k orthonormaal zijn

$$\langle\, \phi_k \mid \phi_l \,\rangle = \delta_{kl}, \tag{3.39}$$

zodat Φ genormeerd is: $\langle\, \Phi \mid \Phi \,\rangle = 1$. Merk op dat van de antisymmetrizer de operator $(2 - P_{12})$ overgebleven is, deze commuteert met $\hat{g}(12)$ in vgl. (3.38). De factor 2 (maal de eenheidspermutatie) is het gevolg van de dubbele bezettingen van de orbitals.

In overeenstemming met het variatieprincipe willen we nu ε, uitgedrukt in vergelijking (3.38) als "functie" van de orbitals ϕ_k, minimaliseren. Tegelijkertijd moeten deze orbitals echter blijven voldoen aan de restricties (3.39). Een dergelijk variatieprobleem met restricties wordt meestal behandeld met de methode van Lagrange multiplicatoren. Deze methode houdt in, in dit geval, dat men een nieuwe "functie"

$$\varepsilon' = \varepsilon - \sum_{k,l} \Lambda_{lk}(\langle\, \phi_k \mid \phi_l \,\rangle - \delta_{kl}) \tag{3.40}$$

definieert en deze "functie" ε' minimaliseert zonder restricties. Het minimaliseren van ε' levert dan de vergelijking waaraan de optimale functies ϕ_k moeten voldoen, de Hartree-Fock vergelijking, en tevens de optimale waarden van de Lagrange multiplicatoren Λ_{lk}.

Het variëren van de orbitals ϕ_k teneinde ε' te kunnen minimaliseren kan men het gemakkelijkst realiseren door deze orbitals uit te drukken in een vaste M-dimensionale basis $\{\chi_\lambda;\ \lambda = 1, \ldots, M\}$ met variabele coëfficiënten $C_{\lambda k}$

$$\phi_k = \sum_{\lambda=1}^{M} \chi_\lambda C_{\lambda k}. \tag{3.41}$$

Als de functies χ_λ een volledig stelsel vormen (in dat geval is M oneindig) dan houdt de expansie van ϕ_k volgens (3.41) geen verdere benadering in, omdat iedere willekeurige kwadratisch integreerbare functie op een dergelijke manier geschreven kan worden. (Denk aan de definitie van een volledig stelsel.) In de praktijk kiest men vrijwel altijd een eindige basis en dan vormt de expansie (3.41) een verdere benadering van de totale golffunctie Φ, boven op de reeds in vgl. (3.26) gemaakte independent particle benadering. Bij berekeningen aan moleculen zijn de orbitals ϕ_k moleculaire orbitals (MO's) en de basis χ_λ wordt meestal opgebouwd uit atomaire orbitals (AO's). De expansie (3.41), met eindige M, noemt men dan de MO-LCAO benadering. In dat geval is de basis χ_λ niet orthogonaal omdat de orbitals van verschillende atomen overlappen

$$S_{\lambda\mu} = \langle\, \chi_\lambda \mid \chi_\mu \,\rangle \neq 0. \tag{3.42}$$

Mits de lineaire onafhankelijkheid van de basis χ_λ gewaarborgd blijft is dit geen bezwaar.

De energie ε en ook de te minimaliseren grootheid ε' zijn nu gewone functies van de variatiecoëfficiënten $C_{\lambda k}$ die verkregen worden door de expansie (3.41) in te vullen in (3.38) en (3.40)

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 2\sum_k \sum_{\lambda,\mu} C^*_{\lambda k} C_{\mu k} \,\langle\, \chi_\lambda(1) \mid \hat{h}(1) \mid \chi_\mu(1) \,\rangle + \sum_{k,l} \sum_{\lambda,\mu,\nu,\tau} C^*_{\lambda k} C^*_{\mu l} C_{\nu k} C_{\tau l} \\ &\quad \times \langle\, \chi_\lambda(1)\chi_\mu(2) \mid (2 - P_{12})\hat{g}(1,2) \mid \chi_\nu(1)\chi_\tau(2) \,\rangle \qquad (3.43) \\ \varepsilon' &= \varepsilon - \sum_{k,l} \sum_{\lambda,\mu} \Lambda_{lk} (C^*_{\lambda k} C_{\mu l} \langle\, \chi_\lambda(1) \mid \chi_\mu(1) \,\rangle - \delta_{lk}). \end{aligned}$$

De variatiecoëfficiënten komen voor tot de 4^e macht, in tegenstelling tot de gewone lineaire variatiemethode waar de energie-verwachtingswaarde een kwadratische functie van de coëfficiënten is. De lineaire variatiemethode leidt tot een seculair probleem, het eigenwaardenprobleem van de Hamiltoniaan in de (niet-orthogonale) basis χ_λ. Ook in dit geval zullen we een seculair probleem krijgen, waarbij de energie-operator echter nog afhangt van de variatiecoëfficiënten. We noemen dit een "pseudo-eigenwaardeprobleem".

De uitdrukking (3.43) kan uiterlijk enigszins vereenvoudigd worden door de integralen, die alleen de bekende basisfuncties χ_λ bevatten en dus berekend kunnen worden, te schrijven als

$$\begin{aligned} h_{\lambda\mu} &:= \langle\, \chi_\lambda(1) \mid \hat{h}(1) \mid \chi_\mu(1) \,\rangle \qquad (3.44) \\ \langle\, \lambda\mu \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \nu\tau \,\rangle &:= \langle\, \chi_\lambda(1)\chi_\mu(2) \mid (2 - P_{12})\hat{g}(1,2) \mid \chi_\nu(1)\chi_\tau(2) \,\rangle, \end{aligned}$$

en de coëfficiënten te combineren tot een z.g. dichtheidsmatrix:

$$P_{\mu\lambda} = \sum_{k=1}^{N/2} C_{\mu k} C^*_{\lambda k}. \tag{3.45}$$

Deze dichtheidsmatrix noemt men ook wel charge and bond order matrix omdat de diagonaalelementen $P_{\mu\mu}$ een maat zijn voor de elektron-lading in de atomaire orbital χ_μ en de niet-diagonaal elementen $P_{\mu\lambda}$ een maat voor de "bond-order" tussen de atomaire orbitals χ_μ en χ_λ. Het substitueren van (3.42), (3.44) en (3.45) in (3.43) levert de uitdrukking:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_{\lambda,\mu} 2P_{\mu\lambda} h_{\lambda\mu} + \sum_{\lambda,\mu,\nu,\tau} P_{\nu\lambda} P_{\tau\mu} \langle\, \lambda\mu \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \nu\tau \,\rangle \qquad (3.46) \\ \varepsilon' &= \varepsilon - \sum_{k,l} \sum_{\lambda,\mu} \Lambda_{lk} (C^*_{\lambda k} C_{\mu l} S_{\lambda\mu} - \delta_{lk}). \end{aligned}$$

Om het minimum in ε' te vinden moeten we eisen dat alle eerste afgeleiden van ε' naar de coëfficiënten $C_{\lambda k}$ gelijk zijn aan nul. (Dit is noodzakelijk, maar niet voldoende. We zouden eigenlijk moeten verifiëren of de gevonden oplossingen een minimum, een maximum of een zadelpunt voorstellen.) De variatiecoëfficiënten zijn echter complex, d.w.z. dat we in iedere coëfficiënt weer twee variabelen onafhankelijk kunnen veranderen, n.l. het reële deel en het imaginaire deel. Men kan bewijzen dat het variëren van het reële en het imaginaire deel van een coëfficiënt $C_{\rho m}$ formeel equivalent is met het *onafhankelijk* variëren van de complexe coëfficiënt $C_{\rho m}$ zelf en van zijn complex toegevoegde $C^*_{\rho m}$. Dit komt tot uitdrukking in de volgende relaties:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\lambda k}}{\partial C^*_{\rho m}} &= 0 & \qquad \frac{\partial C^*_{\lambda k}}{\partial C_{\rho m}} &= 0 \\ \frac{\partial C_{\lambda k}}{\partial C_{\rho m}} &= \delta_{\lambda\rho}\delta_{km} & \qquad \frac{\partial C^*_{\lambda k}}{\partial C^*_{\rho m}} &= \delta_{\lambda\rho}\delta_{km} \end{aligned} \tag{3.47}$$

N.B. De indices $\rho = 1, \ldots, M$ en $m = 1, \ldots, N/2$ zijn gebruikt om verwarring te voorkomen met resp. de sommatie-indices $\lambda, \mu, \nu, \tau = 1, \ldots, M$ en $k, l = 1, \ldots, N/2$.

Om nu het minimum van ε' te bepalen kunnen we daarom eisen dat:

$$\frac{\partial \varepsilon'}{\partial C_{\rho m}} = 0 \quad \text{én} \quad \frac{\partial \varepsilon'}{\partial C^*_{\rho m}} = 0 \tag{3.48}$$

voor $\rho = 1, \ldots, M$ en $m = 1, \ldots, N/2$. De afhankelijkheid van ε van de coëfficiënten $C_{\lambda k}$ en $C^*_{\lambda k}$ is, in formule (3.46), volledig verwerkt in de dichtheidsmatrices $P_{\mu\lambda}$, gedefinieerd in (3.45). Men kan gemakkelijk verifiëren, met behulp van de definitie (3.45) en de relaties (3.47), dat

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_{\mu\lambda}}{\partial C^*_{\rho m}} &= \delta_{\lambda\rho} C_{\mu m} \\ \frac{\partial P_{\mu\lambda}}{\partial C_{\rho m}} &= \delta_{\mu\rho} C^*_{\lambda m}\end{aligned} \tag{3.49}$$

en hieruit volgt dat:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon}{\partial C^*_{\rho m}} = \sum_{\mu} 2h_{\rho\mu} C_{\mu m} &+ \sum_{\mu,\nu,\tau} P_{\tau\mu} \langle\, \rho\mu \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \nu\tau \,\rangle\, C_{\nu m} \\ &+ \sum_{\lambda,\nu,\tau} P_{\nu\lambda} \langle\, \lambda\rho \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \nu\tau \,\rangle\, C_{\tau m}.\end{aligned} \tag{3.50}$$

Wanneer we in de laatste sommatie de indices ν en τ verwisselen en de sommatie-index λ vervangen door μ dan krijgen we:

$$\sum_{\mu,\nu,\tau} P_{\tau\mu} \langle\, \mu\rho \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \tau\nu \,\rangle\, C_{\nu m}.$$

Gebruiken we nu het feit dat de twee-elektron integralen, zie (3.44), invariant zijn onder verwisseling van de integratievariabelen $\vec{r}_1$ en $\vec{r}_2$, zodat geldt:

$$\langle\, \lambda\mu \mid (2 - P_{12})g \mid \nu\tau \,\rangle = \langle\, \mu\lambda \mid (2 - P_{12})g \mid \tau\nu \,\rangle$$

dan zien we dat de laatste term in (3.50) gelijk is aan de voorgaande. Optellen, en de sommatie-index μ in de eerste term vervangen door ν, geeft het resultaat:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon}{\partial C^*_{\rho m}} &= \sum_{\nu} 2h_{\rho\nu} C_{\nu m} + 2 \sum_{\mu,\nu,\tau} P_{\tau\mu} \langle\, \rho\mu \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \nu\tau \,\rangle\, C_{\nu m} \\ &= 2 \sum_{\nu} F_{\rho\nu} C_{\nu m}\end{aligned} \tag{3.51}$$

waarbij we de z.g. Fock matrix gedefinieerd hebben:

$$\boxed{F_{\lambda\mu} := h_{\lambda\mu} + \sum_{\nu,\tau} P_{\tau\nu} \langle\, \lambda\nu \mid (2 - P_{12})\hat{g} \mid \mu\tau \,\rangle} \tag{3.52}$$

Analoog volgt dat:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_{\rho m}} = 2 \sum_{\nu} C^*_{\nu m} F_{\nu\rho}. \tag{3.53}$$

Om de minimalisatie vergelijkingen (3.48) te kunnen uitschrijven, moeten we ook nog de laatste term in (3.46) die de Lagrange multiplicatoren bevat, differentiëren naar $C^*_{\rho m}$ en $C_{\rho m}$. Dit levert:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon'}{\partial C^*_{\rho m}} &= 2\sum_\nu F_{\rho\nu}C_{\nu m} - \sum_\ell \sum_\mu S_{\rho\mu}C_{\mu\ell}\Lambda_{\ell m} \\ &= 2(\mathbf{F}\ \mathbf{C})_{\rho m} - (\mathbf{S}\ \mathbf{C}\ \boldsymbol{\Lambda})_{\rho m} = 0 \end{aligned} \tag{3.54}$$

en

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon'}{\partial C_{\rho m}} &= 2\sum_\nu C^*_{\nu m}F_{\nu\rho} - \sum_k \sum_\lambda \Lambda_{mk}C^*_{\lambda k}S_{\lambda\rho} \\ &= 2(\mathbf{C}^\dagger\mathbf{F})_{m\rho} - (\boldsymbol{\Lambda}\ \mathbf{C}^\dagger\mathbf{S})_{m\rho} = 0 \end{aligned} \tag{3.55}$$

waarbij we de volgende matrices gebruiken:
de $M \times M$ Fock matrix $\mathbf{F}$: $F_{\lambda\mu},\ \lambda,\mu = 1,\ldots,M$
de $M \times M$ overlap matrix $\mathbf{S}$: $S_{\lambda\mu},\ \lambda,\mu = 1,\ldots,M$
de $M \times \dfrac{N}{2}$ coëfficiënten matrix $\mathbf{C}$: $C_{\lambda k}\ , \lambda = 1,\ldots,M; k = 1,\ldots,\dfrac{N}{2}$
de $\dfrac{N}{2} \times \dfrac{N}{2}$ multiplicator matrix $\boldsymbol{\Lambda}$: $\Lambda_{k\ell},\ k,\ell = 1,\ldots,\dfrac{N}{2}$
De gezamenlijke condities (3.48) leiden tot de matrix vergelijkingen:

$$2\mathbf{F}\ \mathbf{C} = \mathbf{S}\ \mathbf{C}\ \boldsymbol{\Lambda} \tag{3.56}$$

$$2\mathbf{C}^\dagger\mathbf{F} = \boldsymbol{\Lambda}\ \mathbf{C}^\dagger\mathbf{S}. \tag{3.57}$$

Het is eenvoudig te bewijzen dat de overlapmatrix $\mathbf{S}$ Hermitisch is $\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}$ en iets minder eenvoudig dat hetzelfde geldt voor de Fock matrix $\mathbf{F}^\dagger = \mathbf{F}$.

Vraag
49. Bewijs dat $\mathbf{F}^\dagger = \mathbf{F}$.

Nemen we dan de Hermitisch toegevoegde van vergelijking (3.57):

$$2\mathbf{F}^\dagger\mathbf{C} = \mathbf{S}^\dagger\mathbf{C}\ \boldsymbol{\Lambda}^\dagger$$

ofwel:

$$2\mathbf{F}\ \mathbf{C} = \mathbf{S}\ \mathbf{C}\ \boldsymbol{\Lambda}^\dagger$$

en trekken dit af van (3.56) dan vinden we voor de Lagrange multiplicatoren:

$$\boldsymbol{\Lambda}^\dagger = \boldsymbol{\Lambda} \implies \Lambda^*_{k\ell} = \Lambda_{\ell k}. \tag{3.58}$$

Vergelijking (3.56) heeft reeds bijna de vorm van een gewoon stelsel seculaire vergelijkingen, waarbij de Hamilton matrix $\mathbf{H}$ vervangen is door de Fock matrix $\mathbf{F}$. Het verschil is nog dat de matrix $\boldsymbol{\Lambda}$ niet-diagonaalelementen bevat. Deze matrix is echter wel Hermitisch, zie (3.58) en we gaan nu aantonen dat deze matrix ook diagonaal gemaakt kan worden als we uitgaan van een geschikte keuze van de variatiecoëfficiënten $\mathbf{C}$. Eerst laten we zien dat een unitaire transformatie $\mathbf{U}$ van de (moleculaire) orbitals ϕ_k, die overeenkomt met een unitaire transformatie van de coëfficiënten matrix $\mathbf{C}$, geen effect heeft op de totale Slater determinantfunctie Φ, zie (3.26). Definieer deze transformatie als volgt:

$$\begin{aligned} \phi'_k &= \sum_\ell \phi_\ell U_{\ell k} = \sum_\lambda \chi_\lambda C'_{\lambda k} \\ &= \sum_\ell \sum_\lambda \chi_\lambda C_{\lambda \ell} U_{\ell k} = \sum_\lambda \chi_\lambda (\mathbf{C}\,\mathbf{U})_{\lambda k}. \end{aligned} \tag{3.59}$$

Dus de coëfficiënten transformeren als:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{C}\,\mathbf{U}. \tag{3.60}$$

Deze transformatie (3.59) van de orbitals ϕ_k leidt tot de volgende transformatie van de spinorbitals ψ_i $[(k,\gamma) \leftrightarrow i,\ (\ell,\gamma) \leftrightarrow j]$:

$$\begin{aligned} \psi'_i = \phi'_k \sigma_\gamma &= \sum_\ell \phi_\ell U_{\ell k} \sigma_\gamma \\ &= \sum_\ell (\phi_\ell \sigma_\gamma)\, U_{\ell k} \\ &= \sum_j \psi_j U_{\ell k} \end{aligned}$$

waarbij de getransformeerde spinorbitals ψ'_i dus dezelfde spin ($\sigma_\gamma = \alpha$ of β) behouden als de oorspronkelijke spinorbitals $\psi_j = \phi_\ell \sigma_\gamma$. In het gesloten-schil geval dat we behandelen leidt dit tot een transformatie van alle spinorbitals ψ_i met spin α door middel van de matrix $\mathbf{U}$ en *eenzelfde* transformatie van alle spinorbitals met spin β met de matrix $\mathbf{U}$. De gezamenlijke spinorbitals worden dus getransformeerd met

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{U} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U} \end{pmatrix}$$

die ook een unitaire matrix is. De spinorbitals ψ_i vormen de kolommen van de Slater determinant Φ, zie (3.26). Een transformatie van de spinorbitals met de matrix $\mathbf{V}$ heeft het volgende resultaat op de Slater determinant, gebruik makend van de regel $\det(\mathbf{A}\,\mathbf{B}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B})$:

$$\begin{aligned} \Phi' &= \det \mid \psi'_1(1)\ \ldots\ \psi'_N(N) \mid \\ &= \det \mid \psi_1(1)\ \ldots\ \psi_N(N) \mid\ \det(\mathbf{V}) \\ &= \Phi\ \det(\mathbf{V}). \end{aligned} \tag{3.61}$$

Aangezien de determinant van de unitaire matrix $\mathbf{V}$ in absolute waarde gelijk is aan 1, hebben we hiermee bewezen dat een unitaire transformatie $\mathbf{U}$ van de orbitals ϕ_k, die overeenkomt, in het geval van gesloten schillen, met een unitaire transformatie $\mathbf{V}$ van de spinorbitals, de determinantfunctie Φ onveranderd laat. Fysisch verandert er dus niets door een dergelijke transformatie; we hebben nog steeds dezelfde “trial” functie Φ. Dus de variatiecoëfficiënten $\mathbf{C}$ mogen we vervangen door andere coëfficiënten $\mathbf{C}'$ volgens (3.60) zonder dat hierdoor het variatieprobleem in essentie verandert. We gaan nu deze vrijheid gebruiken om de matrix $\mathbf{\Lambda}$ in vgl. (3.56) te diagonaliseren.

Eerst moeten we nog nagaan wat het effect is van transformatie (3.60) op de matrices $\mathbf{F}$ en $\mathbf{S}$. We zien direct dat de overlap matrix $\mathbf{S}$ niet verandert omdat deze niet afhangt van de coëfficiënten $\mathbf{C}$. De Fock matrix $\mathbf{F}$ bevat wel deze coëfficiënten, n.l. in de dichtheidsmatrix $\mathbf{P}$, zie de definities (3.52) en (3.45). De definitie (3.45) van de M×M dichtheidsmatrix kunnen we herschrijven in matrixvorm:

$$\mathbf{P} = \mathbf{C}\,\mathbf{C}^\dagger. \tag{3.62}$$

Hieruit volgt, via (3.60)

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}' &= \mathbf{C}'\,\mathbf{C}'^\dagger \\
&= \mathbf{C}\,\mathbf{U}\,(\mathbf{C}\,\mathbf{U})^\dagger \\
&= \mathbf{C}\,\mathbf{U}\,\mathbf{U}^\dagger\,\mathbf{C}^\dagger \\
&= \mathbf{C}\,\mathbf{C}^\dagger \\
&= \mathbf{P}
\end{aligned} \tag{3.63}$$

vanwege het unitair zijn van de matrix $\mathbf{U}$: $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$. Omdat de dichtheidsmatrix dus invariant is onder de transformatie $\mathbf{U}$, is ook de Fock matrix $\mathbf{F}$ invariant. Vergelijking (3.56) kunnen we nu als volgt herschrijven ($\mathbf{F} = \mathbf{F}'$, $\mathbf{S} = \mathbf{S}'$, $\mathbf{C} = \mathbf{C}'\,\mathbf{U}^\dagger$)

$$2\mathbf{F}'\,\mathbf{C}'\,\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{S}'\,\mathbf{C}'\,\mathbf{U}^\dagger\,\mathbf{\Lambda}.$$

Vermenigvuldig van rechts met $\mathbf{U}$:

$$\begin{aligned}
2\mathbf{F}'\,\mathbf{C}' &= \mathbf{S}'\,\mathbf{C}'\,\mathbf{U}^\dagger\,\mathbf{\Lambda}\,\mathbf{U} \\
&= \mathbf{S}'\,\mathbf{C}'\,\mathbf{\Lambda}'.
\end{aligned}$$

We maken nu gebruik van de stelling dat een Hermitische matrix $\mathbf{\Lambda}$, zie (3.58), te diagonaliseren is via transformatie $\mathbf{\Lambda}' = \mathbf{U}^\dagger\,\mathbf{\Lambda}\,\mathbf{U}$ met een unitaire matrix $\mathbf{U}$ en van de vrijheid om $\mathbf{U}$ willekeurig te kiezen, dus ook zodanig dat hij $\mathbf{\Lambda}'$ inderdaad diagonaliseert. Voor de diagonale matrix $\mathbf{\Lambda}'$ schrijven we $2\boldsymbol{\epsilon}$ met:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_{N/2} \end{pmatrix}.$$

De getransformeerde coëfficiënten moeten dan voldoen aan de vergelijking:

$$\boxed{\mathbf{F}\ \mathbf{C} = \mathbf{S}\ \mathbf{C}\ \boldsymbol{\epsilon}\ .} \tag{3.64}$$

Deze vergelijking heeft precies de vorm van een stelsel seculaire vergelijkingen:

$$\mathbf{F}\ \mathbf{c}_k = \varepsilon_k\ \mathbf{S}\ \mathbf{c}_k \tag{3.65}$$

met eigenwaarden ε_k en eigenvectoren $\mathbf{c}_k$. De Fock matrix $\mathbf{F}$ heeft de plaats ingenomen van de Hamilton matrix H. Omdat $\mathbf{F}$ echter nog afhangt van de coëfficiënten matrix $\mathbf{C}$ hebben we, zoals reeds eerder opgemerkt, een pseudo-eigenwaardeprobleem. De vergelijkingen (3.64) en (3.65) noemt men de Hartree-Fock MO-LCAO vergelijkingen of Roothaan vergelijkingen*.

3.4 Hartree-Fock vergelijking

We hebben gevonden dat de coëfficiënten $C_{\lambda k}$ die voldoen aan de Roothaan vergelijkingen (3.64) of (3.65) de optimale orbitals

$$\phi_k = \sum_{\lambda=1}^{M} \chi_\lambda\ C_{\lambda k}$$

opleveren, waarvoor de verwachtingswaarde van de totale Hamiltoniaan $\hat{H}$ over een Slater determinantfunctie Φ minimaal is. Het oplossen van de Roothaan vergelijkingen is dus de beste manier, in de zin van het variatieprincipe met een Slater determinant als "trial" functie, om de MO-LCAO coëfficiënten te bepalen.

De Fock matrix $\mathbf{F}$ die de rol speelt van een Hamilton matrix is gedefinieerd in vergelijking (3.52). Als we in deze vergelijking de definitie (3.45) van $\mathbf{P}$ invullen en de definitie (3.44) van de integralen, dan kunnen we de MO-LCAO expansie gedeeltelijk weer terug substitueren:

$$\begin{aligned}
F_{\lambda\mu} &= \langle\ \chi_\lambda(1)\mid h(1)\mid \chi_\mu(1)\ \rangle \\
&\quad + \sum_k \sum_{\nu,\tau} C_{\tau k} C^*_{\nu k} \Big[2\langle\ \chi_\lambda(1)\chi_\nu(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \chi_\mu(1)\chi_\tau(2)\ \rangle \\
&\qquad - \langle\ \chi_\lambda(1)\chi_\nu(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \chi_\tau(1)\chi_\mu(2)\ \rangle \Big] \\
&= \langle\ \chi_\lambda(1)\mid \hat{h}(1)\mid \chi_\mu(1)\ \rangle \\
&\quad + \sum_k \Big[2\langle\ \chi_\lambda(1)\phi_k(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \chi_\mu(1)\phi_k(2)\ \rangle \\
&\qquad - \langle\ \chi_\lambda(1)\phi_k(2)\mid \hat{g}(1,2)\mid \phi_k(1)\chi_\mu(2)\ \rangle \Big] \\
&= \langle\ \chi_\lambda(1)\mid \hat{F}(1)\mid \chi_\mu(1)\ \rangle .
\end{aligned} \tag{3.66}$$

*C.C.J. Roothaan Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).

We hebben hiermee de Fock matrix **F** gedefinieerd in termen van een één-elektron operator $\hat{f}(1)$, de Fock operator, die de rol speelt van de Hamiltoniaan in de seculaire vergelijkingen (3.65). Hiermee hebben we dus, via een wiskundige afleiding, gebaseerd op het variatieprincipe, een expliciete uitdrukking verkregen voor de *effectieve één-elektron Hamiltoniaan*:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{k=1}^{N/2} \left[2\hat{J}_k(1) - \hat{K}_k(1) \right] \tag{3.67}$$

waarbij de *Coulomb* operator gedefinieerd is als:

$$\hat{J}_k(1) := \int dv_2 \, \frac{\phi_k(2)^* \phi_k(2)}{r_{12}} \tag{3.68}$$

en de *exchange* operator als:

$$\hat{K}_k(1) := \int dv_2 \, \frac{\phi_k(2)^* \hat{P}_{12} \phi_k(2)}{r_{12}}. \tag{3.69}$$

Samen vormen deze laatste operatoren de effectieve elektronrepulsie en exchange potentiaal:

$$\hat{V}_{\text{eff}}(1) := \sum_{k=1}^{N/2} \left[2\hat{J}_k(1) - \hat{K}_k(1) \right]$$

zodat:

$$\begin{aligned} \hat{f}(1) &= \hat{h}(1) + \hat{V}_{\text{eff}}(1) \\ &= -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha 1}} + \hat{V}_{\text{eff}}(1). \end{aligned} \tag{3.70}$$

Deze Fock operator vertoont overeenkomst met de effectieve één-elektron Hamiltoniaan (3.4) van Hartree, die we intuïtief hadden afgeleid. Het belangrijkste verschil is het voorkomen van de exchange-operator, terwijl de Hartree-operator alleen een effectieve Coulomb repulsie bevat, afkomstig uit een klassiek model. Deze exchange-operator is het gevolg van het antisymmetrizeren van de “trial” functie Φ. Hadden we voor Φ een gewone productfunctie gekozen in plaats van een geantisymmetriseerd product, dan hadden we langs vrijwel dezelfde weg waarop we nu de Hartree-Fock vergelijking hebben afgeleid, een volledig quantummechanische afleiding, gebaseerd op het variatieprincipe, kunnen geven van de Hartree vergelijking. Een voordeel dat het voorkomen van de exchange integralen (3.35) en de exchange operator (3.69) met zich meebrengt, is dat we de restrictie $j \neq i$ (zie vergelijking (3.33) en de daar boven staande tekst) kunnen laten vervallen. Dit heeft tot gevolg dat de effectieve één-elektron operator (3.70) identiek is voor alle elektronen (wat dus weer een gevolg is van de antisymmetrie), in tegenstelling tot de Hartree-operator, zie (3.4) en (3.8). Verder zien we dat de sommatie loopt over het *halve* aantal electronen, wat het gevolg is van onze aanname dat alle ruimteorbitals dubbel bezet zijn (door één elektron met spin α en één met spin β). De bovengrens in de sommatie wordt gecompenseerd in de Coulomb interactie door de factor 2 van de J_k. Deze factor ontbreekt in het exchange deel (geen exchange- wel Coulomb-interactie tussen electronen van ongelijke spin).

De Hartree-Fock MO-LCAO of Roothaan vergelijkingen (3.65) kunnen we nu ook opschrijven in operator vorm:

$$\hat{f}(1)\phi_k(1) = \varepsilon_k \phi_k(1). \tag{3.71}$$

Dit is de *Hartree-Fock vergelijking*, waaraan de "optimale" orbitals ϕ_k moeten voldoen. Indien de basis $\{\chi_\lambda; \lambda = 1, \ldots, M\}$ die we in (3.41) geïntroduceerd hebben, volledig is ($M \to \infty$), dan gaat vergelijking (3.65) over in de exacte Hartree-Fock vergelijking (3.71). Voor een niet-volledig stelsel χ_λ vormt de expansie (3.41) een extra benadering in de "trial" functie Φ, de LCAO benadering. De Roothaan vergelijking (3.65) is dan de hiermee overeenkomende benaderde vorm van de Hartree-Fock vergelijking (3.71). Wanneer we de basis χ_λ uitbreiden tot een zo goed als volledig stelsel spreken we van de *Hartree-Fock limiet*.

Tenslotte nog een opmerking over het oplossen van de Roothaan vergelijking (3.65) of de Hartree-Fock vergelijking (3.71). Beide vergelijkingen zijn pseudo-eigenwaarde vergelijkingen omdat de Fock matrix $\mathbf{F}$ en de Fock operator $\hat{f}(1)$, respectievelijk afhangen van de variatiecoëfficiënten $\mathbf{c}_k$ en de orbitals ϕ_k [zie de definities (3.52) en (3.45), respectievelijk (3.67)–(3.69)]. Omdat deze coëfficiënten $\mathbf{c}_k$, of de orbitals ϕ_k echter weer moeten komen uit het oplossen van het eigenwaarde probleem hebben we dezelfde vicieuze cirkel als bij de Hartree vergelijking (zie paragraaf 3.1). De iteratieve oplossingsmethode die daar reeds werd geschetst zullen we ook hier gebruiken. Men noemt daarom de Hartree-Fock methode ook wel self-consistent field (SCF) methode en de Roothaan methode SCF-LCAO methode. Hoewel we deze term reeds ingevoerd hebben bij de Hartree-methode wordt deze laatste in de praktijk nooit meer gebruikt. De Hartree-Fock (SCF-LCAO) methode, daarentegen, wordt toegepast in vrijwel alle quantummechanische berekeningen aan atomen en moleculen. Of men met het resultaat van deze independent particle benadering tevreden is of nog verdere "elektronencorrelatie" correcties uitvoert, hangt af van de gewenste nauwkeurigheid.

3.5 Praktische uitvoering van HF berekeningen

Hartree-Fock berekeningen kunnen niet op de hand uitgevoerd worden, maar moeten met de computer gedaan worden. Er bestaan een aantal verschillende computerprogramma's, die alle als invoer de positiecoördinaten van de kernen vragen, immers, volgens de in paragraaf 2.1.4 ingevoerde "clamped nuclei" benadering, staan de kernen stil in de ruimte. Gegeven een molecuulstructuur, zijn de positiecoördinaten $\vec{R}_\mathrm{A}, \vec{R}_\mathrm{B}, \ldots$ van de kernen ten opzichte van een willekeurig cartesisch laboratorium assenstelsel voor kleine moleculen in het algemeen gemakkelijk te bepalen. Voor grotere moleculen hebben vele HF programma's de mogelijkheid invoer te geven in termen van bindingsafstanden en hoeken.

De meest recente ontwikkeling is invoer via een grafisch beeldscherm waarop de gebruiker zijn molecuul tekent. Met behulp van een database met standaard hoeken en afstanden, wordt dan de precieze invoerstructuur bepaald. Het nadeel van deze methode is dat alleen standaardstructuren van moleculen beschouwd kunnen worden, terwijl de kracht van quantummechanische berekeningen juist is dat ongebruikelijke structuren bestudeerd kunnen worden. Vaak bieden deze grafische inputmakers echter wel een mogelijkheid om een eigen structuur met de hand in te geven.

Als tweede soort invoer vraagt elk HF programma om een specificatie van de basis $\{\chi_\lambda\}$. Bij de keuze van de basisorbitals is van doorslaggevende betekenis of de twee-elektron integralen, die voorkomen in de Fock matrixelementen [zie vgl. (3.52)], redelijk snel uitgerekend kunnen worden. Het is niet moeilijk om in te zien dat er voor reële basisfuncties ongeveer $M^4/8$ verschillende twee-elektron integralen zijn. Tegenwoordig zijn berekeningen met $M \approx 200$ routinewerk, wat betekent dat er ca. $2 \cdot 10^8$ 6-dimensionale integralen berekend moeten worden.*

Voor 1960 werd er meestal met *Slater type orbitals* (STO's) gewerkt. Deze zijn van de vorm (ongenormeerd),

$$\chi(\vec{r}\,) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{3.72}$$

waarin Y_{lm} een reële sferisch harmonische functie is die afhangt van de poolhoeken van $\vec{r}$, en waar ζ een nog te bepalen variatieparameter is. Deze orbitals geven aanleiding tot zeer moeilijke integralen, maar omdat in het precomputer tijdperk de meeste van deze integralen toch niet uitgerekend werden, gaf dat niet. Voor 1960 waren bijna alle HF berekeningen namelijk van het *semi-empirische* type. In semi-empirische berekeningen worden de meeste integralen verwaarloosd, en enkele van de overblijvende integralen worden berekend. Verder worden groepen van integralen vervangen door empirische (= experimentele) grootheden, zoals atomaire ionisatiepotentialen en elektronaffiniteiten. Bekende semi-empirische methoden, die nog steeds toegepast worden wanneer computerfaciliteiten een bottleneck vormen, zijn de Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO) methode van Pople en medewerkers (*J.A. Pople en D.L. Beveridge, Approximate*

*Merk op dat deze integralen slechts eenmaal berekend behoeven te worden: tijdens een SCF berekening verandert alleen de dichtheidsmatrix $\mathbf{P}$, niet de integralen over de basisfuncties.

Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, 1970), en de Modified Neglect of Overlap (MNDO) methode van Dewar en medewerkers [*M.J.S. Dewar en W. Thiel, J. Am. Soc.* **99**, *4907 (1977)]*.

Vanwege de drastische benaderingen in de integralen zijn semi-empirische HF berekeningen tamelijk onbetrouwbaar, en daarom is in de jaren 1950–1980 veel onderzoek verricht aan het exact integreren van AO's. Met name de zg. *drie-en viercentrum integralen* vormen een groot probleem. In vrijwel alle HF berekeningen worden de basisfuncties op de kernen gecentreerd, d.w.z. een basisorbital $\chi^{\mathrm{A}}(\vec{r}\,)$ op kern A is van de vorm

$$\chi^{\mathrm{A}}(\vec{r}\,) \equiv \chi^{\mathrm{A}}(\vec{r}_1 - \vec{R}_{\mathrm{A}})$$

waarin $\vec{r}_1$ de coördinaat van het elektron is ten opzichte van het laboratoriumstelsel. Een twee-elektron integraal kan dus een integrand hebben die maximaal op vier centra beschreven is. Dit type integralen is zeer moeilijk als we STO's gebruiken, maar wordt relatief eenvoudig te berekenen bij het gebruik van *gaussian type orbitals* (GTO's).

Een zogenaamde primitieve GTO heeft als radiële deel een gauss functie $\exp(-\alpha r^2)$. Er zijn twee soorten hoekafhankelijkheden in omloop: de *sferische GTO's* worden vermenigvuldigd met reële sferisch harmonische functies $Y_{lm}(\theta,\phi)$, en de *cartesische GTO's* met homogene polynomen in x, y en z. Dat wil zeggen, een ongenormeerde primitieve cartesische GTO is van de vorm

$$\eta(\vec{r};\alpha_i) = x^l y^m z^n e^{-\alpha_i r^2}. \tag{3.73}$$

Als $l = m = n = 0$ hebben we een s-orbital, als $l + m + n = 1$ een p-orbital, als $l + m + n = 2$ een d-orbital, etc. Merk op dat er zes cartesische d-orbitals zijn (x^2, xy, y^2, xz, yz en z^2), terwijl er slechts vijf sferische zijn. Dit komt omdat de bolsymmetrische functie $r^2\exp(-\alpha_i r^2)$ "verstopt" zit in de cartesische d-orbitals.

De reden dat gauss functies eenvoudig te integreren zijn, is het feit dat het product van de radiële delen van twee GTO's op verschillende centra te schrijven is als een enkele GTO op een centrum gelegen tussen beide centra in.

Hoewel nu bijna alle programma's die de integralen exact berekenen (de zg. *ab initio* programma's) op GTO's gebaseerd zijn, hebben deze orbitals toch ernstige gebreken. In de eerste plaats vallen ze te snel af voor grote r, en in de tweede plaats hebben ze het verkeerde gedrag op de kern. (Ze hebben geen 'cusp', d.w.z. dat $[\frac{d}{dr}e^{(-\alpha r^2)}]_0 = 0$, terwijl bewezen kan worden dat orbitals een 'cusp' op de kern moeten hebben). Om deze gebreken op te heffen moet men veel GTO's in de basis meenemen, met het bezwaar dat daardoor de dimensie M groot wordt. Het blijkt in de praktijk dat het computerbeslag van een SCF berekening ongeveer groeit met $M^{3.5}$, dus het is voordelig M zo klein mogelijk te houden.

Om deze reden werkt men gewoonlijk met *contracted sets* van GTO's. Een contracted set χ is de volgende lineaire combinatie van primitieve orbitals, alle met hetzelfde impulsmoment quantumgetal en alle gecentreerd op één centrum

$$\chi(\vec{r}\,) = \sum_{i=1}^{L} d_i \eta(\vec{r}; \alpha_i). \tag{3.74}$$

In de SCF berekening, volgend op de berekening van integralen over contracted sets, beschouwt men een contracted set als één basisfunctie.

Om de contractiecoëfficiënten d_i en de orbitalexponenten α_i te verkrijgen bestaan verschillende methoden. Men kan bijvoorbeeld het vrije atoom bekijken in een *minimale* basis van STO's. Voor het H-atoom bestaat een minimale basis uit één s-orbital. Voor de atomen in de eerst korte periode van het periodiek systeem bestaan minimale basis sets uit twee s-orbitals en één drietal p-orbitals. In de tweede korte periode hebben we in een minimale basis drie s-orbitals en twee drietallen van p-orbitals, enz. Door een aantal HF berekeningen te doen kan men numeriek de atomaire energie minimaliseren als een functie van de STO exponenten $\zeta_{1\mathrm{s}}, \zeta_{2\mathrm{s}}, \zeta_{2\mathrm{p_x}}, \ldots$. Dit geeft een "energie-geoptimaliseerde single-zeta STO basis". De zo verkregen zetawaarden zijn getabelleerd, zie bijv. *E. Clementi en C. Roetti, Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions, Atomic and Nuclear Data Tables* **14** *(1974)*. Als voorbeeld: de zetawaarden van koolstof zijn

$$\zeta_{1\mathrm{s}} = 5.67263 \qquad \zeta_{2\mathrm{s}} = 1.60833 \qquad \zeta_{2\mathrm{p}} = 1.56788.$$

Vervolgens fitten wij L GTO's aan ieder van deze STO's; dit levert de d_i en α_i. Als $L = 3$ spreken wij van een STO-3G basis, als $L = 4$ van een STO-4G basis, enz. Het fitten van GTO's aan STO's is vrij eenvoudig, omdat er een schaalrelatie bestaat. Via de eens en voor al berekende tabellen van Stewart, *loc. cit.* in paragraaf 2.1.1, kan men de contractiecoëfficiënten en exponenten bepalen.

De STO-LG basis werd voor het eerst voorgesteld door *W.J. Hehre, R.F. Stewart en J.A. Pople, J. Chem. Phys.* **51**, *2657, (1969)*. Speciaal de goedkope (in termen van computertijd) STO-3G basis wordt veel toegepast in berekeningen aan grote organische moleculen. Berekeningen van dimensie $M \approx 1500$ zijn tegenwoordig niet ongebruikelijk.

Omdat de resultaten in de minimale STO-3G basis niet zeer betrouwbaar zijn gebruikt men vaak grotere bases. Een uitbreiding die chemisch gezien voor de hand ligt, is een verdubbeling van het aantal valentie orbitals: dit geeft de *split valence* basis. Uitgaande van bijvoorbeeld een STO-4G basis, vinden wij dan een 4-31G basis. Met deze notatie wordt bedoeld dat de 1s-orbital door een contracted set met $L = 4$ voorgesteld wordt, en de 2s- en 2p-valentieorbitals door twee contracted sets: een van lengte drie en een van lengte een. Een alternatieve notatie is: (8s,4p/3s,2p), waarmee aangegeven wordt dat 8 primitieve s-functies gecontraheerd zijn tot 3 gecontraheerde en

4 primitieve p-functies tot 2. Ook treft men vaak ronde haken voor primitieve basissets en vierkante voor gecontraheeerde, dus (8s,4p) → [3s,2p] is een andere aanduiding van dezelfde basis. De 4-31G basis is beschreven in *R. Ditchfield, W.J. Hehre en J.A. Pople, J. Chem. Phys.* **54**, *724 (1971).* Deze auteurs hebben niet de weg via STO's bewandeld, maar hebben de contractiecoëfficiënten en orbital exponenten bepaald door de atomaire energie te minimaliseren in een basis van primitieve GTO's. Uiteraard kan men óók de inner shell orbitals verdubbelen, men spreekt dan van een *double zeta* basis.

Omdat de inner shell elektronen veel (negatieve) energie hebben, kan een verbetering in de beschrijving van hun orbitals soms een behoorlijke energieverlaging geven. Vaak neemt men daarom 6 s-orbitals om de 1s van Li tot en met Ne te beschrijven. Te zamen met een split valence basis verkrijgen we dan een 6-31G basis. Als men elke orbital die in de grondtoestand van het vrije atoom (partieel) bezet is beschrijft met drie contracted sets, hebben we een triple zeta (TZ) basis. Dit soort bases wordt gebruikt in berekeningen van goede kwaliteit, en meestal voegt men dan nog *polarisatie functies* toe: de TZP basis. Soms duidt men de aanwezigheid van een polarisatiefunctie aan met een *, bijv. 6-31G* is een 6-31G basis met één stel d-orbitals.

Een polarisatiefunctie is een AO met een impulsmoment quantumgetal dat hoger is dan dat van de orbitals die bezet zijn in de grondtoestand van het vrije atoom. Voor de atomen in de eerste korte periode zijn dat d-, f,- etc. orbitals, en voor het H-atoom is dat p, d, enz. In een HF berekening aan een vrij atoom nemen om symmetrieredenen de polarisatiefuncties niet deel aan de bezette orbitals. Als we het atoom echter in een homogeen elektrisch veld plaatsen ontstaat er menging van s- en p-orbitals, p- en d-orbitals, enz. We hebben dit gezien in paragraaf 2.2.4 voor het aangeslagen H-atoom. Onder invloed van het elektrische veld polariseert het atoom, d.w.z. het krijgt een dipoolmoment. Omdat in een molecuul zeer sterke (niet-homogene) elektrische velden bestaan door de aanwezigheid van de kernen, hebben betrouwbare HF berekeningen polarisatiefuncties in hun basis nodig.

Het is duidelijk dat men door kan blijven gaan met de basis te verbeteren en exponenten te optimaliseren, en het bepalen van een goede basis is dan ook meer een kwestie van technologie dan van wetenschap. Er bestaan talloze tabellenboeken met basissets, de commerciële HF programma's (zoals Gaussian-98) hebben meestal veel verschillende basissets ingebouwd en tenslotte zijn er WWW sites, zoals bijv.

http://wserv1.dl.ac.uk:800/emsl_pnl/basisform.html,

waar men basissets in alle soorten en maten kan vinden.

Als men tenslotte de expansiefout effectief tot nul gereduceerd heeft, heeft men de HF vergelijking exact opgelost; men heeft dan de Hartree-Fock limiet. Historisch gezien is dit een wankel begrip, veel berekeningen die gepresenteerd werden als Hartree-Fock limiet, bleken later nog te verbeteren binnen het independent particle model. (Denk er aan dat ook *exacte* HF berekeningen nog een grove benadering inhouden). In Tabel II staan wat energieën van etheen in de verschillende hier besproken basis sets.

Tabel 3.1: *SCF energie (a.u.) van etheen in verschillende basissets.**

Basisset	Dimensie M	Energie
STO-3G	14	-77.069 401
STO-4G	14	-77.624 194
STO-6G	14	-77.824 357
3-21G	26	-77.598 679
4-31G	26	-77.919 840
6-31G	26	-78.002 631
TZP	64	-78.059 474

*A. Hinchliffe, *Computational Quantum Chemistry*, Wiley, (1988)

Samenvattend verloopt een ab initio Hartree-Fock berekening als volgt:

1. Na invoer van kerncoördinaten en basisset specificatie, worden alle een- en twee-elektron integralen over contracted sets van primitieve GTO's berekend en weggeschreven op schijf. Dit is een CPU intensieve stap.

2. De eerste orbitalcoëfficiënten matrix $\mathbf{C}^{(0)}$ wordt bepaald, bijvoorbeeld door diagonalisatie van de een-elektron H-matrix, of door inlezen, en de dichtheidsmatrix $\mathbf{P}$ (vgl. (3.62)) wordt berekend. Dit is het opstarten van de iteratieve SCF procedure.

   De volgende stappen worden herhaald tot convergentie bereikt is:

3. De een- en twee-elektron integralen worden ingelezen en de Fock matrix [vgl. (3.52)] wordt geconstrueerd.

4. Het gegeneraliseerde eigenwaarde probleem (3.64) wordt opgelost, en dit levert de orbitalmatrix $\mathbf{C}^{(l)},\ l = 0, 1, 2, \ldots$, samen met de bij iedere kolom van deze matrix behorende orbitalenergie ϵ_i.

Als tenslotte na k stappen

$$|c_{\lambda i}^{(k)} - c_{\lambda i}^{(k+1)}| < \Delta \quad \text{voor alle } \lambda \text{ en } i,$$

waarin Δ een van te voren gespecificeerde drempel is (bijvoorbeeld $1 \cdot 10^{-4}$), dan hebben wij de SCF orbitals ϕ_i in de LCAO benadering gevonden. Vermenigvuldigd met de spinfuncties kunnen wij deze terugsubstitueren in de

Slater determinant vgl. (3.26), en hebben zo een independent particle benadering gevonden voor de totale N-elektron golffunctie Φ. Met behulp van Φ kunnen wij tenslotte alle denkbare eerste orde eigenschappen van het molecuul (verwachtingswaarden) berekenen.

Vraag

50. Welke dimensie heeft de Roothaan vergelijking van fluoretheen (C_2H_3F) in een cartesische 6-31G* basis?

Hoofdstuk 4

INTERMOLECULAIRE KRACHTEN

Voordat er een quantumtheoretische verklaring van de chemische binding bestond, onderscheidde men op empirische gronden verschillende typen binding tussen atomen en moleculen:

1. De *covalente* binding, bijv. tussen de twee H-atomen in het waterstofmolecuul of tussen koolstof atomen in kristallen als diamant.

2. De *ionaire* binding, bijv. in het NaCl molecuul en kristal.

3. De *metaalbinding*, in bijv. het Na-kristal.

4. De *Van der Waals binding*, in bijv. (edel)gassen en tussen de moleculen van het waterstofgas.

In dit hoofdstuk zullen we ons met het laatste type binding bezighouden.

De wisselwerking tussen moleculen in de gasfase verklaart de afwijking van de ideale gaswet $PV = RT$ voor echte, niet-ideale, gassen, reeds in de negentiende eeuw door J.D. van der Waals beschreven met zijn beroemde toestandsvergelijking

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT.$$

De term b is het gevolg van het feit dat Van der Waals moleculen beschouwde als harde bollen van eindige afmeting. Dit is het meest eenvoudige model voor de Born repulsie.

Voor de verklaring van de term a/V^2 veronderstelde Van der Waals een aantrekking tussen de moleculen, die de effectieve druk P kleiner maakt. Deze aantrekking, die ook bij edelgasatomen gevonden wordt, kan klassiek niet verklaard worden.

Op grond van het inzicht verkregen door de quantummechanica, onderscheidt men tegenwoordig de volgende soorten wisselwerkingen tussen atomen en moleculen.

1. De *exchange wisselwerking*. Een voorbeeld is de covalente binding in het waterstofmolecuul. Met de valence bond methode kan men deze verklaren, mits men een antisymmetrische golffunktie gebruikt; de niet-onderscheidbaarheid van elektronen en het Pauli postulaat spelen hierbij dus een grote rol. Quantummechanica is essentieel voor een verklaring van deze binding.

   De exchange wisselwerking kan ook afstotend zijn, zoals de interactie tussen twee H-atomen gekoppeld tot een spin-triplet, of de korte-dracht interactie tussen twee helium atomen in hun singlet grondtoestand. Zie Fig. 4.1. In dit geval spreekt men van Born (of exchange) repulsie. De exchange wisselwerking is in het algemeen exponentieel afhankelijk van de afstand tussen de deeltjes.

2. De *elektrostatische wisselwerking*. Deze is gebaseerd op de Coulomb-interactie tussen geladen deeltjes en kan zowel aantrekkend als afstotend zijn. De afstandsafhankelijkheid van de potentiaal verschilt hier naar de aard van de deeltjes die op elkaar inwerken:

lading-lading (ionair)	$\sim R^{-1}$
lading-dipool	$\sim R^{-2}$
dipool-dipool	$\sim R^{-3}$

   Deze interactie kan met klassieke elektrostatische theorie begrepen worden. Om de grootte en richting van het dipoolmoment te verklaren moet men quantumtheorie gebruiken.

3. *Polarisatie (inductie) wisselwerking*. Deze treedt op als een van beide systemen een lading (monopool) of een ander permanent elektrisch multipoolmoment heeft. Dit systeem polariseert het andere. Bijvoorbeeld een molecuul met een permanente dipool kan een dipool induceren in een molecuul zonder dipool. Deze dipool-geïnduceerde dipool potentiaal is evenredig met R^{-6}. Deze interactie kan gedeeltelijk klassiek begrepen worden; de kwantitatieve berekening van een polariseerbaarheid vereist echter quantummechanica.

4. *London-Van der Waals-attractie.* Dit is een aantrekking die altijd optreedt, ook tussen geheel neutrale atomen of moleculen, zoals edelgasatomen of benzeen moleculen. Deze wisselwerking is niet in klassieke termen te begrijpen, de quantummechanische verklaring is vooral te danken aan F. London. Omdat zijn verklaring van dit effect veel gelijkenis vertoont met een model voor de de dispersie van licht (dat is de afhankelijkheid van de brekingsindex van de golflengte), heeft London deze attractie *dispersie interactie* genoemd. De potentiaal wordt beschreven als een machtreeks in R^{-1}, met als eerste term R^{-6}.

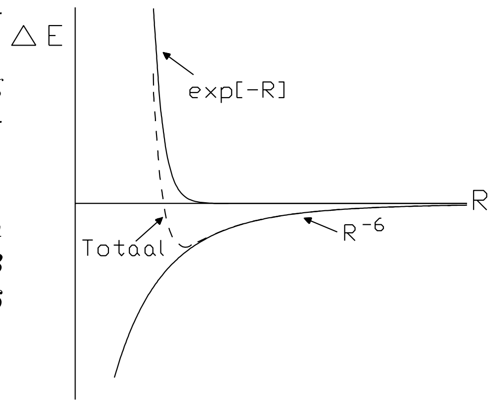


Fig. 4.1: *De Van der Waals interactie tussen twee He-atomen. De exchange (Born) wisselwerking neemt exponentieel af als een functie van de interatomaire afstand. De dispersie neemt af met R^{-6}. De totale potentiaal vertoont een Van der Waals minimum van ca. 3 10^{-5} a.u. bij een afstand van 5.6 bohr.*

Behalve deze 4 typen vindt men nog wisselwerkingen van andere aard, zoals magnetische of relativistische, maar voor het algemene gedrag van atomen en moleculen in gassen, vloeistoffen of vaste stoffen spelen deze een minder belangrijke rol.

We zullen in dit hoofdstuk de exchange wisselwerking verder buiten beschouwing laten. Eerst zullen we klassieke definities geven van multipoolmomenten en polariseerbaarheden met behulp van Taylorreeksen. Zowel een polariseerbaarheid als een multipoolmoment is een tensor. Omdat het begrip tensor een belangrijke rol speelt in vele takken van de chemie (o.a. in de vaste stof chemie en de theorie van de magnetische resonantie), zullen we dit begrip met enige zorg invoeren. Daarna zullen we de quantummechanische theorie van een molecuul in een extern elektrisch veld behandelen en in de laatste paragraaf zal de wisselwerking tussen twee moleculen aan bod komen.

4.1 Vereiste wiskundige begrippen

Een dipoolmoment is een element van de volgende rij van elektrostatische momenten: *lading, dipool, kwadrupool, octupool, hexadecupool. . . .* Terwijl een dipool een vector (eerste-rangstensor) is, is een lading een scalar (nulderangstensor), een kwadrupool een tweede-rangstensor en een octupool een derde-rangstensor, etc.

Een tensor is verbonden met een vectorruimte; ten opzichte van elke vectorruimte (inclusief de Hilbertruimte) kan men tensoren definiëren. Wij zullen echter alleen tensoren bespreken die verbonden zijn met de 3-dimensionale euclidische ruimte waarin wij leven. Deze staan bekend als *cartesische tensoren.* Zoals bekend uit de middelbare-school meetkunde wordt een vector in de 3-dimensionale euclidische ruimte bepaald door twee punten O en P: de vector is een pijl van O naar P. In Sec. 1.1.1 hebben we een een algemene definitie van een vectorruimte gegeven. Het is eenvoudig te laten zien dat de verzameling van alle pijlen vanuit een vast punt O een vectorruimte vormen, d.w.z. aan de algemene definitie van vectorruimte voldoen. De representatie van een vector door coördinaten vraagt — zoals we gezien hebben — de keuze van een basis. Hoewel vectoren vaak gelijkgesteld worden aan hun coördinaatrepresentatie, zullen we, omdat dit verwarring kan geven, in dit hoofdstuk dit algemene gebruik niet volgen. We zullen vetgedrukte letters gebruiken voor de coördinaatvectoren, evenals voor matrices. Een kolomvector is tenslotte ook een matrix. Een grootheid met een pijl erboven is een echte vector (pijl) en is onafhankelijk van de basis. Dus we zullen verschil maken tussen $\vec{r}$ en zijn coördinaten

$$\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix},$$

welke de componenten van $\vec{r}$ langs resp. de x-, y- en z-as zijn.

Een handige notatie in de tensorrekening is Einstein's sommatieconventie: als in een formule een index twee keer voorkomt wordt over deze index gesommeerd *zonder dat het sommatiesymbool expliciet gegeven wordt.*

VOORBEELDEN

(i) Inwendig product van $\vec{a}$ en $\vec{b}$:

$$a_\alpha b_\alpha \equiv \sum_\alpha a_\alpha b_\alpha \equiv a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z.$$

(ii) Spoor van het product van twee matrices:

$$A_{ij} B_{ji} \equiv \mathrm{Sp}[\mathbf{AB}] \equiv \sum_i (\mathbf{AB})_{ii} \equiv \sum_{i,j} A_{ij} B_{ji}.$$

(iii) Ontbinding van de eenheidsoperator in de 3-dimensionale ruimte (sommatie over $\alpha = x, y, z$):

$$\vec{r} = \vec{e}_\alpha \ (\vec{e}_\alpha \cdot \vec{r}) \equiv \vec{e}_x \ (\vec{e}_x \cdot \vec{r}) + \vec{e}_y \ (\vec{e}_y \cdot \vec{r}) + \vec{e}_z \ (\vec{e}_z \cdot \vec{r}) \equiv \vec{e}_x \ r_x + \vec{e}_y \ r_y + \vec{e}_z \ r_z.$$

Merk op dat dit het 3-dimensionale equivalent is van de Hilbertruimte ontbinding $\mid \psi \rangle = \sum_i \mid \chi_i \rangle \langle \chi_i \mid \psi \rangle$.

(iv) Effect van de Kronecker delta: (vaste α, sommatie over $\beta = x, y, z$):

$$r_\alpha = \delta_{\alpha\beta} r_\beta$$

(v) Orthonormaliteit van de kolommen β' en γ' van een rotatiematrix $\mathbf{R}$:

$$R_{\alpha\beta'} R_{\alpha\gamma'} = \delta_{\beta'\gamma'}.$$

Dus

$$r_\alpha = R_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'} \Longrightarrow r_{\alpha'} = r_\alpha R_{\alpha\alpha'} \tag{4.1}$$

Vraag

51. Schrijf de linkervergelijking van (4.1) als een matrix maal een kolomvector en de rechtervergelijking als een rijvector maal een matrix.

Vraag

52. Laat zien dat voor de partiële afgeleide van een kwadratische functie geldt

$$\frac{\partial}{\partial r_\alpha} F_{\beta\gamma} r_\beta r_\gamma = 2F_{\alpha\beta} r_\beta,$$

waar **F** een symmetrische matrix is.

Tensoren verschijnen vaak in Taylorreeksen van functies van meerdere variabelen en daarom zullen we daarmee beginnen.

4.1.1 Taylorreeks van een functie van meerdere variabelen

Om de Taylorreeks van een functie van meerdere variabelen in te voeren, bekijken we eerst even een functie $f(x)$ van één variabele welke overal oneindig vaak differentieerbaar is. Zoals bekend kan men $f(x+\xi)$ expanderen volgens Taylor-MacLaurin,

$$\begin{aligned} f(x+\xi) &= f(x) + \frac{\xi}{1!}\left(\frac{df}{dx}\right) + \frac{\xi^2}{2!}\left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right) + \cdots \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \xi^k \left(\frac{d^k f}{dx^k}\right). \end{aligned} \tag{4.2}$$

Alle differentiaties zijn in het punt x $(\xi = 0)$. Men kan van een willekeurige operator $\hat{A}$ de e-macht definiëren door de Taylorreeks van de exponentiële functie

$$e^{\hat{A}} \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{A}^k. \tag{4.3}$$

Gebruikmakend van het feit dat ξ en $\frac{d}{dx}$ commuteren, zodat

$$\frac{\xi^2}{2!}\left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right) = \frac{1}{2!} \xi \frac{d}{dx} \xi \frac{d}{dx} f = \frac{1}{2!}\left(\xi \frac{d}{dx}\right)^2 f$$

(en de analoge vergelijkingen voor hogere machten), kunnen we de Taylorreeks van een functie als volgt schrijven

$$f(x+\xi) = e^{\xi \frac{d}{dx}} f(x), \tag{4.4}$$

en hebben zo een compacte schrijfwijze voor de Taylorexpansie van de functie f in de omgeving van x.

Deze formule kan gegeneraliseerd worden tot een functie van n variabelen. Schrijf daartoe $\boldsymbol{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ en $\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)$, dan

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{\xi}) &= e^{\xi_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}} f(\boldsymbol{x}) \\ &= f(\boldsymbol{x}) + \xi_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} f(\boldsymbol{x}) + \frac{1}{2!}\xi_\alpha \xi_\beta \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\beta} f(\boldsymbol{x}) + \cdots \end{aligned} \tag{4.5}$$

waar sommatieconventie gebruikt is (som over α en β).

Voordat we deze reeks in tensornotatie kunnen schrijven, moeten we eerst het begrip *tensor* ingevoerd hebben.

4.1.2 Cartesische tensoren

We recapituleren hoe de meetkundige/fysische grootheid $\vec{r}$ (een pijl) wiskundig beschreven wordt:

(i) Kies een assenstelsel; d.w.z. kies drie loodrechte assen x, y en z met eenheidsvectoren $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ en hun snijpunt in O: de oorsprong van het assenstelsel. Dit is een basis voor de euclidische ruimte.

(ii) Bepaal de inwendige producten $r_\alpha \equiv \vec{e}_\alpha \cdot \vec{r}$, voor $\alpha = x, y$ en z. Dit zijn de coördinaten van $\vec{r}$ met betrekking tot het gekozen assenstelsel. (Vergelijk dit met de Fourier coëfficiënten ingevoerd in Sec. 1.1.3).

Als we nu een ander assenstelsel (met dezelfde oorsprong, assen x', y' en z' en eenheidsvectoren $\vec{e}_{\alpha'}$ langs deze assen) kiezen, dan verandert de meetkundige/fysische grootheid $\vec{r}$ hierdoor uiteraard niet. Bijvoorbeeld het dipoolmoment van H_2O bestaat (het is een vector), onafhankelijk van het feit of we een basis kiezen op het watermolecuul of niet. Pas als we het dipoolmoment willen beschrijven met componenten moeten we een basis kiezen. Als we nu een andere basis kiezen zal een drietal *andere* scalars: $r_{\alpha'}$ de pijl $\vec{r}$ representeren met betrekking tot dit nieuwe assenstelsel.

Omdat zowel het drietal $\{\vec{e}_{\alpha'}\}$ als het drietal $\{\vec{e}_\alpha\}$ een orthonormale basis vormt voor de 3-dimensionale ruimte, moet gelden:

$$\vec{e}_{\alpha'} = \vec{e}_\alpha \, R_{\alpha\alpha'}, \qquad \alpha' = x', y', z', \tag{4.6}$$

met de matrix van richtingscosinussen

$$R_{\alpha\alpha'} = \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}_{\alpha'}, \tag{4.7}$$

en waar het symbool $\mathbf{R}$ er ons aan herinnert dat dit een rotatiematrix is, dat wil zeggen $\mathbf{R}^T = \mathbf{R}^{-1}$. We kunnen $\vec{r}$ in beide assenstelsels uitdrukken,

$$\vec{r} = \vec{e}_{\alpha'} r_{\alpha'} = \vec{e}_\alpha r_\alpha. \tag{4.8}$$

Uit vgl. (4.6) krijgen we

$$\vec{e}_{\alpha'} r_{\alpha'} = \vec{e}_\alpha R_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'}, \tag{4.9}$$

en vergelijking van de coëfficiënten van $\vec{e}_\alpha$ in (4.8) en (4.9) geeft

$$r_\alpha = R_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'}, \quad \text{en in matrixnotatie:} \quad \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} r_{x'} \\ r_{y'} \\ r_{z'} \end{pmatrix}. \tag{4.10}$$

Vraag
53. Leid af hoe een coördinaatvector $\boldsymbol{r}$ transformeert als we de x– en y–as roteren rond de z–as over een positieve hoek ϑ.

Vergelijking (4.10) is nodig en voldoende opdat een drietal getallen een grootheid representeert die onafhankelijk is van de basis, d.w.z. dat vgl. (4.8) geldt. Dit leidt tot de volgende definitie van een vector, die we als uitgangspunt zullen nemen om tot de definitie van een tensor te komen.

Een vector $\vec{r}$ is een meetkundige of fysische grootheid die met betrekking tot een zeker assenstelsel gerepresenteerd wordt door een drietal getallen, de coördinaten van $\vec{r}$. Bij de overgang op een ander assenstelsel, volgens vgl. (4.6), zijn de oude en de nieuwe coördinaten verbonden volgens vgl. (4.10).

Deze definitie wordt als volgt veralgemeend:

Een cartesische tensor van de tweede rang $\overleftrightarrow{T}$ is een meetkundige of fysische grootheid die met betrekking tot een zeker assenstelsel gerepresenteerd wordt door een negental getallen: $T_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = x, y, z)$, de coördinaten van de tensor $\overleftrightarrow{T}$. Bij de overgang op een ander assenstelsel, volgens vgl. (4.6), zijn de oude en de nieuwe coördinaten verbonden volgens

$$T_{\alpha\beta} = R_{\alpha\alpha'}\, R_{\beta\beta'}\, T_{\alpha'\beta'}. \tag{4.11}$$

In matrix notatie:

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}\,\mathbf{T}'\,\mathbf{R}^T. \tag{4.12}$$

Deze definitie heeft tot gevolg dat een cartesische tensor $\overleftrightarrow{T}$ een fysische of meetkundige grootheid is die onafhankelijk is van een assenstelsel; alleen zijn wiskundige beschrijving door middel van een 3×3 matrix $\mathbf{T}$ is basisafhankelijk. Dus, een 3×3 matrix $\mathbf{T}$ representeert dan en slechts dan een tensor als aan de volgende twee voorwaarden wordt voldaan: (i) De matrixelementen van $\mathbf{T}$ zijn via een of andere formule verbonden met een assenstelsel. (ii) Als deze formule toegepast wordt op de assenstelsels x, y, z en x', y', z', dan worden twee verschillende matrices verkregen, $\mathbf{T}$ en $\mathbf{T}'$ die aan elkaar gerelateerd zijn volgens vgl. (4.12).

Vraag
54. Bekijk vgl. (4.10) voor een eerste-rangstensor (= vector) en (4.11) voor een tweede-rangstensor. Hoe denk je dat een derde-rangstensor gedefinieerd wordt? Kan een derde-rangstensor door een matrix gerepresenteerd worden?

Een bekende tweede-rangstensor tensor is de zg. metrische tensor $\overleftrightarrow{g}$. Deze heeft als elementen

$$g_{\alpha\beta} = \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}_\beta$$

Vegelijking (4.6) geeft

$$\begin{aligned} g_{\alpha'\beta'} &= \vec{e}_{\alpha'} \cdot \vec{e}_{\beta'} \\ &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}_\beta R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} \\ &= g_{\alpha\beta} R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'}. \end{aligned}$$

Oftewel $\boldsymbol{g'} = \mathbf{R}^T\ \boldsymbol{g}\ \mathbf{R}$ en dus $\boldsymbol{g} = \mathbf{R}\ \boldsymbol{g'}\ \mathbf{R}^T$, waaruit volgt [volgens vgl. (4.12)] dat $\boldsymbol{g}$ een tweede-rangstensor representeert. In het huidige geval van een orthonormale basis zijn zowel $\boldsymbol{g}$ als $\boldsymbol{g'}$ de eenheidsmatrix. Soms, o.a. in de kristallografie, wordt met niet-orthonormale stelsels gewerkt, de metrische tensor wordt dan niet door de eenheidsmatrix gerepresenteerd.

Het is duidelijk dat als een tensor* gerepresenteerd wordt door (een getal maal) de eenheidsmatrix t.o.v. één orthonormaal assenstelsel, dit zo is t.o.v. *elk* orthonormaal stelsel. Een dergelijke tensor heet *isotroop.* Isotropie van een tensor is dus een intrinsieke (basisonafhankelijke) eigenschap. Meestal is isotropie het gevolg van hoge symmetrie van molecuul of kristal.

Een nulde-rangstensor, ook wel scalar genoemd, is invariant onder assentransformatie. Een bekend voorbeeld van een scalar is het inwendig product van twee vectoren $\vec{r}$ en $\vec{s}$. Dit inwendig product is

$$r_\alpha s_\alpha = R_{\alpha\alpha'} R_{\alpha\beta'} r_{\alpha'} s_{\beta'}.$$

Gebruik $\mathbf{R}^T = \mathbf{R}^{-1}$,

$$R_{\alpha\alpha'} R_{\alpha\beta'} = \delta_{\alpha'\beta'}$$

en $\delta_{\alpha'\beta'} s_{\beta'} = s_{\alpha'}$. Nu volgt de invariantie onmiddellijk, d.w.z. we vinden $r_{\alpha'} s_{\alpha'} = r_\alpha s_\alpha$. Dit betekent dat het inwendig product uitgerekend mag worden met behulp van componenten van $\vec{r}$ en $\vec{s}$ langs de x-, y- en z-as, of langs de x'-, y'- en z'- as. Omdat deze assen willekeurig zijn, geeft het inwendig product uitgerekend met betrekking tot ieder orthonormaal assenstelsel altijd dezelfde waarde. In feite zijn we op dit feit vooruitgelopen door te spreken van 'het' inwendige product $\vec{a} \cdot \vec{b}$.

Tweede-rangstensoren komen veel voor in de chemie en fysica. Vooral de twee types die we nu zullen bespreken zijn van belang.

---

*Van nu af aan zullen we in het algemeen het voorvoegsel 'tweede-rangs' laten vallen en meestal kortweg over 'tensor' spreken als we een tweede-rangstensor bedoelen.

Beschouw twee vectoren $\vec{r}$ en $\vec{s}$ met coördinaatrepresentaties

$$\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} \text{ en } \boldsymbol{s} = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}.$$

Beide stellen coördinaten zijn m.b.t. hetzelfde assenstelsel gedefinieerd. Tussen deze twee vectoren definiëren we een *dyadisch product* $\vec{r} \otimes \vec{s}$. Dit is de tensor gerepresenteerd m.b.t. hetzelfde assenstelsel door de matrix

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} r_1 s_1 & r_1 s_2 & r_1 s_3 \\ r_2 s_1 & r_2 s_2 & r_2 s_3 \\ r_3 s_1 & r_3 s_2 & r_3 s_3 \end{pmatrix}. \tag{4.13}$$

Omdat bij overgang op een ander assenstelsel zowel de coördinaten van $\vec{r}$ als $\vec{s}$ transformeren volgens vgl. (4.10), geldt dat

$$T_{\alpha\beta} = r_\alpha s_\beta = R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} r_{\alpha'} s_{\beta'} = R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} T_{\alpha'\beta'}, \tag{4.14}$$

en dus is $\mathbf{T}$ de coördinaatmatrix van een tensor.

De negen dyadische producten $\vec{e}_\alpha \otimes \vec{e}_\beta$ met $\alpha, \beta = x, y, z$ vormen een basis voor een lineaire ruimte: de tensor productruimte van de 3D euclidische ruimte met zichzelf. Een tensor ligt in deze ruimte, d.w.z.

$$\overleftrightarrow{T} = \vec{e}_\alpha \otimes \vec{e}_\beta T_{\alpha\beta}. \tag{4.15}$$

Rotatie van het assenstelsel laat $\overleftrightarrow{T}$ invariant. Immers, gebruik vgl. (4.6) en de tensordefinitie (4.11), dan

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T} &= \vec{e}_{\alpha'} \otimes \vec{e}_{\beta'} T_{\alpha'\beta'} = \vec{e}_\alpha R_{\alpha\alpha'} \otimes \vec{e}_\beta R_{\beta\beta'} T_{\alpha'\beta'} = \vec{e}_\alpha \otimes \vec{e}_\beta R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} T_{\alpha'\beta'} \\ &= \vec{e}_\alpha \otimes \vec{e}_\beta \, T_{\alpha\beta}. \end{aligned} \tag{4.16}$$

Hier zien we duidelijk geïllustreerd dat de matrices $T_{\alpha'\beta'}$ en $T_{\alpha\beta}$ beide dezelfde tensor $\overleftrightarrow{T}$ representeren, maar ten opzichte van verschillende bases.

Om het tweede type tensor in te voeren beschouwen wij een functie $V(\boldsymbol{r}) \equiv V(r_x, r_y, r_z)$. Hierin staan r_x, r_y, r_z voor de coördinaten (langs de x-, y- en z-as) van een punt $\vec{r}$ in de ruimte. Vgl. (4.10) stelt dat r_α een (lineaire) functie is van $r_{x'}$, $r_{y'}$ en $r_{z'}$, dus we schrijven

$$r_\alpha = r_\alpha(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'}), \quad (\alpha = x, y, z) \quad \text{oftewel} \quad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}), \tag{4.17}$$

waarbij geldt

$$\frac{\partial r_\alpha}{\partial r_{\alpha'}} = R_{\alpha\alpha'}. \tag{4.18}$$

Bekijk nu het drietal afgeleiden van de functie $V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))$ en gebruik de kettingregel

$$\frac{\partial V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_{\alpha'}} = \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial r_\alpha} \frac{\partial r_\alpha}{\partial r_{\alpha'}} = \frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial r_\alpha} R_{\alpha\alpha'}. \tag{4.19}$$

Met de definitie $F_\alpha(\boldsymbol{r}) = -\partial V/\partial r_\alpha$ wordt dit geschreven als,

$$F_{\alpha'}(\boldsymbol{r}) = F_\alpha(\boldsymbol{r}) R_{\alpha\alpha'}. \tag{4.20}$$

Breng de rotatiematrix naar de andere kant, net als in vgl. (4.1), dan

$$F_\alpha(\boldsymbol{r}) = R_{\alpha\alpha'} F_{\alpha'}(\boldsymbol{r}).$$

Dit is de definitievergelijking (4.10) voor een vector. Omdat de componenten F_α van $\vec{F}$ van de plaats afhangen wordt dit een *vectorveld* genoemd, d.w.z. op ieder punt $\vec{r}$ van de ruimte is een vector $\vec{F}$ gedefinieerd. Wellicht ten overvloede herinneren we er aan dat

$$\vec{F}(\boldsymbol{r}) = \vec{e}_\alpha\, F_\alpha(\boldsymbol{r}) = \vec{e}_x\, F_x(\boldsymbol{r}) + \vec{e}_y\, F_y(\boldsymbol{r}) + \vec{e}_z\, F_z(\boldsymbol{r}).$$

In de klassieke elektrostatica komt men vaak $V(\boldsymbol{r})$ als elektrisch potentiaalveld (een scalair veld) tegen. Dan is $\vec{F}(\boldsymbol{r}) = -\nabla V(\boldsymbol{r})$ het bijbehorende electrische veld (een vector veld). Merk op dat ∇ een vectoroperator is met $\nabla_\alpha \equiv \partial/\partial r_\alpha$.

Bekijk nu het negental tweede afgeleiden

$$G_{\alpha'\beta'}(\boldsymbol{r}) \equiv -\frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_{\alpha'} \partial r_{\beta'}} \qquad \alpha', \beta' = x', y', z'. \tag{4.21}$$

Met behulp van de kettingregel voor differentiatie krijgen wij

$$\begin{aligned} -G_{\alpha'\beta'}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\partial}{\partial r_{\alpha'}} \frac{\partial V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_{\beta'}} = \frac{\partial}{\partial r_{\alpha'}} \frac{\partial V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_\beta} \frac{\partial r_\beta}{\partial r_{\beta'}} \\ &= \frac{\partial}{\partial r_{\alpha'}} \frac{\partial V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_\beta} R_{\beta,\beta'} \\ &= \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{\partial r_\alpha}{\partial r_{\alpha'}} R_{\beta\beta'} \\ &= \frac{\partial^2 V(\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r'}))}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'}, \end{aligned} \tag{4.22}$$

want de matrix $\mathbf{R}$ hangt niet van de coördinaten af:

$$\frac{\partial R_{\beta\beta'}}{\partial r_{\alpha'}} = 0.$$

Als we de definitie van $G_{\alpha\beta}$ gebruiken en de rotatiematrices naar de andere kant brengen, dan krijgen wij

$$G_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} G_{\alpha'\beta'}(\boldsymbol{r}), \tag{4.23}$$

en dus is de matrix van tweede afgeleiden van de functie V in een zeker punt $\vec{r}$ een tweede-rangstensor. Omdat het punt $\vec{r}$ door de ruimte kan lopen hebben we hier een *tensorveld*. In sommatieconventie kunnen we dit schrijven als

$$\overleftrightarrow{G}(\boldsymbol{r}) = \vec{e}_\alpha \otimes \vec{e}_\beta\, G_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}).$$

In elk punt van de ruimte is een tweede-rangstensor gedefinieerd. Heel vaak zijn we slechts geïnteresseerd in een vast punt bijv. de positie van een kern, of de oorsprong van een moleculair assenstelsel.

Vraag

55. Een tweede-rangs tensor is symmetrisch als de matrix die hem representeert t.o.v. een zeker orthonormaal assenstelsel symmetrisch is. Laat zien dat het symmetrisch zijn van een tensor een intrinsieke eigenschap van de tensor is, d.w.z. dat zijn matrix t.o.v. *elk* orthonormaal assenstelsel symmetrisch is. Laat hetzelfde zien voor het spoorloos (d.w.z. $\mathrm{Sp}[\overleftrightarrow{T}] = 0$) zijn van een tensor.

De eerste paar termen van de Taylorreeks [vgl. (4.5) met $n = 3$] worden in sommatieconventie en met gebruik van de boven ingevoerde grootheden:

$$V(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{\xi}) = V(\boldsymbol{x}) - \xi_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2}\xi_\alpha \xi_\beta G_{\alpha\beta} + \cdots \tag{4.24}$$

Merk op dat $\xi_\alpha \xi_\beta$ de α, β component is van $(\vec{\xi} \otimes \vec{\xi}\,)$, het dyadisch product van de vector $\vec{\xi}$ met zich zelf. De eerste term in vgl. (4.24) is rotatie-invariant (scalar), de tweede term een inwendig product van vectoren en is dus ook invariant onder rotatie. De derde term is een dubbele som over de componenten van twee tweede-rangstensoren. Het is niet moeilijk om te laten zien dat deze term ook rotatie-invariant is. Men kan het inwendig product van de twee tensoren $\overleftrightarrow{S}$ en $\overleftrightarrow{T}$ definiëren als de volgende invariant:

$$\overleftrightarrow{S} : \overleftrightarrow{T} = S_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta},$$

waar $S_{\alpha\beta}$ en $T_{\alpha\beta}$ coördinaten zijn t.o.v. *hetzelfde* assenstelsel. De derde term in vgl. (4.24) is dus ook een inwendig product.

Het zal duidelijk zijn dat de n^{e} term van de Taylorreeks het inwendig product van twee tensoren van de rang $n - 1$ is. Term voor term is de Taylorreeks van de functie $V(\boldsymbol{r})$ rotatie-invariant.

Vraag

56. Laat zien dat het inwendig product van twee willekeurige tweede-rangstensoren $\overleftrightarrow{S}$ en $\overleftrightarrow{T}$ invariant is onder rotatie.

4.2 Een klassieke ladingsverdeling in een veld

Het zojuist ingevoerde formalisme wordt toegepast op de wisselwerking van een klassieke ladingsverdeling met een statisch elektrisch veld. De motivatie voor dit is om tot klassieke definities van multipoolmomenten en polariseerbaarheden van ladingsverdelingen (moleculen) te komen. De theorie uit deze paragraaf stamt uit het eind van de negentiende eeuw toen nog niet duidelijk was dat een molecuul uit geladen puntdeeltjes bestaat. Het molecuul wordt als een continue ladingsverdeling opgevat. De definities zijn echter zo algemeen opgezet dat zij nog steeds geldig zijn.

Bekijk een continue ladingsverdeling in een elektrische potentiaal V. Deze potentiaal wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van een of meer andere ladingsverdelingen, bijv. ladingen op condensatorplaten, of iets dergelijks. We plaatsen een assenstelsel met zijn oorsprong ergens midden in de ladingsverdeling en expanderen de potentiaal om het punt $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$. Hiertoe vullen we in vgl. (4.5) $\boldsymbol{x} = \mathbf{0}$ en $\boldsymbol{\xi} \equiv \boldsymbol{r}$ in en gebruiken de notatie $(\partial V/\partial r_\alpha)_{\mathbf{0}}$. Hiermee bedoelen we: eerst differentiëren en dan $\mathbf{0}$ invullen, zodat we getallen krijgen. Dus,

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\mathbf{0}) - F_\alpha(\mathbf{0}) r_\alpha - \frac{1}{2} G_{\alpha\beta}(\mathbf{0}) r_\alpha r_\beta + \cdots, \tag{4.25}$$

met $F_\alpha(\mathbf{0}) = -(\partial V/\partial r_\alpha)_{\mathbf{0}}$ (het elektrische veld in de oorsprong, een vector) en $G_{\alpha\beta}(\mathbf{0}) = (\partial F_\alpha(\boldsymbol{r})/\partial r_\beta)_{\mathbf{0}}$. Deze laatste tensor staat bekend als de 'veldgradiënttensor' omdat hij de gradiënt van $\vec{F}$ is (in de oorsprong). Omdat de volgorde van differentiatie verwisseld mag worden, is dit een symmetrische tensor.

Van nu af aan nemen we $V(\mathbf{0})$ als nulpunt van de potentiaal: $V(\mathbf{0}) = 0$. Als de elektrische potentiaal niet sterk van de plaats afhangt en de ladingsverdeling klein is t.o.v. van veranderingen in de potentiaal als functie van de plaats, dan kan de Taylorreeks veilig afgebroken worden. In vgl. (4.25) benaderen we de potentiaal met een kwadratische functie. In deze benadering geldt voor het elektrische veld $\vec{F}(\boldsymbol{r})$

$$F_\alpha(\boldsymbol{r}) \equiv -\left(\frac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial r_\alpha}\right) = F_\alpha(\mathbf{0}) + G_{\alpha\beta}(\mathbf{0}) r_\beta. \tag{4.26}$$

De veldgradiënttensor is in deze benadering niet afhankelijk van de plaats: $\overleftrightarrow{G}(\mathbf{0}) = \overleftrightarrow{G}(\boldsymbol{r})$ voor alle $\boldsymbol{r}$; als we een derde-graadsbenadering zouden maken voor V, dan zou $\overleftrightarrow{G}(\boldsymbol{r})$ een (lineaire) functie van de plaats zijn en dus een tensorveld. We maken de kwadratische benadering voor V en schrijven kortweg $\overleftrightarrow{G} = \overleftrightarrow{G}(\mathbf{0})$ met representatiematrix $\boldsymbol{G}$.

De richting, de sterkte en de plaatsafhankelijkheid van het elektrische veld $\vec{F}(\boldsymbol{r})$ worden vastgelegd door de parameters $F_\alpha(\mathbf{0})$ en $G_{\alpha\beta}$ voor $\alpha, \beta = x, y, z$. In feite wordt een willekeurig veld vastgelegd door oneindig veel parameters, maar in de benadering van vgl. (4.26), worden alleen de componenten van $\boldsymbol{F}(\mathbf{0})$ en $\boldsymbol{G}$ als de vrijheidsgraden van het veld gezien.

We nemen nu aan dat de wisselwerkingsenergie van de ladingsverdeling met het elektrische veld een functie van deze parameters is: $E = E(\boldsymbol{F}(\mathbf{0}), \boldsymbol{G})$. We weten niet wat deze functie is, maar voor niet te sterke velden en niet te sterk variërende (als functie van de plaats) velden kunnen we de energiefunctie benaderen met de eerste paar termen van een Taylorreeks, [waar $\boldsymbol{F} \equiv \boldsymbol{F}(\mathbf{0})$],

$$\begin{aligned} E(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G}) &= E(\mathbf{0},\mathbf{0}) + \left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} F_\alpha + \left(\frac{\partial E}{\partial G_{\alpha\beta}}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} G_{\alpha\beta} + \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} F_\alpha F_\beta \\ &\quad + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial G_{\beta,\gamma}}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} F_\alpha G_{\beta,\gamma} \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial G_{\alpha\beta} \partial G_{\gamma\delta}}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} G_{\alpha\beta} G_{\gamma,\delta} + \cdots \end{aligned} \tag{4.27}$$

Vraag

57. Waarom heeft de term met $F_\alpha G_{\beta,\gamma}$ geen factor 1/2?

De energie $E(\mathbf{0},\mathbf{0})$ is de enige term die overblijft als $\vec{F}$ en $\overleftrightarrow{G}$ naar nul gaan, m.a.w. $E(\mathbf{0},\mathbf{0})$ is de permanente energie en de andere termen zijn wisselwerkingstermen.

We definiëren het dipoolmoment $\vec{\mu}$, het kwadrupoolmoment $\overleftrightarrow{\Theta}$, en de dipool-dipoolpolariseerbaarheid $\overleftrightarrow{\alpha}$ van de ladingsverdeling aldus:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G}) &= -\frac{\partial E(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G})}{\partial F_\alpha} \\ \Theta_{\alpha\beta}(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G}) &= -\frac{\partial E(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G})}{\partial G_{\alpha\beta}} \\ \alpha_{\alpha\beta}(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G}) &= -\frac{\partial^2 E(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G})}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \end{aligned} \tag{4.28}$$

Differentieer de energie [vgl. (4.27)] naar F_α en we vinden het dipoolmoment. Omdat de veldparameters onafhankelijk zijn, d.w.z. $\partial G_{\alpha\beta}/\partial F_\gamma = 0$ voor alle α, β, γ, krijgen we

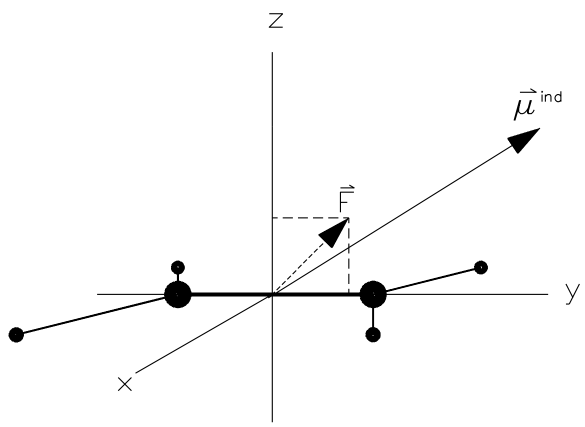
$$\begin{aligned} \mu_\alpha &= -\left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} F_\beta - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial G_{\beta,\gamma}}\right)_{\mathbf{0},\mathbf{0}} G_{\beta,\gamma} \\ &= \mu_\alpha(\mathbf{0},\mathbf{0}) + \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{0},\mathbf{0}) F_\beta + \cdots \end{aligned} \tag{4.29}$$

Als $\vec{F}$ en $\overleftrightarrow{G}$ naar nul gaan, heeft de ladingsverdeling het dipoolmoment $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{0},\mathbf{0})$. Dit is het *permanente dipoolmoment* van de ladingsverdeling. Onder invloed van het veld wordt het dipoolmoment veranderd. Er is een term lineair in $\vec{F}$ die de dipool-dipoolpolariseerbaarheidtensor bevat en een term [weggelaten in de tweede regel van vgl. (4.29)] die de dipool-kwadrupoolpolariseerbaarheidstensor (is van derde rang) bevat. Een polariseerbaarheidstensor beschrijft dus de polarisatie (verandering van dipoolmoment) van een ladingsverdeling onder invloed van een extern veld.

VOORBEELD

Omdat $\overleftrightarrow{\alpha}$ een tweede-rangstensor is – en geen scalar – hoeft het geïnduceerde dipoolmoment niet langs $\vec{F}$ te liggen, zie Fig. 4.2.

Fig. 4.2: *Etheen molecuul in xy vlak. Elektrisch veld:* $\vec{F} = |\vec{F}|\,(0,\ \frac{1}{2}\sqrt{2},\ \frac{1}{2}\sqrt{2})$



De gemeten polariseerbaarheidstensor (in Å^3) van etheen *in het assenstelsel van Fig. 4.2* is

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 3.86 & 0 & 0 \\ 0 & 5.40 & 0 \\ 0 & 0 & 3.40 \end{pmatrix}.$$

Vanwege de hoge symmetrie van etheen (D_{2h}) en het feit dat de x-, y- en z-as symmetrie-assen zijn, is deze representatie van de tensor $\overleftrightarrow{\alpha}$ diagonaal.

Etheen heeft geen permanent dipoolmoment, maar in het veld $\vec{F}$ krijgt het molecuul het volgende geïnduceerde moment:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{ind}} &= |\,\vec{F}\,| \begin{pmatrix} 3.86 & 0 & 0 \\ 0 & 5.40 & 0 \\ 0 & 0 & 3.40 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{2} \\ \frac{1}{2}\sqrt{2} \end{pmatrix} \\ &= |\,\vec{F}\,| \begin{pmatrix} 0 \\ 3.82 \\ 2.40 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Dus het geïnduceerde moment ligt in het yz vlak, maar niet parallel aan $\vec{F}$.

In een ander assenstelsel, verkregen door de rotatie (4.6), transformeert de representatie van de tensor $\overleftrightarrow{\alpha}$ volgens (4.11). In het algemeen is er slechts één assenstelsel in welke de representatie diagonaal is (het hoofdassenstelsel), en dus zal na rotatie van het assenstelsel de representatie van $\overleftrightarrow{\alpha}$ niet-diagonaal zijn.

Vraag
58. Hoe wordt de polariseerbaarheidstensor van etheen gerepresenteerd in een assenstelsel dat we verkrijgen door de $x-$ en de y–as in Fig. 4.2 rond de z-as te draaien over een hoek van 45°?

Op een soortgelijke wijze als voor het dipoolmoment kunnen we ook het kwadrupoolmoment splitsen in een permanent deel, een deel geïnduceerd door $\vec{F}$ (via de dipool-kwadrupoolpolariseerbaarheid) en een deel geïnduceerd door de veldgradiënttensor. Deze term bevat dan de 4^{e} rangs kwadrupool-kwadrupoolpolariseerbaarheidstensor.

4.3 Een molecuul in een elektrisch veld

We zullen nu de quantummechanische behandeling van een molecuul (een verzameling van N puntladingen) in een statisch (tijdsonafhankelijk) extern elektrisch veld $\vec{F}$ geven.

4.3.1 Wisselwerkingsoperator

Voor een quantummechanische behandeling van een atoom of molecuul in een elektrisch veld moet men de hamiltonoperator kennen die de interactie van kernen en elektronen met het externe veld beschrijft. Daartoe moet men eerst de klassieke uitdrukking voor de wisselwerking van het veld met deze puntladingen opschrijven en dan de kwantisatieregels toepassen, zoals we besproken hebben in paragraaf 1.2.2.

We nemen nu aan dat puntdeeltje i, met lading e_i, op een *vast* punt $\vec{r}_i$ is, $(i = 1, \ldots, N)$. Dus bij het afleiden van de wisselwerkingsoperator komen geen inductie-effecten voor, deze worden in een later stadium op quantummechanisch niveau geïntroduceerd.

De klassieke Coulomb-energie van N deeltjes in een extern potentiaalveld $V(\boldsymbol{r})$ is

$$E = \sum_{i=1}^{N} e_i \, V(\boldsymbol{r}_i). \tag{4.30}$$

De positievector $\vec{r}_i$ heeft de representatie

$$\boldsymbol{r}_i = \begin{pmatrix} r_{x,i} \\ r_{y,i} \\ r_{z,i} \end{pmatrix}.$$

Het spreekt voor zich dat de coördinaatvectoren $\boldsymbol{r}_i$ t.o.v. hetzelfde assenstelsel gedefinieerd zijn voor alle deeltjes $i = 1, \ldots, N$. Alle vectoren en tensoren die in deze paragraaf voorkomen, worden steeds t.o.v. een en hetzelfde assenstelsel beschreven.

Nemen we aan dat de deeltjes zich niet te ver van de oorsprong (die we bijv. in het massacentrum van het molecuul kiezen) bewegen dan kunnen we $V(\boldsymbol{r})$ weer met de eerste drie termen van een Taylorreeks in $\boldsymbol{r}$ beschrijven, precies zoals in het geval van continue ladingsverdelingen:

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\mathbf{0}) + \left(\frac{\partial V}{\partial r_\alpha}\right)_{\mathbf{0}} r_\alpha + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}\right)_{\mathbf{0}} r_\alpha r_\beta + \cdots \tag{4.31}$$

Het elektrische veld $\vec{F}(\mathbf{0})$ in de oorsprong wordt gegeven door:

$$F_\alpha(\mathbf{0}) = -\left(\frac{\partial V}{\partial r_\alpha}\right)_{\mathbf{0}} \tag{4.32}$$

De negen scalars

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{0}) = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}\right)_{\mathbf{0}}, \qquad \alpha, \beta = x, y, z, \tag{4.33}$$

representeren de veldgradiënt tensor $\overset{\leftrightarrow}{G}$ t.o.v. het gekozen assenstelsel. Dus voor de energie van N puntladingen in een extern elektrisch veld verkrijgen we (sommatieconventie voor de componenten):

$$E = \sum_{i=1}^{N} e_i [V(\mathbf{0}) - F_\alpha(\mathbf{0})\, r_{\alpha,i} - \frac{1}{2} G_{\alpha\beta}(\mathbf{0}) r_{\alpha,i} r_{\beta,i} + \cdots]. \tag{4.34}$$

We passen nu de kwantisatieregels toe en definiëren de multiplicatieve operatoren

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_\alpha &= \sum_{i=1}^{N} e_i\, r_{\alpha i} \\ \hat{\Theta}_{\alpha\beta} &= \sum_{i=1}^{N} e_i\, r_{\alpha,i} r_{\beta,i}. \end{aligned} \tag{4.35}$$

Als tevoren kiezen we het nulpunt van de potentiaal zodat $V(\mathbf{0}) = 0$. Dus we interpreteren $\boldsymbol{\mu}$ en $\boldsymbol{\Theta}$ als multiplicatieve, reële (dus hermitische) operatoren, de dipool- en de kwadrupooloperator. De dipooloperator heeft drie componenten en is een zg. vectoroperator. De kwadrupooloperator is een tensoroperator. Beide operatoren zijn één-deeltjesoperatoren, wat wil zeggen dat zij een som zijn van termen die ieder op de coördinaten van één deeltje werken.

De operator die de wisselwerking van het molecuul met het externe elektrische veld – vastgelegd door de parameters F_α en $G_{\alpha\beta}$ – beschrijft, wordt met deze definitie

$$\hat{H}_{\text{ww}} = -\hat{\mu}_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2}\hat{\Theta}_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} + \cdots \tag{4.36}$$

Opmerking

In het algemeen voldoen potentiaalvelden aan de Laplace vergelijking, d.w.z.

$$\nabla^2 V = \frac{\partial}{\partial r_\alpha}\frac{\partial}{\partial r_\alpha} V = 0.$$

Dit impliceert dat de veldgradiënttensor *spoorloos* is: $G_{\alpha\alpha} = 0$. Omdat $\overleftrightarrow{G}$ spoorloos is kan vgl. (4.34) ook iets anders geschreven worden. Tel op bij de derde term aan de rechterkant van vgl. (4.34): $\frac{1}{6}\sum_i e_i r_i^2 \delta_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta} = 0$, waar $r_i^2 = r_{\alpha,i} r_{\alpha,i}$. Dan vinden we dat deze term wordt:

$$-\frac{1}{6}\sum_{i=1}^{N} e_i (3 r_{\alpha,i} r_{\beta,i} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) G_{\alpha\beta}. \tag{4.37}$$

Om deze reden wordt de kwadrupooloperator vaak gedefinieerd als de volgende spoorloze tensor

$$\hat{\Theta}_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} e_i (3 r_{\alpha,i} r_{\beta,i} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}), \tag{4.38}$$

in plaats van als een som van dyadische producten, zoals wij zullen doen.

Veel kernen (bijv. de stikstofkern ^{14}N) hebben een kwadrupoolmoment, en in moleculen zijn de elektrische velden zeker niet homogeen, d.w.z. $G_{\alpha\beta} \neq 0$. De energieterm in vgl. (4.37) geeft dan aanleiding tot de zg. kwadrupoolsplitsing. Deze wordt in verschillende soorten van spectroscopie waargenomen.

Een *homogeen vectorveld* $\vec{F}$ hangt niet van $\boldsymbol{r}$ af, overal in de ruimte heeft $\vec{F}$ dezelfde richting en grootte (veldsterkte). Als het uitwendige elektrische veld homogeen is — althans binnen het molecuul — dan is de veldgradiënttensor nul, het veld gelijk aan $\vec{F}_0$ en $V(\boldsymbol{r})$ is een lineaire functie van $\boldsymbol{r}$. De wisselwerkingsoperator van N puntladingen met een homogeen elektrisch veld is tenslotte

$$\hat{H}_{\text{ww}} = -\hat{\mu}_\alpha F_\alpha = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{F}. \tag{4.39}$$

4.3.2 Storing van een molecuul door een elektrisch veld

We plaatsen nu een gesloten-schil molecuul in een niet-ontaarde toestand $| \phi_0 \rangle$ in een homogeen elektrisch veld en beschouwen de wisselwerking met dit veld als storing; de storingsoperator is gegeven in vgl. (4.39). In overeenstemming met de Born-Oppenheimer benadering nemen we aan dat de kernen vast staan en bekijken we golffuncties die alleen van de elektronen afhangen. We splitsen de dipooloperator

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}} + \boldsymbol{\mu}^{\text{el}}$$

met

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}} = \sum_{\substack{i \\ \text{kernen}}} e_i \boldsymbol{r}_i \text{ en } \boldsymbol{\mu}^{\text{el}} = \sum_{\substack{i \\ \text{elektronen}}} e_i \boldsymbol{r}_i.$$

Nu krijgen we

$$\hat{H}_{\text{ww}} = -(\boldsymbol{\mu}^{\text{el}} + \boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}}) \cdot \boldsymbol{F} \equiv -(\mu_\alpha^{\text{el}} + \mu_\alpha^{\text{nuc}}) F_\alpha. \tag{4.40}$$

Met de operator $\hat{H}_{\text{ww}}$ voeren we nu storingsrekening uit. We maken gebruik van van het feit dat de elektronische golffunctie $| \phi_0 \rangle$ genormeerd is en omdat in de Born-Oppenheimer benadering de vaste μ_α^{nuc} voor de integraal gehaald mag worden, krijgen we

$$\langle \phi_0 | \boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}} | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle \boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}} = \boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}}$$

De eerste-orde energie wordt nu

$$\begin{aligned} \epsilon^{(1)} &= \langle \phi_0 | \hat{H}_{\text{ww}} | \phi_0 \rangle = -\vec{F} \cdot (\langle \vec{\mu}^{\,\text{el}} \rangle + \vec{\mu}^{\,\text{nuc}}) \\ &\equiv -F_\alpha (\langle \mu_\alpha^{\text{el}} \rangle + \mu_\alpha^{\text{nuc}}) \equiv -F_\alpha \mu_\alpha, \end{aligned} \tag{4.41}$$

waar het totale dipoolmoment van het molecuul verschijnt:

$$\vec{\mu} = \vec{e}_\alpha \mu_\alpha \quad \text{met} \quad \mu_\alpha = \langle \mu_\alpha^{\text{el}} \rangle + \mu_\alpha^{\text{nuc}},$$

(sommatie conventie!). Het kerndeel $\boldsymbol{\mu}^{\text{nuc}}$ is met eenvoudige vectoralgebra uit te rekenen als we de posities – die immers vast zijn – en ladingen van de kernen kennen. Om het elektronische deel van de totale moleculaire dipool uit te rekenen moeten we $| \phi_0 \rangle$ kennen.

Als het totale dipoolmoment niet nul is richt het molecuul zich onder invloed van het veld volgens vgl. (4.41). Namelijk, de eerste orde energie

$$\epsilon^{(1)} = -F_\alpha \mu_\alpha = -|\vec{\mu}||\vec{F}| \cos \alpha$$

is minimaal als $\alpha = 0$, dus als veld en dipool parallel staan. Dit is mede het gevolg van onze definitie van dipoolmoment die zo gekozen is dat de dipool van negatieve naar positieve lading wijst.* Het richten van een dipolair molecuul in een homogeen elektrisch veld staat bekend als Debije's richteffect.

Om de tweede-orde energie te bekijken constateren we eerst dat

$$\langle \phi_0 \mid \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{nuc}} \mid \phi_n \rangle = \langle \phi_0 \mid \phi_n \rangle \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{nuc}} = \mathbf{0} \quad \text{voor} \quad n \neq 0.$$

Dus

$$\begin{aligned} \epsilon^{(2)} &= \sum_{k\neq 0}^{\infty} \frac{\langle \phi_0 \mid \hat{H}_{\mathrm{ww}} \mid \phi_k \rangle \langle \phi_k \mid \hat{H}_{\mathrm{ww}} \mid \phi_0 \rangle}{E_0 - E_k} \\ &= -\left\{ \sum_{k\neq 0}^{\infty} \frac{\langle \phi_0 \mid \mu_\alpha^{\mathrm{el}} \mid \phi_k \rangle \langle \phi_k \mid \mu_\beta^{\mathrm{el}} \mid \phi_0 \rangle}{E_k - E_0} \right\} F_\alpha \, F_\beta \qquad (4.42) \end{aligned}$$

Vergelijken we $\epsilon^{(0)} + \epsilon^{(1)} + \epsilon^{(2)}$ met de eerder gevonden uitdrukking voor de klassieke energie van een continue ladingsverdeling, [vgl. (4.27) met vgl. (4.29)] (we bekijken alleen termen in $\boldsymbol{F}$ omdat we een homogeen extern veld aangenomen hebben)

$$E(\boldsymbol{F}) \;=\; E(\mathbf{0}) - \mu_\alpha(\mathbf{0}) F_\alpha - \frac{1}{2}\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta, \qquad (4.43)$$

dan zien we dat de

$$\begin{aligned} E(\mathbf{0}) &= \epsilon^{(0)} \\ \vec{\mu}(\mathbf{0}) &= \langle \vec{\mu} \rangle \\ \alpha_{\alpha\beta} &= 2\sum_{k\neq 0}^{\infty} \frac{\langle \phi_0 \mid \mu_\alpha^{\mathrm{el}} \mid \phi_k \rangle \langle \phi_k \mid \mu_\beta^{\mathrm{el}} \mid \phi_0 \rangle}{E_k - E_0} \qquad (4.44) \end{aligned}$$

Hiermee hebben we dus quantummechanische uitdrukkingen gevonden voor de eerder klassiek gedefinieerde grootheden $\vec{\mu}(\mathbf{0})$ (het permanente dipoolmoment van het molecuul) en $\overleftrightarrow{\alpha}$ (de moleculaire polariseerbaarheid). Als we de moleculaire golffuncties ϕ_k kennen, kunnen we deze grootheden uitrekenen. (In Sec. 2.2.3 hebben we als voorbeeld het H-atoom in een elektrisch veld beschouwd.)

De wisselwerkingsenergie $E(\boldsymbol{F})$ in vgl. (4.43) van een molecuul met een elektrisch veld is geëxpandeerd in termen die ieder voor zich rotatie-invariant zijn, wat het gevolg is van het tensorkarakter van de optredende grootheden. Merk hierbij op dat $F_\alpha F_\beta$ de (α, β) component is van het dyadisch product $\vec{F} \otimes \vec{F}$. Op volkomen analoge wijze kunnen we quantummechanische uitdrukkingen voor het kwadrupoolmoment, de dipool-kwadrupool-

*Let op: in de organisch-chemische literatuur vindt men meestal een omgekeerde definitie, d.w.z. richting van positief naar negatief.

en de kwadrupool-kwadrupool-polariseerbaarheden verkrijgen. Hiertoe nemen we de term met de veldgradiënttensor mee in de storingsoperator $\hat{H}_{\mathrm{ww}}$ [vgl. (4.36)]. In eerste orde krijgen we $\langle\, \mathbf{\Theta} \,\rangle$ als het kwadrupoolmoment van het molecuul, en in tweede orde krijgen we een term bilineair in F_α en $G_{\beta,\gamma}$, dit is een term van de dipool-kwadrupoolpolariseerbaarheid. Tweede-orde termen in $G_{\alpha\beta}G_{\gamma\delta}$ geven de kwadrupool-kwadrupoolpolariseerbaarheid. Als we derde- en vierde-orde storingstermen zouden beschouwen, zouden we *hyperpolariseerbaarheden* verkrijgen. Deze spelen een rol in de niet-lineaire optica.

Merk op dat eerste orde (permanente) grootheden, zoals dipool, kwadrupool, etc. nul kunnen zijn vanwege symmetrie. Alle 'echte' moleculen hebben permanente multipoolmomenten, maar soms alleen van hoge orde. Bijvoorbeeld een molecuul als SF_6 met octaëder symmetrie heeft als laagste multipoolmoment een hexadecupool (een vierde-rangstensor); methaan heeft als eerste permanente multipoolmoment een octupool. Alleen atomen in een S-toestand, zoals edelgasatomen, bezitten geen enkel multipoolmoment.

Een tweede-orde eigenschap, zoals een polariseerbaarheidtensor, is nooit nul, ieder atoom of molecuul heeft aangeslagen toestanden die via multipool operatoren bereikt kunnen worden. In het geval van atomen in een S-toestand is de polariseerbaarheidstensor isotroop:

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \alpha_0 \mathbf{E} \quad \Longleftrightarrow \quad \alpha_{\alpha\beta} = \alpha_0 \delta_{\alpha\beta},$$

waar $\mathbf{E}$ de eenheidsmatrix is en α_0 een scalar. Dit is het gevolg van het feit dat vanwege symmetrie het matrixelement $\langle\, S \mid \mu_\alpha^{\mathrm{el}} \mid P_\alpha \,\rangle$ het enige matrixelement is dat niet nul is en en dat het bovendien onafhankelijk is van α. Maar let wel: een atoom heeft oneindig veel P toestanden en we moeten over al deze sommeren om de polariseerbaarheid te verkrijgen.

Gemengde polariseerbaarheidstensoren kunnen wel nul zijn, bijvoorbeeld de dipool-kwadrupool-polariseerbaarheidstensor

$$2 \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{\langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^{\mathrm{el}} \mid \phi_k \,\rangle \langle\, \phi_k \mid \Theta_{\beta\gamma}^{\mathrm{el}} \mid \phi_0 \,\rangle}{E_k - E_0}$$

is nul voor moleculen met een inversiecentrum.

Tenslotte rijst de vraag of de quantummechanische formule voor een dipoolmoment wel een vector geeft. Laten we gemakshalve een één-elektron molecuul bekijken met golffunctie $\phi_0(r_x, r_y, r_z)$. Als we de x- y- en z-as draaien, willen we het molecuul op zijn plaats laten. De waarde van de ladingsdichtheid ρ in het punt $\vec{r} = \vec{e}_\alpha r_\alpha = \vec{e}_{\alpha'} r_{\alpha'}$ moet gelijkblijven. Om dit te bereiken kunnen we de geroteerde functie ϕ_0' definiëren door

$$\phi_0'(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'}) = \phi_0(r_x, r_y, r_z),$$

zodat $\rho(\vec{r}\,) = |\phi_0(r_x, r_y, r_z)|^2 = |\phi_0'(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'})|^2$. Dus de verwachtingswaarde van het dipoolmoment uitgedrukt ten opzichte van de geroteerde assen moet geschreven worden als

$$\begin{aligned} \langle\, \mu_{\alpha'}^{\rm el} \,\rangle &= -\int \phi_0'(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'})^*\; r_{\alpha'}\; \phi_0'(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'}) dr_{x'} dr_{y'} dr_{z'} \\ &= -R_{\alpha\alpha'} \int \phi_0'(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'})^*\; r_\alpha\; \phi_0'(r_{x'}, r_{y'}, r_{z'}) dr_{x'} dr_{y'} dr_{z'} \\ &= -R_{\alpha\alpha'} \int \phi_0(r_x, r_y, r_z)^*\; r_\alpha\; \phi_0(r_x, r_y, r_z) dr_x dr_y dr_z \\ &= R_{\alpha\alpha'} \langle\, \mu_\alpha^{\rm el} \,\rangle, \end{aligned} \tag{4.45}$$

waar we ook de invariantie van het volume-element: $dr_{x'}dr_{y'}dr_{z'} = dr_x dr_y dr_z$ gebruikt hebben. Als we in vgl. (4.45) de rotatiematrix naar de andere kant brengen, krijgen we tenslotte

$$\langle\, \mu_\alpha^{\rm el} \,\rangle = R_{\alpha\alpha'} \langle\, \mu_{\alpha'}^{\rm el} \,\rangle,$$

wat een nodig en voldoende eigenschap is dat $\langle\, \vec{\mu}^{\,\rm el} \,\rangle = \vec{e}_{\alpha'} \langle\, \mu_{\alpha'}^{\rm el} \,\rangle = \vec{e}_\alpha \langle\, \mu_\alpha^{\rm el} \,\rangle$ een vector is. Op een soortgelijke wijze laat men zien dat $\overleftrightarrow{\alpha}$ een tensor is.

4.3.3 De polariseerbaarheid van het H-atoom

Zoals we gezien hebben in vgl. (4.39) is de wisselwerking van een elektron (lading $e = -1$ a.u.) met een homogeen elektrisch veld

$$\hat{V} = -\vec{\mu} \cdot \vec{F} \quad \text{met } \vec{\mu} = e\vec{r} = -\vec{r}, \tag{4.46}$$

waarin $\vec{\mu}$ de dipooloperator is (een vectoroperator). De eerste-orde wisselwerkingsenergie is nul, omdat

$$\langle \vec{\mu} \rangle = -\, \langle \phi_0 \mid \vec{r} \mid \phi_0 \rangle = 0 \tag{4.47}$$

immers ϕ_0 is de bolsymmetrische $1s$-functie.

De tweede-orde energie is evenredig met de polariseerbaarheidstensor: $E_0^{(2)} = -\frac{1}{2}\vec{F}\,\overleftrightarrow{\alpha}\,\vec{F}$. De polariseerbaarheidstensor heeft algemeen element [zie vgl. (4.44)]

$$\alpha_{ij} = 2 \sum_{k \neq 0} \frac{\langle\, \phi_0 \mid r_i \mid \phi_k \,\rangle \langle\, \phi_k \mid r_j \mid \phi_0 \,\rangle}{E_k - E_0}, \qquad r_i,\ r_j = x, y, z. \tag{4.48}$$

In de som over de ongestoorde aangeslagen toestanden ϕ_k moeten we strikt genomen ook de continuüm toestanden meenemen, d.w.z. de eigenfuncties van het H-atoom met energieën boven de ionisatie-energie. Voor de discrete eigenwaarden geldt

$$E_k = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(k+1)^2}, \quad k = 0, 1, \ldots \infty. \tag{4.49}$$

De noemer van vgl. (4.48)

$$E_k - E_0 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{(k+1)^2}\right) \tag{4.50}$$

loopt voor deze termen slechts uiteen van $\frac{3}{8}$, $\frac{8}{18}$, ..., tot $\frac{1}{2}$ (atomaire eenheden). Voor de continuümtoestanden varieert $E_k - E_0$ van $\frac{1}{2}$ tot ∞. Aangezien de belangrijkste bijdrage tot $\overleftrightarrow{\alpha}$ echter komt van de discrete toestanden kan men $E_k - E_0$ als vrijwel constant beschouwen. Men maakt daarom vaak de benadering

$$E_k - E_0 = \text{constant } = \Delta E.$$

ΔE noemt men wel de "gemiddelde excitatie-energie". Meestal neemt men voor ΔE de ionisatie-energie, voor het H-atoom: $\Delta E = e^2/2a_0 = \frac{1}{2}$ a.u. Ook bij andere atomen of moleculen past men deze benadering toe. We vinden voor $\overleftrightarrow{\alpha}$

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \frac{2}{\Delta E} \sum_{k\neq 0} \langle\, \phi_0 \mid \vec{r} \mid \phi_k \,\rangle\langle\, \phi_k \mid \vec{r} \mid \phi_0 \,\rangle. \tag{4.51}$$

De eigenfuncties van $H^{(0)}$ vormen een volledig stelsel, we kunnen daarom schrijven:

$$\sum_{k\neq 0} \mid \phi_k \,\rangle\langle\, \phi_k \mid = \hat{1} - \mid \phi_0 \,\rangle\langle\, \phi_0 \mid. \tag{4.52}$$

(Strikt genomen moeten we deze som aanvullen met een integraal over het continue spectrum, maar we gaan verder niet in op deze wiskundige details). Substitutie geeft

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \frac{2}{\Delta E}\,\Big(\langle\phi_0 \mid \vec{r}\,\hat{1}\,\vec{r} \mid \phi_0\rangle - \langle\phi_0 \mid \vec{r} \mid \phi_0\rangle\,\langle\phi_0 \mid \vec{r} \mid \phi_0\rangle\Big) \tag{4.53}$$

Omdat ϕ_0 bolsymmetrisch is: $\langle\vec{r}\rangle = 0$, en dus

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \frac{2}{\Delta E}\,\langle\phi_0 \mid \vec{r}\otimes\vec{r} \mid \phi_0\rangle. \tag{4.54}$$

Dat ϕ_0 bolsymmetrisch is heeft ook tot gevolg dat het dyadisch product van de vector $\vec{r}$ met zich zelf

$$\vec{r}\otimes\vec{r} = \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & yz \\ xz & yz & z^2 \end{pmatrix}$$

alleen een bijdrage levert voor de diagonaalelementen. Deze zijn bovendien gelijk en dus ieder gelijk aan de isotrope polariseerbaarheid α:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{\Delta E}\,\langle\phi_0 \mid x^2 \mid \phi_0\rangle \\ &= \frac{2}{\Delta E}\,\langle\phi_0 \mid y^2 \mid \phi_0\rangle \\ &= \frac{2}{\Delta E}\,\langle\phi_0 \mid z^2 \mid \phi_0\rangle \end{aligned}$$

Daar $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, en $\langle r^2 \rangle = 3$ geldt:

$$\alpha = \frac{2}{3\Delta E} \langle \phi_0 \mid r^2 \mid \phi_0 \rangle = \frac{2}{3\Delta E} \langle r^2 \rangle = \frac{2}{\Delta E}. \tag{4.55}$$

Nemen we voor $\Delta E = e^2/2a_0$, d.w.z. de energie van de 1s orbital, dan vinden we $\alpha = 4a_0^3 = 4$ (a.u.)^3. De exacte waarde is een rationeel getal: $9/2 = 4.5$ a$_0^3$. De fout wordt veroorzaakt door de gemiddelde excitatie-energie benadering.

4.4 De Van der Waals wisselwerking

We beschouwen een dimeer bestaande uit twee moleculen, A en B, die op zo'n grote afstand van elkaar zijn dat de penetratie van hun ladingsverdelingen verwaarloosd mag worden. In dat geval zijn ook alle intermoleculaire exchange integralen verwaarloosbaar klein en heeft het geen zin om te zorgen dat de dimeer-golffunctie antisymmetrisch is onder verwisseling van *alle* elektronen. Slechts de monomeer golffuncties veronderstellen wij antisymmetrisch. Onder deze voorwaarde kunnen wij de elektronen toekennen aan de respectievelijke monomeren. Wij schrijven de hamiltoniaan als volgt

$$H = H_A + H_B + V_{AB} \tag{4.56}$$

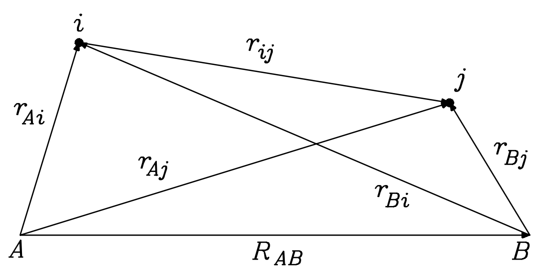
met

$$V_{AB} = \sum_{i\in A} \sum_{j\in B} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} \tag{4.57}$$

en waar H_A en H_B de energieoperators van A en B zijn. We nemen aan dat we de volgende eigenwaardenproblemen opgelost hebben

$$H_A | \phi_a \rangle = E_a^A | \phi_a \rangle \quad \text{en} \quad H_B | \phi_b \rangle = E_b^B | \phi_b \rangle \quad a, b = 0, 1, \ldots \tag{4.58}$$

Fig. 4.3: *Afstanden die een rol spelen bij de langedrachtwisselwerking. A en B zijn de moleculaire massacentra. Deeltje i hoort bij A en deeltje j bij B.*



We beschouwen V_{AB} als storing en nemen als ongestoorde hamiltoniaan $H^{(0)} = H_A + H_B$. De dimeer eigenfuncties behorende bij $V_{AB} = 0$ (nulde orde functies) zijn de productfuncties, die gehoorzamen aan

$$(H_A + H_B) | \phi_a \phi_b \rangle = (E_a^A + E_b^B) | \phi_a \phi_b \rangle. \tag{4.59}$$

De som van eerste en tweede-orde energie is

$$\langle\, \phi_0\phi_0 \mid V_{AB} \mid \phi_0\phi_0 \,\rangle + {\sum_{a,b}}' \frac{\langle\, \phi_0\phi_0 \mid V_{AB} \mid \phi_a\phi_b \,\rangle\langle\, \phi_a\phi_b \mid V_{AB} \mid \phi_0\phi_0 \,\rangle}{E_0^A + E_0^B - E_a^A - E_b^B}, \tag{4.60}$$

waar het accent op het sommatiesymbool ons eraan herinnert dat a en b niet tegelijkertijd nul mogen zijn. Er zijn computermethoden om deze storingsenergieën te berekenen, maar vaak wordt een verdere benadering gemaakt, die we nu zullen bespreken.

4.4.1 De multipoolexpansie van V_{AB}

We kunnen de storingsoperator V_{AB} [vgl. (4.57)] ontwikkelen in een machtreeks in $1/R_{AB}$, waar R_{AB} de intermoleculaire afstand is. Deze ontwikkeling staat bekend als de *multipoolexpansie* van V_{AB}. Gegeven het feit dat de intermoleculaire afstand groot is, kunnen we deze expansie na een paar termen afkappen en verkrijgen wij zo een benaderde uitdrukking voor V_{AB}. We zullen nu deze benadering afleiden.

We nemen het punt A in het massacentrum van de kernen van molecuul A, en B in het massacentrum van de kernen van B. Deze massacentra zijn oorsprongen voor positievectoren van de deeltjes, zie Fig. 4.3. Beschouw nu de vector ($i \in$ A en $j \in$ B)

$$\vec{r}_{ij} = \vec{R}_{AB} - \vec{r}_{Ai} + \vec{r}_{Bj}, \tag{4.61}$$

zie Fig. 4.3. Bedenk dat $|\vec{R}_{AB}|$ zeer groot is t.o.v. $|\vec{r}_{Bj} - \vec{r}_{Ai}|$. Want er geldt de driehoeksongelijkheid $|\vec{r}_{Bj} - \vec{r}_{Ai}| \leq |\vec{r}_{Bj}| + |\vec{r}_{Ai}|$, en deeltje i hoort bij A en deeltje j bij B, wat dus wil zeggen dat $|\vec{r}_{Ai}|$ en $|\vec{r}_{Bj}|$ klein zijn t.o.v. de intermoleculaire afstand.

Om typografische reden schrijven we nu even

$$\vec{r} \equiv \vec{r}_{Ai} - \vec{r}_{Bj}, \quad \vec{R}_{AB} \equiv \vec{R} \quad \text{en} \quad R \equiv |\vec{R}|. \tag{4.62}$$

We expanderen de sommand van V_{AB} [zie vgl. (4.57)]

$$\frac{1}{r_{ij}} \equiv \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \tag{4.63}$$

volgens Taylor tot en met de derde macht in $1/R$ rond het punt $\vec{r} = \vec{0}$. De eerste term is eenvoudig: $1/R$.

Vraag

59. Laat zien dat

$$\left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}\right]_{\vec{r}=\vec{0}} = \frac{R_\alpha}{R^3} \tag{4.64}$$

met $R \equiv |\vec{R}|$.

De tweede term van de Taylorreeks is volgens vgl. (4.64) $\vec{R} \cdot \vec{r}/R^3$.

Vraag

60. Laat zien dat

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_x^2}\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|}\right]_{\vec{r}=\vec{0}} = 3\frac{R_x^2}{R^5} - \frac{1}{R^3}. \tag{4.65}$$

en

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_x \partial r_y}\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|}\right]_{\vec{r}=\vec{0}} = 3\frac{R_x R_y}{R^5} \tag{4.66}$$

Gebruikmakend van de uitdrukkingen analoog aan vgl. (4.65) en (4.66) voor de andere differentiaties, zien we dat de tensor van tweede afgeleiden in $\vec{r}=\vec{0}$ is

$$\overleftrightarrow{T} = 3\frac{\vec{R}\otimes\vec{R}}{R^5} - \frac{\mathbf{E}}{R^3} \quad \Longleftrightarrow \quad T_{\alpha\beta} = \frac{3R_\alpha R_\beta - R^2\delta_{\alpha\beta}}{R^5} \tag{4.67}$$

waar $\mathbf{E}$ de eenheidsmatrix is. Als $\vec{\rho}$ de eenheidsvector langs $\vec{R}$ is, d.w.z. $\vec{R} = R\vec{\rho}$, dan kunnen we $\overleftrightarrow{T}$ als volgt schrijven

$$T_{\alpha\beta} = \frac{3\rho_\alpha\rho_\beta - \delta_{\alpha\beta}}{R^3}, \tag{4.68}$$

waarbij duidelijk wordt dat $\overleftrightarrow{T}$ een R^{-3} afhankelijkheid heeft. Merk op dat de veldgradiënttensor $\overleftrightarrow{T}$ symmetrisch en spoorloos is. In totaal worden de eerste drie termen van de Taylorreeks in tensornotatie geschreven: (sommatieconventie!)

$$\frac{1}{|\,\vec{r}-\vec{R}\,|} \approx \frac{1}{R} + \frac{R_\alpha r_\alpha}{R^3} + \frac{1}{2} r_\alpha T_{\alpha\beta} r_\beta. \tag{4.69}$$

De laatste term wordt ook vaak geschreven als

$$\frac{1}{2}\left[3\frac{(\vec{r}\cdot\vec{R})^2}{R^5} - \frac{\vec{r}\cdot\vec{r}}{R^3}\right]. \tag{4.70}$$

Nu herinneren we ons vgl.'en (4.61), (4.62) en (4.57) en krijgen uit (4.69)

$$\begin{aligned} V_{AB} &= \sum_{i\in A}\sum_{j\in B}\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \approx \frac{1}{R}\sum_{i\in A} e_i \sum_{j\in B} e_j + \\ &+\frac{R_\alpha}{R^3}\Big(\sum_{i\in A} e_i r_{\alpha,i}\sum_{j\in B} e_j - \sum_{i\in A} e_i \sum_{j\in B} e_j r_{\alpha,j}\Big) \\ &+\frac{1}{2}T_{\alpha\beta}\Big(-\sum_{i\in A} e_i r_{\alpha,i}\sum_{j\in B} e_j r_{\beta,j} - \sum_{j\in B} e_j r_{\alpha,j}\sum_{i\in A} e_i r_{\beta,i} \\ &+\sum_{i\in A} e_i r_{\alpha,i} r_{\beta,i}\sum_{j\in B} e_j + \sum_{j\in B} e_j r_{\alpha,j} r_{\beta,j}\sum_{i\in A} e_i\Big). \end{aligned} \tag{4.71}$$

Als we nu invoeren

$$
\begin{aligned}
Q^X &= \sum_{i\in X} e_i, \\
\mu_\alpha^X &= \sum_{i\in X} e_i r_{\alpha,i}, \\
\Theta_{\alpha\beta}^X &= \sum_{i\in X} e_i r_{\alpha,i} r_{\beta,i},
\end{aligned}
$$

met $X = A, B$, dan krijgen we uiteindelijk de eerste paar termen van de multipoolexpansie,

$$
\begin{aligned}
V_{AB} \approx\; & \frac{Q^A Q^B}{R} + \frac{R_\alpha \mu_\alpha^A Q^B}{R^3} - \frac{Q^A R_\alpha \mu_\alpha^B}{R^3} - \mu_\alpha^A T_{\alpha\beta} \mu_\beta^B \\
& + \frac{1}{2}\Theta_{\alpha\beta}^A T_{\alpha\beta} Q^B + \frac{1}{2}\Theta_{\alpha\beta}^B T_{\alpha\beta} Q^A. \qquad (4.72)
\end{aligned}
$$

De naam van de expansie is nu duidelijk: de eerste term geeft de wisselwerking van de totale lading op A en B (de wet van Coulomb). Dit is de monopool-monopool interactie. Voor een neutraal molecuul X: $Q^X = 0$. Voor interactie tussen ionen ($Q^X \neq 0$) moet de eerste term meegenomen worden. De tweede en derde term geven de monopool-dipool interactie. De daarop volgende term geeft de dipool-dipool interactie en de laatste twee termen beschrijven de monopool-kwadrupool interactie.

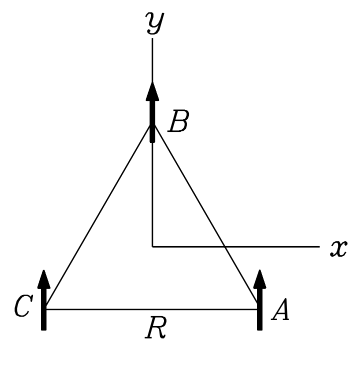
Als we ons beperken tot neutrale moleculen dan verkrijgen we

$$
V_{AB} \approx -\mu_\alpha^A T_{\alpha\beta} \mu_\beta^B \qquad (4.73)
$$

met de tensor $\overleftrightarrow{T}$ gedefinieerd in vgl. (4.67).

Vraag

61. Beschouw drie parallelle dipolen met absolute waarde 1 op de hoekpunten van een gelijkzijdige driehoek met lengte van de zijden R. Bereken de totale elektrostatische energie van dit systeem, gegeven het feit dat de dipool-dipool wisselwerking additief is.



Opmerking

De uitdrukking (4.73) voor de dipool-dipool wisselwerking beschrijft ook de wisselwerking tussen magnetische dipolen. Zoals bekend hebben deeltjes met spin een magnetische dipool en vgl. (4.73) speelt dan ook een belangrijke rol in NMR en ESR theorie.

4.4.2 De multipoolexpansie van de wisselwerkingsenergie

We substitueren de multipoolexpansie van V_{AB} in vgl. (4.60) en gebruiken dat $\langle\, \phi_0 \mid Q^X \mid \phi_0 \,\rangle = Q^X$, de totale lading van molecuul X. Verder constateren we dat $\vec{R}_{AB} \equiv \vec{R}$ niet op de elektronische golffuncties werkt en overal uit de matrixelementen gehaald kan worden. We verkrijgen zo de volgende expansie van de *elektrostatische interactie* (denk om de sommatieconventie!)

$$\begin{aligned} \langle\, \phi_0\phi_0 \mid V_{AB} \mid \phi_0\phi_0 \,\rangle \quad \approx \quad & \frac{Q^A Q^B}{R} + \frac{R_\alpha \langle\, \mu_\alpha^A \,\rangle Q^B}{R^3} - \frac{Q^A R_\alpha \langle\, \mu_\alpha^B \,\rangle}{R^3} \\ & -\langle\, \mu_\alpha^A \,\rangle T_{\alpha\beta} \langle\, \mu_\beta^B \,\rangle \\ & +\frac{1}{2}\langle\, \Theta_{\alpha\beta}^A \,\rangle T_{\alpha\beta} Q^B + \frac{1}{2}\langle\, \Theta_{\alpha\beta}^B \,\rangle T_{\alpha\beta} Q^A. \end{aligned} \tag{4.74}$$

Als de moleculen neutraal zijn, maar wel een dipoolmoment bezitten, dan blijft slechts de dipool-dipool term over. Deze term is bijvoorbeeld in de water-water interactie van zeer groot belang. Als de moleculen neutraal zijn en ook geen dipool moment hebben, zoals bijv. etheen, dan moeten wij de multipoolexpansie van V_{AB} verder doorzetten om een elektrostatische wisselwerking te krijgen.

In tweede orde vallen een aantal termen die ladingen bevatten weg, omdat

$$\langle\, \phi_0 \mid Q^X \mid \phi_n \,\rangle = 0 \quad \text{voor} \quad n \neq 0.$$

Dit betekent dat een monopool niet geïnduceerd kan worden, maar een monopool kan wel een dipool (en hogere multipolen) induceren.

We zullen nu alleen neutrale monomeren beschouwen en we schrijven de som in vgl. (4.60) als volgt

$$\sum_{a,b}{}' = \sum_{\substack{a>0\\b=0}} + \sum_{\substack{b>0\\a=0}} + \sum_{\substack{a>0\\b>0}} . \tag{4.75}$$

Het matrixelement dat optreedt in de eerste term wordt als volgt ontbonden

$$\begin{aligned} \langle\, \phi_0\phi_0 \mid V_{AB} \mid \phi_a\phi_0 \,\rangle \quad & \approx \quad -T_{\alpha\beta} \langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^A \mid \phi_a \,\rangle \langle\, \phi_0 \mid \mu_\beta^B \mid \phi_0 \,\rangle \\ & = \quad -T_{\alpha\beta} \langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^A \mid \phi_a \,\rangle \langle\, \mu_\beta^B \,\rangle. \end{aligned} \tag{4.76}$$

Als monomeer B geen permanent dipoolmoment heeft is deze term nul. Laten we aannemen dat B wèl een dipool heeft, dan wordt de eerste term in vgl. (4.75)

$$\begin{aligned} & T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \langle\, \mu_\beta^B \,\rangle \langle\, \mu_\delta^B \,\rangle \sum_{a>0} \frac{\langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^A \mid \phi_a \,\rangle \langle\, \phi_a \mid \mu_\gamma^A \mid \phi_0 \,\rangle}{E_0^A - E_a^A} \\ & \qquad = -\frac{1}{2} \alpha_{\alpha\gamma}^A T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \langle\, \mu_\beta^B \,\rangle \langle\, \mu_\delta^B \,\rangle, \end{aligned} \tag{4.77}$$

waar we vgl. (4.44) voor de polariseerbaarheid van monomeer A gebruikt hebben. Deze vergelijking laat zien dat het dyadisch product van het permanente dipoolmoment van B met zich zelf te zamen met de polariseerbaarheid van A een bijdrage tot de intermoleculaire wisselwerking geeft. Deze staat bekend als de *inductie energie*. Men kan deze opvatten als de energie die verkregen wordt door A te polariseren in het elektrische veld dat veroorzaakt wordt door de dipool van B. Met behulp van klassieke elektrostatica kan men exact dezelfde formule afleiden, met dien verstande dat het bestaan van een dipool op B en een polariseerbaarheid op A dan aangenomen moet worden. Klassiek kunnen deze moleculaire grootheden niet berekend worden. Omdat $\overleftrightarrow{T}$ een R^{-3} afhankelijkheid heeft, gaat de inductie met R^{-6}.

Het is duidelijk dat de tweede term in vgl. (4.75) de inductie energie geeft veroorzaakt door een eventuele dipool op A.

De derde term in vgl. (4.75) heeft geen klassieke tegenhanger en is pas ontdekt door Eisenschitz en London† na de invoering van de quantummechanica. Door de aanwezigheid van de noemer kan deze term niet ontbonden worden en verkrijgt men

$$\begin{aligned} E_{AB}^{\text{disp}} &= T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \\ &\times \sum_{\substack{a>0 \\ b>0}} \frac{\langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^A \mid \phi_a \,\rangle\langle\, \phi_a \mid \mu_\gamma^A \mid \phi_0 \,\rangle\langle\, \phi_0 \mid \mu_\beta^B \mid \phi_b \,\rangle\langle\, \phi_b \mid \mu_\delta^B \mid \phi_0 \,\rangle}{E_0^A - E_a^A + E_0^B - E_b^B}. \end{aligned} \tag{4.78}$$

Dit is de formule voor de *dispersie energie*. Het is duidelijk dat deze afvalt als R^{-6}. Deze wisselwerkingsenergie is nooit nul en is de enige langeafstandsterm in het geval van wisselwerkende edelgasatomen, want deze hebben geen enkel permanent moment en vertonen dus geen elektrostatische of inductie interacties. Er bestaan computermethoden om de sommaties in vgl. (4.78) te benaderen, we gaan hier niet op in, maar bespreken een benaderingsmethode, die soms verrassend succesvol is.

Als we aannemen dat $E_0^A - E_a^A + E_0^B - E_b^B$ niet te sterk varieert als functie van a en b, dan kunnen we de zg. gemiddelde excitatie-energiebenadering maken:

$$E_a^A - E_0^A + E_b^B - E_0^B \approx \Delta E^A + \Delta E^B.$$

Dan wordt de som in vgl. (4.78)

$$\begin{aligned} E_{AB}^{\text{disp}} &\approx -\frac{T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta}}{\Delta E^A + \Delta E^B} \sum_{a>0} \langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^A \mid \phi_a \,\rangle\langle\, \phi_a \mid \mu_\gamma^A \mid \phi_0 \,\rangle \times \\ &\times \sum_{b>0} \langle\, \phi_0 \mid \mu_\beta^B \mid \phi_b \,\rangle\langle\, \phi_b \mid \mu_\delta^B \mid \phi_0 \,\rangle. \end{aligned} \tag{4.79}$$

We kunnen dezelfde benadering maken voor de polariseerbaarheden

$$\alpha_{\alpha\gamma}^A \approx \frac{2}{\Delta E^A} \sum_{a>0} \langle\, \phi_0 \mid \mu_\alpha^A \mid \phi_a \,\rangle\langle\, \phi_a \mid \mu_\gamma^A \mid \phi_0 \,\rangle$$

†R. Eisenschitz en F. London, Z. für Physik, **60**, 491 (1930)

$$\alpha^B_{\beta,\delta} \approx \frac{2}{\Delta E^B}\sum_{b>0}\langle\ \phi_0 \mid \mu^B_\beta \mid \phi_b\ \rangle\langle\ \phi_b \mid \mu^B_\delta \mid \phi_0\ \rangle, \tag{4.80}$$

zodat

$$\begin{aligned}
\sum_{a>0}\langle\ \phi_0 \mid \mu^A_\alpha \mid \phi_a\ \rangle\langle\ \phi_a \mid \mu^A_\gamma \mid \phi_0\ \rangle &\approx \frac{1}{2}\Delta E^A \alpha^A_{\alpha\gamma}\\
\sum_{b>0}\langle\ \phi_0 \mid \mu^B_\beta \mid \phi_b\ \rangle\langle\ \phi_b \mid \mu^B_\delta \mid \phi_0\ \rangle &\approx \frac{1}{2}\Delta E^B \alpha^B_{\beta,\delta}
\end{aligned}$$

Nu vinden we

$$E^{\mathrm{disp}}_{AB} \approx -\frac{\Delta E^A \Delta E^B}{4(\Delta E^A + \Delta E^B)} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \alpha^A_{\alpha\gamma} \alpha^B_{\beta,\delta}. \tag{4.81}$$

Blijft de vraag wat de waarde is van de gemiddelde energieën. Hiervoor worden vaak de eerste ionisatiepotentialen (respectievelijk I_A en I_B) genomen, zodat we uiteindelijk de beroemde London formule verkrijgen (nog steeds sommatieconventie!)

$$E^{\mathrm{disp}}_{AB} \approx -\frac{I_A I_B}{4(I_A + I_B)} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \alpha^A_{\alpha\gamma} \alpha^B_{\beta,\delta}. \tag{4.82}$$

Omdat de totale polariseerbaarheidstensor vaak niet goed bekend is, maar zijn spoor wel, wordt vaak gesteld

$$\alpha_{\alpha\beta} \approx \alpha_0 \delta_{\alpha\beta} \quad \text{met} \quad \alpha_0 = \frac{1}{3}\mathrm{Sp}[\overleftrightarrow{\alpha}].$$

Voor atomen in een S-toestand is deze relatie exact. De London formule (4.82) wordt dan

$$\begin{aligned}
E^{\mathrm{disp}}_{AB} &\approx -\alpha^A_0 \alpha^B_0 \frac{I_A I_B}{4(I_A + I_B)} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta,\delta}\\
&= -\alpha^A_0 \alpha^B_0 \frac{I_A I_B}{4(I_A + I_B)} T_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta}\\
&= -\alpha^A_0 \alpha^B_0 \frac{I_A I_B}{4(I_A + I_B)} \mathrm{Sp}[\overleftrightarrow{T}^2].
\end{aligned} \tag{4.83}$$

Het spoor van een tensor is onafhankelijk van de keuze van het assenstelsel:

$$\mathrm{Sp}[\mathbf{T}^2] = \mathrm{Sp}[\mathbf{RTR}^T\,\mathbf{RTR}^T],$$

dus we kunnen een assenstelsel kiezen waarin het spoor gemakkelijk berekend kan worden. De veldgradiënttensor wordt met vgl. (4.68) en de keuze $\boldsymbol{\rho} = (0, 0, 1)$

$$\overleftrightarrow{T} = \frac{1}{R^3}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix},$$

zodat $\mathrm{Sp}[\mathbf{T}^2] = 6/R^6$. Dus

$$E_{AB}^{\mathrm{disp}} \approx -\frac{3\alpha_0^A \alpha_0^B I_A I_B}{2(I_A + I_B)} R^{-6} \equiv \frac{C_6}{R^6}. \tag{4.84}$$

De coëfficiënt C_6 staat bekend als een *dispersiecoëfficiënt*.

Als een toepassing van vgl. (4.84) bekijken we twee waterstofatomen. De ionisatiepotentiaal $I_A = I_B = \frac{1}{2}$ a.u. De benaderde polariseerbaarheid van het waterstofatoom is $\alpha_0 = 4$ a.u. (zie paragraaf 4.3.3) en dus $E_{AB}^{\mathrm{disp}} \approx -6/R^6$. Dit is slechts een benaderde formule. Door de som over de aangeslagen toestanden semi-empirisch te bepalen vonden London en Eisenschitz $-6.47/R^6$ a.u. in plaats van $-6/R^6$. Meer exact uitrekenen geeft $-6.499/R^6$ a.u.

Vraag

62. Geef een schatting voor de dispersiecoëfficiënt C_6 in het geval van twee He-atomen. Aanwijzing: de eerste ionisatiepotentiaal van He is 24.6 eV en de polariseerbaarheid is 0.205 Å^3.

Aanhangsel A

Uitwerking vraagstukken

Vraag 1

- niet kwadratisch integreerbaar (dit wil zeggen $\notin L^2[\mathbf{R}]$) zijn:

(i) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 = \left[\frac{1}{3}x^3\right]_{-\infty}^{\infty} = \infty$$

(ii) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{2x} dx = \left[\frac{1}{2}e^{2x}\right]_{-\infty}^{\infty} = \infty$$

(v) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ikx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty$$

(vi) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2} = 2\int_{0}^{\infty} \frac{dx}{x^2} = 2\left[-\frac{1}{x}\right]_{0}^{\infty} = \infty$$

Opmerking: $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2} \neq \left[-\frac{1}{x}\right]_{-\infty}^{\infty} = 0$, vanwege de singulariteit bij $x = 0$.

(vii) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx = [x]_{-\infty}^{\infty} = \infty$$

- wel kwadratisch integreerbaar (dit wil zeggen $\in L^2[\mathbf{R}]$) zijn:

(iii) want:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2|x|}\, dx &= \int_{-\infty}^{0} e^{2x}\, dx + \int_{0}^{\infty} e^{-2x}\, dx \\ &= 2\int_{0}^{\infty} e^{-2x}\, dx = \left[-e^{-2x}\right]_{0}^{\infty} = 1\end{aligned}$$

(iv) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{1+x^2} = [\arctan\ x]_{-\infty}^{\infty} = \pi$$

(viii) want:

$$\int_{-\infty}^{\infty} 0dx = 0$$

(ix) want:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2|x|}\ dx &= \int_{-\infty}^{0} x^2 e^{2x}\ dx + \int_0^{\infty} x^2 e^{-2x}\ dx \\ &= 2\int_0^{\infty} x^2 e^{-2x}\ dx = 2\frac{d^2}{d\alpha^2}\int_0^{\infty} e^{-\alpha x}\ dx\ |_{\alpha=2} \\ &= 2\frac{d^2}{d\alpha^2}\left[-\frac{1}{\alpha}e^{-\alpha x}\right]_0^{\infty} |_{\alpha=2} = 2\frac{d^2}{d\alpha^2}\left[\frac{1}{\alpha}\right] |_{\alpha=2} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Vraag 2

De functie $\cos\theta e^{-r}$ is kwadratisch integreerbaar, want

$$\begin{aligned} &\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r^2 dr\ \cos^2\theta e^{-2r} \\ &\quad = \int_0^{\pi} \cos^2\theta\ \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r}\ dr \end{aligned}$$

stel $x = \cos\theta$ dan krijgen we

$$\int_{-1}^{1} x^2 dx \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r}\ dr = \frac{2}{3}\cdot 2\pi \cdot \frac{1}{4} = \frac{\pi}{3} \qquad \text{(zie vraag 1).}$$

Vraag 3

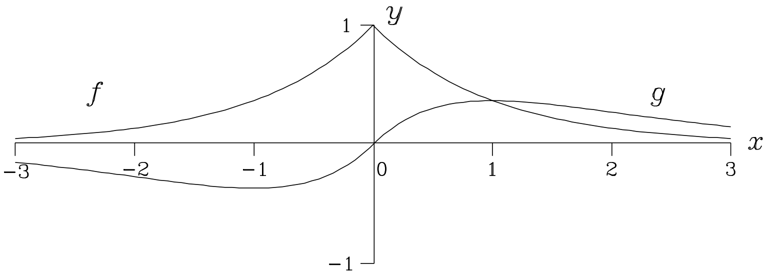
De functie $f \in L^2[\mathbf{R}^n]$, waarvoor geldt $f(x_1,\ldots,x_n) = 0 \in \mathbf{C}$ voor alle $(x_1 \ldots x_n)$ speelt de rol van nulvector.

Vraag 4

$$\langle\ \lambda_1\psi_1 - \lambda_2\psi_2 \mid \lambda_1\psi_1 - \lambda_2\psi_2\ \rangle = \int_{\mathbf{R}^n} \mid \lambda_1\psi_1(\vec{r}) - \lambda_2\psi_2(\vec{r})\ \mid^2\ d^n r$$

de modulus (norm) van een complex getal (in dit geval $\lambda_1\psi_1(\vec{r}) - \lambda_2\psi_2(\vec{r})$) is altijd ≥ 0, dus voor alle $\vec{r}$ geldt dat de integrand ≥ 0 is en dus is de hele integraal ≥ 0.

Vraag 5



$$f(x) = e^{-|x|} \text{ en } g(x) = (\hat{x}f)(x) = x\, e^{-|x|}.$$

Vraag 6

In het algemeen:

$$\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(\vec{r})) = \psi(\vec{r}) + x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}) \neq x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}),$$

dus de operatoren $x\frac{\partial}{\partial x}$ en $\frac{\partial}{\partial x}x$ zijn niet gelijk.

Vraag 7

$$\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right]\psi(\vec{r}) = x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}) - \frac{\partial}{\partial x}(x\psi(\vec{r})) = -\psi(\vec{r}) \qquad \text{(zie vraag 6)}$$

omdat het bovenstaande voor alle $\psi \in L^2[\mathbf{R}^3]$ geldt, mogen we de volgende operator vergelijking opstellen.

$$\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right] = -\hat{1}$$

Vraag 8

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \sum_{k=1}^{n} e^*_{ki}e_{kj} = \sum_{k=1}^{n} \delta_{ki}\delta_{kj} = \delta_{ij}$$

dus de basis $\{\vec{e}_i\}$ uit vgl. (1.9) is orthogonaal.

Vraag 9

Neem een willekeurige vector $\vec{v}$ uit $\mathbf{C}^n$:

$$\begin{aligned}\vec{v} = \begin{pmatrix} a_1 + ib_1 \\ \vdots \\ a_n + ib_n \end{pmatrix} &= (a_1 + ib_1)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + \ldots + (a_n + ib_n)\begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \sum_{k=1}^{n}(a_k + ib_k)\vec{e}_k\end{aligned}$$

dus $\{\vec{e}_i\}$ is ook een basis voor $\mathbf{C}^n$ omdat we complexe coëfficiënten voor de basisvectoren mogen plaatsen.

Vraag 10

Als voor een functie ϕ geldt $\lim_{x\to\infty} \phi(x) = a \neq 0$ dan

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mid \phi(x) \mid^2 dx = \infty \quad (\text{ hetzelfde geldt voor } \lim_{x\to-\infty} \phi(x) = a).$$

Dus voor een kwadratisch integreerbare functie moet gelden $\lim_{x\to\pm\infty} \phi(x) = 0$.

Opmerking: het omgekeerde geldt niet (zie vraag 1 (vi)).

Vraag 11

$$\langle\, \phi \,|\hat{A}\hat{B}|\, \psi \,\rangle = \langle\, \hat{A}^\dagger\phi \,|\hat{B}|\, \psi \,\rangle = \langle\, \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger\phi \mid \psi \,\rangle.$$

door tweemaal toepassen van de turnover rule. Maar ook

$$\langle\, \phi \,|\hat{A}\hat{B}|\, \psi \,\rangle = \langle\, (\hat{A}\hat{B})^\dagger\phi \mid \psi \,\rangle$$

dus $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$.
Enerzijds:

$$\begin{aligned}
\langle\, \phi \mid \lambda\hat{A} + \mu\hat{B} \mid \psi \,\rangle &= \lambda\langle\, \phi \mid \hat{A} \mid \psi \,\rangle + \mu\langle\, \phi \mid \hat{B} \mid \psi \,\rangle \\
&= \langle\, \lambda^*\hat{A}^\dagger\phi \mid \psi \,\rangle + \langle\, \mu^*\hat{B}^\dagger\phi \mid \psi \,\rangle \\
&= \langle\, (\lambda^*\hat{A}^\dagger + \mu^*\hat{B}^\dagger)\phi \mid \psi \,\rangle
\end{aligned}$$

Anderzijds:

$$\langle\, \phi \mid \lambda\hat{A} + \mu\hat{B} \mid \psi \,\rangle = \langle\, (\lambda\hat{A} + \mu\hat{B})^\dagger\phi \mid \psi \,\rangle$$

dus $(\lambda\hat{A} + \mu\hat{B})^\dagger = \lambda^*\hat{A}^\dagger + \mu^*\hat{B}^\dagger$.

Vraag 12

$$\begin{aligned}
\left(x\frac{d}{dx}\right)^\dagger &= \left(\frac{d}{dx}\right)^\dagger x^\dagger = \left(-\frac{d}{dx}\right)x \\
&= -\frac{d}{dx}x = -1 - x\frac{d}{dx}.
\end{aligned}$$

Hierbij is gebruik gemaakt van vraag 11 en 6. De operator $x\frac{d}{dx}$ is dus niet-Hermitisch

Vraag 13

(i) Zie voorbeeld 1 in Sec. 1.1.4.

(ii) Voorbeeld 2, Sec. 1.1.4: $\left(\frac{d}{dx}\right)^\dagger = -\frac{d}{dx}$. Voor de multiplicatieve operator i (d.w.z. vermenigvuldigen met i) geldt: $i^\dagger = i^* = -i$, dus

$$\begin{aligned}
\left(i\frac{d}{dx}\right)^\dagger &= \left(\frac{d}{dx}\right)^\dagger i^\dagger \quad \text{(vraag 11)} \\
&= -\frac{d}{dx}(-i) = i\frac{d}{dx} \\
&\Rightarrow\ i\frac{d}{dx} \text{ is een Hermitische operator}
\end{aligned}$$

Vraag 14

Uit vraag 12 volgt dat $x\frac{d}{dx}$ niet Hermitisch is; ook $\frac{d}{dx}x$ is niet Hermitisch.

Vraag 15

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i.$$

Vraag 16

Laat $c_i = \langle\, \chi_i \mid \psi \,\rangle$ de ket $\mid \psi \,\rangle$ in de basis $\{\chi_i\}$ representeren, dan wordt vgl. (1.21) in Sec. 1.1.6.

$$\langle\, \psi \mid \psi \,\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i$$

we weten $\langle\, \psi \mid \psi \,\rangle < \infty$ want ψ is kwadratisch integreerbaar, dus $\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i < \infty$ ofwel in woorden, de kolomvector (uit $\mathbf{C}^\infty$) die ψ representeert heeft een eindige norm.

Vraag 17

a.

$$\begin{aligned}
\mid v' \,\rangle = \hat{A}\hat{B} \mid v \,\rangle &= \hat{1}\hat{A}\hat{1}\hat{B}\hat{1} \mid v \,\rangle \\
&= \sum_{i,j,k} \mid v_i \,\rangle\langle\, v_i \,|\hat{A}|\, v_j \,\rangle\langle\, v_j \,|\hat{B}|\, v_k \,\rangle\langle\, v_k \mid v \,\rangle \\
\langle\, v_i \,|\hat{A}|\, v_j \,\rangle &= A_{ij} \quad (\mathbf{A} \text{ is de matrix representatie van } \hat{A}) \\
\langle\, v_j \,|\hat{B}|\, v_k \,\rangle &= B_{jk} \quad (\mathbf{B} \text{ is de matrix representatie van } \hat{B}) \\
\langle\, v_k \mid v \,\rangle &= c_k \quad (\vec{c} \text{ is de representatie van } \mid v \,\rangle)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mid v' \,\rangle = \sum_i \mid v_i \,\rangle \sum_{j,k} A_{ij} B_{jk} c_k &= \sum_i \mid v_i \,\rangle \sum_k (\mathbf{AB})_{ik} c_k \\
&\equiv \sum_i \mid v_i \,\rangle c_i'
\end{aligned}$$

dus $c'_i = \sum_k (\mathbf{AB})_{ik} c_k$ ofwel $\vec{c}\,' = (\mathbf{AB})\vec{c}$, dus $(\mathbf{AB})$ is de matrix representatie van $\hat{A}\hat{B}$.

b.

Met behulp van vgl. (1.25) $|\, v\,\rangle = \hat{A}|\, v'\,\rangle \Leftrightarrow \vec{c} = \mathbf{A}\vec{c}\,'$. Uitgeschreven:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c'_1 \\ \vdots \\ c'_n \end{pmatrix}$$

c.

$$\hat{A}|\, v\,\rangle = \sum_i \hat{A}|\, \chi_i\,\rangle\langle\, \chi_i \mid v\,\rangle = \alpha|\, v\,\rangle.$$

Projecteer met $\langle\, \chi_j \mid$ en schrijf $\langle\, \chi_k \mid v\,\rangle = c_k$

$$\sum_j \langle\, \chi_j\, |\hat{A}|\, \chi_i\,\rangle c_i = \alpha c_j \Rightarrow \mathbf{A}\vec{c} = \alpha\vec{c}$$

d.

$$\langle\, \psi\, |\hat{A}|\, \phi\,\rangle = \sum_{i,j} \langle\, \psi \mid \chi_i\,\rangle\langle\, \chi_i\, |\hat{A}|\, \chi_j\,\rangle\langle\, \chi_j \mid \phi\,\rangle = \sum_{i,j} d_i^* A_{ij} c_j = \vec{d}^{\,\dagger}\mathbf{A}\vec{c}$$

met $d_i^* = \langle\, \psi \mid \chi_i\,\rangle$ en $c_j = \langle\, \chi_j \mid \phi\,\rangle$

e.

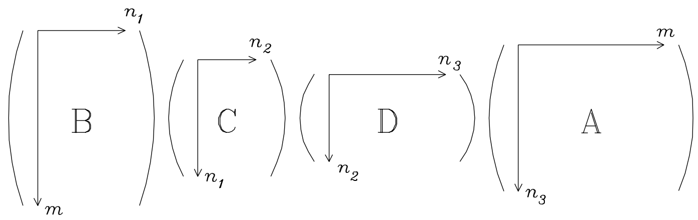
$$\mathbf{A}^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & (1+i)^* & (2+3i)^* \\ (1-i)^* & 2 & 0 \\ (2-3i)^* & 0 & 3 \end{pmatrix} = \mathbf{A}.$$

f.

Zie e.

g.

$$\sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=1}^{n_2}\sum_{k=1}^{n_3} A_{kq}B_{pi}C_{ij}D_{jk} = \sum_{i=1}^{n_1}\sum_{j=1}^{n_2}\sum_{k=1}^{n_3} B_{pi}C_{ij}D_{jk}A_{kq} = (\mathbf{BCDA})_{pq}.$$



Vraag 18

Neem inproduct (1.4):

$$\begin{aligned}
\langle \sum_{j=1}^{n} B_{ji} v_j \mid w \rangle &= \int_{\mathbf{R}^n} \left(\sum_{j=1}^{n} B_{ji} v_j(\vec{r}) \right)^* w(\vec{r}) d^n r \\
&= \int_{\mathbf{R}^n} \sum_{j=1}^{n} B_{ji}^* v_j^*(\vec{r}) w(\vec{r}) d^n r \\
&= \sum_{j=1}^{n} B_{ji}^* \int_{\mathbf{R}^n} v_j^*(\vec{r}) w(\vec{r}) d^n r = \sum_{j=1}^{n} B_{ji}^* \langle v_j \mid w \rangle
\end{aligned}$$

voor een reëel inproduct krijgen we

$$\langle \sum_{j=1}^{n} B_{ji} v_j \mid w \rangle = \sum_{j=1}^{n} B_{ji} \langle v_j \mid w \rangle$$

Vraag 19

(i) n n-dimensionale vectoren $\{\vec{c}_i \mid i = 1, \ldots, n\}$ zijn lineair onafhankelijk dan en slechts dan als $\det(\vec{c}_1, \ldots, \vec{c}_n) \neq 0$

$$\begin{vmatrix} 1 & -3 & -7 \\ 2 & 2 & 10 \\ 3 & -1 & 3 \end{vmatrix} = 0,$$

dus het gegeven stel vectoren is afhankelijk.

Stelling: Een stel orthonormale vectoren $\{\vec{v}_i \mid i = 1, \ldots, n\}$ is lineair onafhankelijk.

Bewijs: Bewijs uit het ongerijmde. Neem aan dat het stel lineair afhankelijk is, dan bestaat er volgens vgl. (1.37) een lineaire relatie $\sum_{i=1}^{n} c_i \vec{v}_i = 0$ met tenminste één coëfficiënt $c_i \neq 0$. Neem aan deze coëfficiënt is c_k. Dan

$$0 = \vec{v}_k \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} c_i \vec{v}_i \right) = \sum_{i=1}^{n} c_i \vec{v}_k \cdot \vec{v}_i = \sum_{i=1}^{n} c_i \delta_{ki} = c_k.$$

Tegenspraak!

(ii) Bewijs dat het gegeven stel vectoren orthonormaal is.

Neem bijv. vector 1 en vector 2:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta \\ \sin\alpha\cos\beta \\ -\sin\beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\alpha \\ \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix} = -\cos\alpha\cos\beta\sin\alpha + \sin\alpha\cos\beta\cos\alpha = 0.$$

Hetzelfde geldt voor de paren (1,3) en (2,3), dus het gegeven stel vectoren is orthogonaal.

De norm van de gegeven vectoren is 1, neem bijv. vector 2

$$\begin{pmatrix} -\sin\alpha \\ \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\alpha \\ \cos\alpha \\ 0 \end{pmatrix} = \sin^2\alpha + \cos^2\alpha = 1$$

dus het gegeven set vectoren is orthonormaal, q.e.d.

Vraag 20

Gegeven: $\hat{A}|\, v\,\rangle = \alpha|\, v\,\rangle$, dan $\lambda\hat{A}|\, v\,\rangle = \lambda\alpha|\, v\,\rangle$, $\hat{A}(\lambda|\, v\,\rangle) = \alpha(\lambda|\, v\,\rangle)$ (want $\hat{A}$ is lineair); dus $\lambda|\, v\,\rangle$ ook eigenvector van $\hat{A}$ met dezelfde eigenwaarde.

Vraag 21

We weten dat de H-atoom orbitals orthonormaal zijn, dit wil zeggen

$$\langle\, 2s \mid 2s\,\rangle = 1\ ,\ \langle\, 2s \mid 2p_1\,\rangle = 0, \ldots$$

dus met behulp van vraag 19 volgt dat zij lineair onafhankelijk zijn.

Vraag 22

ontaardingsgraad van	$\varepsilon_{n=3}$	is 9
ontaardingsgraad van	$\varepsilon_{n=4}$	is 16
ontaardingsgraad van	$\varepsilon_{n=k}$	is k^2

Vraag 23

Ruimte V opgespannen door $\{v_i\}$ is een vectorruimte. Definieer optelling $w = v_p + v_q$ en een scalaire vermenigvuldiging $u = \lambda v_p$ ($\lambda \in \mathbf{C}$). Als we V schrijven als

$$V = \{\alpha_1 v_1 + \ldots + \alpha_n v_n \mid \alpha_1, \ldots, \alpha_n \in \mathbf{C}\}$$

dan is simpel in te zien dat $u, w \in V$. De nulvector is een element van $V(\alpha_1 = \ldots = \alpha_n = 0)$ en elk element uit V heeft een inverse $(-\alpha_1 v_1 - \ldots - \alpha_n v_n)$ die ook in V ligt.

Vraag 24

Stel eigenruimte van $\hat{A}$ wordt opgespannen door $\{|\, v_i\,\rangle \mid i = 1, \ldots, g\}$. Een willekeurig element uit deze ruimte $|\, w\,\rangle = \sum_{i=1}^{g} c_i |\, vi\,\rangle$

$$\begin{aligned}
\hat{A}|\, w\,\rangle &= \sum_{i=1}^{g} c_i \hat{A}|\, v_i\,\rangle \quad (\hat{A} \text{ lineair}) \\
&= \sum_{i=1}^{g} c_i \alpha |\, v_i\,\rangle = \alpha \sum_{i=1}^{g} c_i |\, v_i\,\rangle = \alpha |\, w\,\rangle \qquad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Vraag 25

In vergelijking (1.41) weten we in principe nog niets van α. We hebben eigenlijk $n+1$ onbekenden $c_1, \ldots, c_n, \alpha$. In vergelijking (1.44) echter ligt α_i vast. We hebben nu n onbekenden $c_1, \ldots, c_n$.

Vraag 26

Complex getal $\alpha = a + ib$ $(a, b \in \mathbf{R})$ dan $\alpha^* = a - ib$.

Als $\alpha = \alpha^*$ dan

$$a + ib = a - ib \Longleftrightarrow 2ib = 0 \Longleftrightarrow b = 0$$

dus α reëel.

Vraag 27

1. $\mathbf{A}\vec{c}_k = \alpha_k \vec{c}_k$ ofwel $\sum_i A_{ji} c_{ik} = \alpha_k c_{jk}$ in bra-ket notatie:

$$\begin{aligned}
\sum_i \langle\, u_j\, |\hat{A}|\, u_i\,\rangle\langle\, u_i \mid v_k\,\rangle &= \alpha_k \langle\, u_j \mid v_k\,\rangle \\
\langle\, u_j\, |\hat{A}\hat{1}|\, v_k\,\rangle &= \alpha_k \langle\, u_j \mid v_k\,\rangle \\
\langle\, u_j\, |\hat{A}|\, v_k\,\rangle &= \alpha_k \langle\, u_j \mid v_k\,\rangle.
\end{aligned}$$

Vermenigvuldig met $|\, u_j\,\rangle$, sommeer over j dan $\hat{A}|\, v_k\,\rangle = \alpha_k |\, v_k\,\rangle$.

2.

$$\begin{aligned}
(\mathbf{C}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{C})_{pq} &= \sum_{i,j} (\mathbf{C}^\dagger)_{pi} \mathbf{A}_{ij} \mathbf{C}_{jq} \\
&= \sum_{i,j} \mathbf{C}^*_{ip} \mathbf{A}_{ij} \mathbf{C}_{jq}
\end{aligned}$$

in bra-ket notatie:

$$\begin{aligned}
&\sum_{i,j} \langle\, u_i \mid v_p \,\rangle^* \langle\, u_i \,|\hat{A}|\, u_j \,\rangle \langle\, u_j \mid v_q \,\rangle \\
&\qquad = \sum_{i,j} \langle\, v_p \mid u_i \,\rangle \langle\, u_i \,|\hat{A}|\, u_i \,\rangle \langle\, u_j \mid v_q \,\rangle \\
&\qquad = \langle\, v_p \,|\hat{1}\hat{A}\hat{1}|\, v_q \,\rangle = \langle\, v_p \,|\hat{A}|\, v_q \,\rangle = \alpha_q \langle\, v_p \mid v_q \,\rangle \\
&\qquad = \alpha_q \delta_{pq} \quad \text{(eigenvectoren bij een Hermitische operator)}
\end{aligned}$$

dus $(\mathbf{C}^\dagger \mathbf{A}\mathbf{C})_{pq} = \alpha_q \delta_{pq}$, ofwel $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{A}\mathbf{C} = \mathrm{diag}\,(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$.

Vraag 28

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}) &= z_1\delta(\vec{r}-\vec{r}_1) + z_2\delta(\vec{r}-\vec{r}_2) + z_3\delta(\vec{r}-\vec{r}_3) \\
\rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{3} z_i\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)
\end{aligned}$$

Vraag 29

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 &= \left[-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\right]^2 + \left[-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\right]^2 \\
&\quad + \left[-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right]^2 \text{(scalaire operator).}
\end{aligned}$$

Werk de eerste term uit:

$$\begin{aligned}
\left[-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\right]^2 &= -\hbar^2\left\{y\frac{\partial}{\partial z}\left(y\frac{\partial}{\partial z}\right) - y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial y}\right)\right. \\
&\qquad \left. -z\frac{\partial}{\partial y}\left(y\frac{\partial}{\partial z}\right) + z\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial z}\right)\right\} \\
&= -\hbar^2\left\{y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} - y\frac{\partial}{\partial y} - z\frac{\partial}{\partial z}.\right\}
\end{aligned}$$

De andere twee termen geven soortgelijke uitdrukkingen. In totaal

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 = -\hbar^2\Biggl\{ & x^2\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + y^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + z^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \\
& - 2xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} - 2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} - 2xz\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} \\
& - 2x\frac{\partial}{\partial x} - 2y\frac{\partial}{\partial y} - 2z\frac{\partial}{\partial z}\Biggr\}.
\end{aligned}$$

Vraag 30

$$\begin{aligned}\sum_i \mathcal{P}(\alpha_i) &= \sum_i \sum_{j=1}^{g_i} \frac{|\langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle|^2}{\langle\, \psi \mid \psi\,\rangle} = \langle\, \psi \mid \psi\,\rangle^{-1} \sum_i \sum_{j=1}^{g_i} \langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle^* \langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle \\ &= \langle\, \psi \mid \psi\,\rangle^{-1} \sum_i \sum_{j=1}^{g_i} \langle\, \psi \mid v_{ij}\,\rangle \langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle \\ &= \langle\, \psi \mid \psi\,\rangle^{-1} \langle\, \psi \,|\hat{1}|\, \psi\,\rangle = 1\end{aligned}$$

Vraag 31

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \sum_{i=1}^{M} \alpha_i \mathcal{P}(\alpha_i) = \langle\, \psi \mid \psi\,\rangle^{-1} \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{g_i} \alpha_i \langle\, \psi \mid v_{ij}\,\rangle \langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle \\ &= \langle\, \psi \mid \psi\,\rangle^{-1} \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{g_i} \langle\, \psi \,|\hat{A}|\, v_{ij}\,\rangle \langle\, v_{ij} \mid \psi\,\rangle \\ \lim_{M\to\infty} \bar{A} &= \langle\, \psi \mid \psi\,\rangle^{-1} \cdot \langle\, \psi \,|\hat{A}\hat{1}|\, \psi\,\rangle = \frac{\langle\, \psi \,|\hat{A}|\, \psi\,\rangle}{\langle\, \psi \mid \psi\,\rangle} = \langle \hat{A} \rangle_\psi\end{aligned}$$

Opmerking:

$$\hat{A}|\, v_{ij}\,\rangle = \alpha_i |\, v_{ij}\,\rangle$$

Vraag 32

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0 \;\Leftrightarrow\; \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \;\Leftrightarrow\; \hat{A}\hat{1}\hat{B} = \hat{B}\hat{1}\hat{A}$$

Neem een basis $\{|\, v_i\,\rangle, i = 1, \ldots, N\}$, dan geldt voor alle $i, j \in [1, N]$:

$$\begin{aligned}\langle\, v_i \,|\hat{A}\hat{1}\hat{B}|\, v_j\,\rangle &= \langle\, v_i \,|\hat{B}\hat{1}\hat{A}|\, v_j\,\rangle \\ \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{N} \langle\, v_i \,|\hat{A}|\, v_k\,\rangle \langle\, v_k \,|\hat{B}|\, v_j\,\rangle &= \sum_{k=1}^{N} \langle\, v_i \,|\hat{B}|\, v_k\,\rangle \langle\, v_k \,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle\end{aligned}$$

Schrijf $A_{ij} := \langle\, v_i \,|\hat{A}|\, v_j\,\rangle$ en $B_{ij} := \langle\, v_i \,|\hat{B}|\, v_j\,\rangle$ dan

$$\begin{aligned}&\Leftrightarrow \sum_{k=1}^{N} A_{ik} B_{kj} = \sum_{k=1}^{N} B_{ik} A_{kj} \\ &\Leftrightarrow (\mathbf{AB})_{ij} = (\mathbf{BA})_{ij} \qquad \text{(voor alle } i, j\text{)} \\ &\Leftrightarrow \mathbf{AB} = \mathbf{BA}\end{aligned}$$

Vraag 33

Stel $|\ \psi\ \rangle$ is een eigenfunctie van $\hat{A}$, dat wil zeggen

$$\begin{aligned} \hat{A}|\ \psi\ \rangle &= \alpha|\ \psi\ \rangle \quad (\alpha \in \mathbf{C})\ ,\ \text{dan} \\ \hat{A}^2|\ \psi\ \rangle &= \hat{A}(\alpha|\ \psi\ \rangle) = \alpha\hat{A}|\ \psi\ \rangle = \alpha^2|\ \psi\ \rangle \end{aligned}$$

dus:

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}^2\rangle_\psi &= \frac{\langle\ \psi\ |\hat{A}^2|\ \psi\ \rangle}{\langle\ \psi\ |\ \psi\ \rangle} = \frac{\alpha^2\langle\ \psi\ |\ \psi\ \rangle}{\langle\ \psi\ |\ \psi\ \rangle} = \alpha^2 \\ \langle\hat{A}\rangle_\psi^2 &= \left(\frac{\langle\ \psi\ |\hat{A}|\ \psi\ \rangle}{\langle\ \psi\ |\ \psi\ \rangle}\right)^2 = \left(\frac{\alpha\langle\ \psi\ |\ \psi\ \rangle}{\langle\ \psi\ |\ \psi\ \rangle}\right)^2 = \alpha^2 \end{aligned}$$

dan

$$\Delta A = \left(\langle A^2\rangle_\psi - \langle A\rangle_\psi^2\right)^{1/2} = \left(\alpha^2 - \alpha^2\right)^{1/2} = 0.$$

Vraag 34

Neem aan dat $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ genormeerd is, dan

$$\begin{aligned} \langle\rho\rangle &= \int \psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \sum_i e_i\ \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}_i)\ \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\ d^3r_1\ d^3r_2 \\ &= e_1 \int \psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\ \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}_1)\ \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\ d^3r_1\ d^3r_2 \\ &+ e_2 \int \psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\ \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}_2)\ \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\ d^3r_1\ d^3r_2 \\ &= e_1 \int |\ \psi(\vec{r}_0,\vec{r}_2)\ |^2\ \ d^3r_2 + e_2 \int |\ \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_0)\ |^2\ \ d^3r_1. \end{aligned}$$

In woorden: e_1 maal de kans dat deeltje 1 zich op plaats $\vec{r}_0$ bevindt ongeacht de plaats van deeltje 2 (integreer over r_2) plus e_2 maal de kans dat deeltje 2 zich op plaats $\vec{r}_0$ bevindt ongeacht de plaats van deeltje 1 (integreer over r_1). Merk op dat $\langle\rho\rangle$ een functie van $\vec{r}_0$ is.

Vraag 35

$$\mathcal{P}(E_k) = \frac{|\ \langle\ \phi_k\ |\ \psi(t)\ \rangle\ |^2}{\langle\ \psi(t)\ |\ \psi(t)\ \rangle} \quad \text{(neem aan dat er geen ontaarding is)}$$

$\{|\ \phi_k\ \rangle\}$ vormen een *orthonormale* (eigenfuncties van een Hermitische operator) basis voor de toestandsruimte. Beschouw eerst:

$$\begin{aligned} \langle\ \psi(t)\ |\ \psi(t)\ \rangle &= \sum_{n,m} c_m^*(t_0)e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}c_n(t_0)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\langle\ \phi_m\ |\ \phi_n\ \rangle \\ &= \sum_n c_n^*(t_0)c_n(t_0) = \sum_n |\ c_n(t_0)\ |^2 \ \ \text{dit is tijdsonafhankelijk,} \end{aligned}$$

het is $\langle\ \psi(t_0) \mid \psi(t_0)\ \rangle$. Beschouw nu:

$$
\begin{aligned}
\mid \langle\ \phi_k \mid \psi(t)\ \rangle \mid^2 &= \mid \sum_n c_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \langle\ \phi_k \mid \phi_n\ \rangle \mid^2 \\
&= \mid c_k(t_0) e^{-iE_k(t-t_0)/\hbar} \mid^2 \\
&= \mid c_k(t_0) \mid^2 \quad \text{ook dit is tijdsonafhankelijk}
\end{aligned}
$$

dus $\mathcal{P}(E_k)$ is tijdsonafhankelijk.

Opmerking: $\mid e^{-i\varphi} \mid = 1$, voor alle $\varphi \in \mathbf{R}$.

Vraag 36

(i) De impulsoperator $\hat{p}$ is gegeven door (in a.u.)

$$\hat{p} = -i\frac{d}{dx}$$

Beschouw twee functies $\chi_1(x)$ en $\chi_2(x)$ die beiden aan de periodieke randvoorwaarde voldoen. Via partiëel integreren krijgen we

$$
\begin{aligned}
\langle \chi_1 | \hat{p} | \chi_2 \rangle &= -i \int_{-L/2}^{L/2} \chi_1(x)^* \frac{d\chi_2(x)}{dx} dx \\
&= -i \Big[\chi_1(x)^* \chi_2(x) \Big]_{-L/2}^{L/2} + i \int_{-L/2}^{L/2} \frac{d\chi_1(x)^*}{dx} \chi_2(x) dx \\
&= -i \left\{ \chi_1\left(\tfrac{L}{2}\right)^* \chi_2\left(\tfrac{L}{2}\right) - \chi_1\left(-\tfrac{L}{2}\right)^* \chi_2\left(-\tfrac{L}{2}\right) \right\} \\
&\quad + \int_{-L/2}^{L/2} \left(-i\frac{d\chi_1}{dx} \right)^* \chi_2(x) dx.
\end{aligned}
$$

De uitdrukking tussen accolades is 0 vanwege de periodieke randvoorwaarde en de integraal is $\langle \hat{p}\chi_1 | \chi_2 \rangle$.

(ii) Het electron is vrij, d.w.z. het heeft geen potentiële energie, dus

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} = \frac{1}{2}\hat{p}\hat{p}, \qquad (m = 1)$$

Uit de stelling $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$ volgt $\hat{H}^\dagger = \frac{1}{2} p^\dagger p^\dagger \Rightarrow \hat{H}^\dagger = \hat{H}$.

(iii) De tijdsonafhankelijke Schrödinger vergelijking is

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x),$$

waarin E reëel (en onbepaald). Als oplossingsfunctie proberen we

$$\varphi(x) = Ae^{Bx}.$$

De Schrödinger vergelijking wordt

$$-\frac{1}{2}AB^2e^{Bx} = EAe^{Bx},$$

dus

$$-\frac{1}{2}B^2 = E \Rightarrow B = i\sqrt{2E}$$

De periodieke randvoorwaarde toegepast op

$$\varphi(x) = Ae^{i\sqrt{2E}x}$$

geeft

$$Ae^{-i\sqrt{2E}\frac{L}{2}} = Ae^{i\sqrt{2E}\frac{L}{2}}.$$

Dit kan alleen als

$$\tfrac{L}{2}\sqrt{2E} = k\pi \ , \quad k = 0, \pm 1, +2, \ldots .$$

Dus de randvoorwaarde geeft quantisatie van E, dit wil zeggen alleen

$$E_k = \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi k}{L}\right)^2 \tag{A.1}$$

geeft eigenfuncties die aan deze randvoorwaarde voldoen. Voor $k \neq 0$ zijn er twee lineair onafhankelijke eigenfuncties die bij E_k behoren:

$$\varphi_{\pm|k|}(x) = e^{\pm i|k|\frac{2\pi}{L}x} \tag{A.2}$$

De ontaardingsgraad van E_k, $k \neq 0$, is 2. Normering van φ_k geeft de integratieconstante A:

$$1 = \langle\varphi_k|\varphi_k\rangle = A^2\int_{-L/2}^{L/2} e^{-ik\frac{2\pi}{L}x}e^{+ik\frac{2\pi}{L}x}dx = A^2\int_{-L/2}^{L/2}dx = A^2L.$$

Dus $A = \sqrt{\frac{1}{L}}$.

(iv) Normering van $\Psi(x)$:

$$\begin{aligned} 1 = & \quad N^2\textstyle\int_{-L/2}^{L/2} e^{2\cos\frac{2\pi}{L}x}dx = N^2\frac{L}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} e^{2\cos\vartheta}d\vartheta \\ = & \quad N^2 \cdot L \cdot I_0(2)\ , \qquad \text{waarbij} \qquad I_0(2) = 2.279585. \end{aligned}$$

Dus

$$N = \Big[L \cdot I_0(2)\Big]^{\frac{1}{2}}.$$

(v) Symmetrieaanpassing van de functies $\varphi_{\pm|k|}(x)$ vgl. (A.2) is eenvoudig, want $\cos\left(k\frac{2\pi}{L}x\right)$ is symmetrisch en $\sin\left(k\frac{2\pi}{L}x\right)$ is antisymmetrisch. Dus (met $\vartheta = \frac{2\pi}{L}x$)

$$\begin{aligned} \cos|k|\vartheta &= \frac{1}{2}\left(e^{i|k|\vartheta} + e^{-i|k|\vartheta}\right) \\ \sin|k|\vartheta &= -\tfrac{i}{2}\left(e^{i|k|\vartheta} - e^{-i|k|\vartheta}\right). \end{aligned}$$

Als we van nu af aan afspreken dat $k > 0$, mogen we de absoluutstrepen weglaten. Uit de Fourieranalyse weten we dat het stelsel

$$\{\cos k\vartheta\ ,\ \sin k\vartheta\ |k = 0, 1, \ldots\}$$

volledig is.

Schrijf $\chi_k(x) = N_k \cos\left(k\frac{2\pi}{L}x\right)$ en bereken N_k. Als $k = 0$ krijgen we

$$1 = \langle\chi_0|\chi_0\rangle = N_0^2 \int_{-L/2}^{L/2} dx = L \cdot N_0^2 \Rightarrow N_0 = \sqrt{\tfrac{1}{L}}.$$

Als $k \neq 0$ krijgen we

$$1 = \langle\chi_k|\chi_k\rangle = N_k^2 \frac{L}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2(k\vartheta) d\vartheta = N_k^2 \frac{L}{2},$$

waarbij we gebruikt hebben dat de integraal π is, dus $N_k = \sqrt{\tfrac{2}{L}}$. Evenzo krijgen we voor de normeringsconstante van $\sin\left(k\frac{2\pi}{L}x\right)$ de waarde $\sqrt{\tfrac{2}{L}}$.

De cosinusfuncties zijn orthogonaal op de sinusfuncties. Dit volgt direct uit hun verschillend symmetriegedrag onder $x \to -x$, maar het kan natuurlijk ook door directe integratie bewezen worden.

De orthogonaliteit van $\cos k\vartheta$ en $\cos l\vartheta$, $k \neq l$ en $k, l > 0$ kan verkregen worden door te beschouwen

$$\begin{aligned} \langle\cos k\vartheta|\cos l\vartheta\rangle &= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} \left(e^{-ik\vartheta} + e^{ik\vartheta}\right)\left(e^{il\vartheta} + e^{-il\vartheta}\right) d\vartheta \\ &= \frac{1}{4}\left(4\pi\delta_{k,l} + 4\pi\delta_{k,-l}\right) = \pi\delta_{k,l}. \end{aligned}$$

Evenzo laat men zien dat

$$\langle\sin k\vartheta|\sin l\vartheta\rangle = \pi\delta_{k,l}.$$

We schrijven gemakshalve voor de symmetrische functies $\{\chi_k(x)\}$, waarbij dus

$$\begin{aligned}\chi_0(x) &= \sqrt{\tfrac{1}{L}}\\ \chi_k(x) &= \sqrt{\tfrac{2}{L}}\cos(k\frac{2\pi}{L}x).\end{aligned}$$

Dit is een orthonormaal stel.

(vi) Omdat $\Psi(x)$ symmetrisch is, dragen alleen cosinusfuncties bij, dus

$$\Psi(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k\chi_k(x).$$

De coefficient a_k volgt door projectie met $\langle\chi_k|$, dit wil zeggen

$$a_k = \langle\chi_k|\Psi\rangle.$$

Dus

$$\begin{aligned}a_0 &= \left(\sqrt{\tfrac{1}{L}}\right)\left(\sqrt{\tfrac{1}{L\cdot I_0(2)}}\right)\int_{-L/2}^{L/2} e^{\cos\frac{2\pi}{L}x}dx\\ &= \tfrac{1}{L}\left(\sqrt{\tfrac{1}{I_0(2)}}\right)\left(\tfrac{L}{2\pi}\right)\int_{-\pi}^{\pi} e^{\cos\vartheta}d\vartheta\\ &= \frac{I_0(1)}{\sqrt{I_0(2)}}.\end{aligned}$$

Voor $k \neq 0$ krijgen we

$$\begin{aligned}a_k &= \tfrac{1}{L}\left(\sqrt{\tfrac{2}{I_0(2)}}\right)\left(\tfrac{L}{2\pi}\right)\int_{-\pi}^{\pi} e^{\cos\vartheta}\cos(k\vartheta)d\vartheta\\ &= \sqrt{\tfrac{2}{I_0(2)}}\quad I_k(1).\end{aligned}$$

(vii) Gebruik formule (1.60)

$$w_k = \mathcal{P}(E_k) = \sum_{j=1}^{g_k}\frac{|\langle\ v_{kj}\mid\Psi\ \rangle|^2}{\langle\ \Psi\mid\Psi\ \rangle}$$

in dit geval hebben we $g_0 = 1$ en $v_{01} = \chi_0$ is symmetrisch, verder geldt $g_k = 2\quad(k > 0)$ echter $v_{k2} = \sqrt{\tfrac{2}{L}}\sin(k\vartheta)$ is antisymmetrisch zodat $\langle\ v_{k2}\mid\Psi\ \rangle = 0$, omdat $\Psi(x)$ symmetrisch is; verder geldt $v_{k1} = \chi_k$, dus

$$w_k = \frac{|\langle\ \chi_k\mid\Psi\ \rangle|^2}{\langle\ \Psi\mid\Psi\ \rangle}$$

In het onderhavige geval is Ψ genormeerd dus

$$
\begin{aligned}
w_0 &= |\langle\chi_0|\Psi\rangle|^2 = a_0^2 = \frac{I_0(1)^2}{I_0(2)} \\
w_k &= |\langle\chi_k|\Psi\rangle|^2 = a_k^2 = 2\frac{I_k(1)^2}{I_0(2)} \ , \ k > 0.
\end{aligned}
$$

De energie $E_k = \frac{1}{2}\, k^2$ wordt gemeten met de volgende waarschijnlijkheden w_k:

$$
\begin{aligned}
E_0 &= 0 \ , \ w_0 = 70.32\% \\
E_1 &= \frac{1}{2} \ , \ w_1 = 28.02\% \\
E_2 &= 2 \ , \ w_2 = 1.62\% \\
E_3 &= 4\frac{1}{2}, \ w_3 = 0.04\%.
\end{aligned}
$$

De energiewaarde E= 1 en 4 zijn geen eigenwaarden en worden dus met waarschijnlijkheid 0 (exact) gemeten. De energiewaarde $40\frac{1}{2}$ is de eigenwaarde met $k = 9$. De waarschijnlijkheid $w_9 = 26.7\ 10^{-16}\%$. Dit is klein maar niet nul!

Opmerking

Deze waarschijnlijkheidsverdeling doet aan een Boltzmann verdeling denken. Het heeft er echter *niets* mee te maken. (We hebben *één* deeltje bij temp. T = 0° K).

(viii) Een benadering voor $\langle E\rangle$ is:

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle &= w_0E_0 + w_1E_1 + w_2E_2 + w_3E_3 \\
&= 0 + 0.2802 \cdot (\frac{1}{2}) + 0.0162 \cdot (2) + 0.0004 \cdot (4\frac{1}{2}) \\
&= 0.1743 \text{ (a.u., } L = 2\pi).
\end{aligned}
$$

(ix) De exacte uitdrukking voor $\langle E\rangle$ is:

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle &= -\frac{1}{2}N^2 \int_{-L/2}^{L/2} e^{\cos\frac{2\pi}{L}x} \frac{d^2}{dx^2} e^{\cos\frac{2\pi}{L}x} dx \\
&= -\frac{1}{2}N^2 \frac{L}{2\pi} \int_{-L/2}^{L/2} e^{\cos\vartheta} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \frac{d^2}{d\vartheta^2} e^{\cos\vartheta} d\vartheta \ .
\end{aligned}
$$

Er geldt

$$
\frac{d^2}{d\vartheta^2} e^{\cos\vartheta} = \left\{-\cos\vartheta e^{\cos\vartheta} + \sin^2\vartheta e^{\cos\vartheta}\right\}.
$$

Gebruik dat $N = \sqrt{\frac{1}{L \cdot I_0(2)}}$ en we krijgen

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{L \cdot I_0(2)} \cdot \frac{2\pi}{L} \left\{ -\int_{-\pi}^{\pi} e^{2\cos\vartheta} \cos\vartheta d\vartheta \right. \\
&\qquad \left. + \int_{-\pi}^{\pi} e^{2\cos\vartheta} \sin^2\vartheta d\vartheta \right\} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{1}{I_0(2)} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \left\{ -I_1(2) + \frac{1}{2} I_1(2) \right\} \\
&= \frac{1}{4} \frac{I_1(2)}{I_0(2)} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2.
\end{aligned}$$

Als we nemen $L = 2\pi$, vinden we

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4} \frac{I_1(2)}{I_0(2)} = 0.1744437.$$

(x) Vul $\Psi(x,t)$ in de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking (neem $L = 2\pi$) in,

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \sum_k b_k(t) \cos(kx) &= i \frac{d}{dt} \sum_k b_k(t) \cos(kx) \\
\sum_k \frac{1}{2} k^2 b_k(t) \cos(kx) &= \sum_k i \frac{db_k}{dt} \cos(kx).
\end{aligned}$$

Omdat het stelsel $\{\cos(kx)\}$ lineair onafhankelijk is mogen we de coefficienten links en rechts gelijkstellen,

$$\frac{1}{2} k^2 b_k(t) = i \, \frac{db_k(t)}{dt}.$$

Oplossing geeft

$$b_k(t) = e^{-\frac{1}{2} i k^2 (t - t_0)} b_k(t_0).$$

Beginvoorwaarde $\Psi(x, t_0) = \Psi(x)$ geeft

$$b_k(t_0) = N_k \, a_k.$$

Zie vraag 5 en 6 voor respectievelijk N_k en a_k.

(xi) Ladingsdichtheidsoperator in $x = 0$ is de Dirac deltafunctie

$$\hat{\varrho}(0) = \delta(x) \quad (e = 1 \text{ in a.u.}).$$

Dus

$$\langle \hat{\varrho}(0) \rangle_t = \frac{\langle \Psi(x,t) | \hat{\varrho}(0) | \Psi(x,t) \rangle}{\langle \Psi(x,t) | \Psi(x,t) \rangle}$$

In paragraaf 1.2.4 is bewezen dat voor een oplossing $\Psi(x,t)$ van de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking geldt dat

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi(x,t)|\Psi(x,t)\rangle = 0.$$

Met andere woorden de norm van de golffunctie is tijdsonafhankelijk en dus

$$\langle\Psi(x,t)|\Psi(x,t)\rangle = \langle\Psi(x,t_0)|\Psi(x,t_0)\rangle = 1.$$

Dus ($L = 2\pi$)

$$\begin{aligned}
\langle\hat{\varrho}(0)\rangle_t &= \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} b_k(t)^* b_l(t)\langle\cos kx|\delta(x)|\cos lx\rangle \\
&= \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} b_k(t)^* b_l(t) = \sum_{k,l} a_k a_l e^{\frac{1}{2}i(k^2-l^2)(t-t_0)} N_k\, N_l \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} N_k^2\, a_k^2 + \sum_{k>l} N_k\, N_l a_k a_l \left(e^{\frac{1}{2}i(k^2-l^2)(t-t_0)}\right. \\
&\qquad\qquad \left. + e^{\frac{1}{2}i(l^2-k^2)(t-t_0)}\right) \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} N_k^2 a_k^2 + \sum_{k>l} 2N_k\, N_l a_k a_l \cos\left(\frac{1}{2}(k^2-l^2)(t-t_0)\right)
\end{aligned}$$

Bekijk (in benadering) alleen $k, l = 0, 1$ dan

$$\begin{aligned}
2\pi\,\langle\varrho(0)\rangle_t &\approx a_0^2 + 2a_1^2 + 2\sqrt{2}a_1 a_0 \cos\left(\frac{1}{2}(t-t_0)\right) \\
&= 1.2636 + 1.2554\cos\left(\frac{1}{2}(t-t_0)\right).
\end{aligned}$$

We zien dat door de aanwezigheid van de interferentie term de ladingsdichtheid in de oorsprong oscilleert in de tijd.

Opmerking: De verwachtingswaarde van $\hat{H}$ wordt op dezelfde manier

$$\langle\hat{H}\rangle = \sum_k |b_k|^2 \frac{1}{2}k^2 = \frac{1}{2}\sum_k b_k(t_0)^2 k^2$$

en is dus tijdsonafhankelijk. Dus voor dit systeem — dat geen interactie heeft met zijn omgeving — geldt de wet van behoud van energie. (Misschien ten overvloede: dit geldt voor de verwachtingswaarde, niet voor individuele meetwaarden).

Vraag 37

Stel P_1 en P_2 corresponderen respectievelijk met de vectoren $\vec{r}_1$ en $\vec{r}_2$ in $\mathbf{R}^3$ dan:

$$d(P_1, P_2) = [(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)]^{1/2}.$$

Vraag 38

$$\begin{aligned} d(\phi, \psi) = 0 \quad & \Leftrightarrow \quad \langle\, \phi - \psi \mid \phi - \psi \,\rangle^{1/2} = 0 \;\Leftrightarrow\; \langle\, \phi - \psi \mid \phi - \psi \,\rangle = 0 \\ & \Leftrightarrow \quad \phi - \psi = 0 \;\Leftrightarrow\; \phi = \psi \end{aligned}$$

waarbij we in de een na laatste stap de volgende eigenschap van het inproduct hebben gebruikt:

$$\langle\, v \mid v \,\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \mid v \,\rangle = 0 \in L^2[\mathbf{R}^n].$$

Vraag 39

$$d(\phi, \psi) = \langle\, \phi - \psi \mid \phi - \psi \,\rangle^{1/2} = [\langle\, \phi \mid \phi \,\rangle + \langle\, \psi \mid \psi \,\rangle - (\langle\, \phi \mid \psi \,\rangle + \langle\, \psi \mid \phi \,\rangle)]^{1/2} \geq 0$$

dus $d(\phi, \psi)$ is minimaal, bij constante $\langle\, \phi \mid \phi \,\rangle$ en $\langle\, \psi \mid \psi \,\rangle$ (beide ≥ 0), als $(\langle\, \phi \mid \psi \,\rangle + \langle\, \psi \mid \phi \,\rangle)$ maximaal is

$$\langle\, \phi \mid \psi \,\rangle + \langle\, \psi \mid \phi \,\rangle = \langle\, \phi \mid \psi \,\rangle + \langle\, \phi \mid \psi \,\rangle^* = 2\mathcal{R}e\langle\, \phi \mid \psi \,\rangle.$$

Voor reële ϕ en ψ zien we dat hun afstand minimaal is als hun overlap maximaal is.

Vraag 40

(i) Vergelijking (2.5):

$$\langle\, \phi \mid \phi \,\rangle = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{6/4} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2\, e^{-2\alpha r^2}\, dr$$

Integraal over de hoeken

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = 2\pi[-\cos\theta]_0^{\pi} = 4\pi,$$

(is het oppervlak van een eenheidsbol in $\mathbf{R}^3$).

Voor de integraal over r maken we gebruik van formule (2.8) met $m = 1$, dan

$$\int_0^{\infty} r^2\, e^{-2\alpha r^2}\, dr = \frac{2!}{1!}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\,\frac{1}{2\alpha}\,\frac{1}{2^3} = \frac{1}{8\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

dus

$$\langle\, \phi \mid \phi \,\rangle = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{6/4} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{8\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} = 1 \quad \text{dus } \mid \phi \,\rangle \text{ is genormeerd.}$$

(ii) Vergelijking (2.7)

$$\langle\, \psi \mid \psi \,\rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2\, e^{-2r}\, dr = \frac{1}{\pi} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{4} = 1,$$

(zie ook vraag 1).

Vraag 41

$$\langle\, \phi\, |\hat{H}|\, \phi \,\rangle = \int_{\mathbf{R}^3} \phi^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{r} \right) \phi(\vec{r}) d^3r.$$

Merk op dat $|\, \phi \,\rangle$ hoek onafhankelijk is, zodat we slechts de eerste term van de kinetische energieoperator uit vgl. (2.10) hoeven te beschouwen, dus:

$$\langle\, \phi\, |\hat{H}|\, \phi \,\rangle = 4\pi \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{6/4} \int_0^{\infty} r^2\, dr\, e^{-\alpha r^2} \left(-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \right) e^{-\alpha r^2}$$

waarbij 4π afkomstig is van de integratie over de hoeken θ en φ (zie ook vraag 40).

$$-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} e^{-\alpha r^2} \right)\right) = 3\alpha\, e^{-\alpha r^2} - 2\alpha^2\, r^2\, e^{-\alpha r^2}$$

$$\begin{aligned}
\langle\, \phi\, |\hat{H}|\, \phi \,\rangle &= 4\pi \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} r^2\, dr\, e^{-\alpha r^2} \left(3\alpha - 2\alpha^2 r^2 - \frac{1}{r} \right) e^{-\alpha r^2} \\
&= 4\pi \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \left\{ 3\alpha \int_0^{\infty} r^2\, e^{-2\alpha r^2}\, dr - 2\alpha^2 \int_0^{\infty} r^4\, e^{-2\alpha r^2}\, dr \right. \\
&\qquad \left. - \int_0^{\infty} r\, e^{-2\alpha r^2} dr \right\}
\end{aligned}$$

Gebruik nu de formules (2.8) en (2.9) om de resterende integralen te berekenen (opmerking: $0! = 1$).

$$\begin{aligned}
\langle\, \phi\, |\hat{H}|\, \phi \,\rangle &= 4\pi \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \left\{ 3\alpha \frac{1}{8\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - 2\alpha^2 \frac{3}{32\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{1}{4\alpha} \right\} \\
&= 4\pi \frac{2\alpha}{\pi} \left\{ \frac{3}{8} - \frac{6}{32} - \frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \right\} \\
&= \frac{3}{2}\alpha - \sqrt{\frac{8\alpha}{\pi}}.
\end{aligned}$$

Vraag 42

We moeten het volgende eigenwaarde probleem

$$\begin{pmatrix} a+\lambda & 0 & 0 \\ 0 & b+\lambda & d \\ 0 & d & c+\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 0 \in \mathbf{R}^3$$

oplossen, waarbij we achteraf de eigenvectors moeten normeren vanwege de gegeven beperkende voorwaarde. De λ's worden gevonden door de determinant van bovenstaande matrix nul te stellen:

$$\begin{vmatrix} a+\lambda & 0 & 0 \\ 0 & b+\lambda & d \\ 0 & d & c+\lambda \end{vmatrix} = 0 \in \mathbf{R}.$$

Bovenstaande determinant separeert in een 1×1 en een 2×2 blok.

Eigenwaarden

1. 1×1 blok:
$$a + \lambda = 0 \Rightarrow \lambda_1 = -a$$

2. 2×2 blok:
$$\begin{vmatrix} b+\lambda & d \\ d & c+\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \quad & (b+\lambda)(c+\lambda) - d^2 = 0 \Leftrightarrow \lambda^2 + (b+c)\lambda + (bc - d^2) = 0 \\ \Rightarrow \quad & \lambda_{2,3} = -\frac{1}{2}(b+c) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(b+c)^2 - 4(bc-d^2)} \end{aligned}$$

deze eigenwaarden zijn altijd reëel want

$$(b+c)^2 - 4(bc - d^2) = (b-c)^2 + 4d^2 > 0,$$

en dit moet wel omdat de matrix Hermitisch is.

Eigenvectoren

1. 1×1 blok: De eigenvector is in dit geval triviaal $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ (genormeerd).

2. 2×2 blok: De eerste component van de eigenvectoren bij λ_2 en λ_3 is uiteraard nul ($a + \lambda_i \neq 0$, $i = 2, 3 \Rightarrow x = 0$). Substitutie van zowel λ_2 als λ_3 in het 2×2 blok levert een afhankelijk stelsel op (d.w.z. we kunnen slechts het quotiënt van y en z bepalen), immers we hebben de determinant nul gesteld.

We vinden: $(b+\lambda_i)y + dz = 0$, $i = 2, 3$. De ongenormeerde eigenvectoren zijn dus

$$\begin{pmatrix} 0 \\ -d \\ b+\lambda_i \end{pmatrix}, \quad i = 2, 3\ ;$$

genormeerd geeft dit $[d^2 + (b+\lambda_i)^2]^{-1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ -d \\ b+\lambda_i \end{pmatrix}$, $i = 2, 3$.

Conclusie:

Er zijn drie stationaire punten

1. $(1, 0, 0)$ met Lagrange multiplicator λ_1
2. $[d^2 + (b+\lambda_i)^2]^{-1/2}(0, -d, b+\lambda_i)$, $i = 2, 3$ met Lagrange multiplicatoren λ_2 en λ_3.

Vraag 43

Merk op dat vgl. (2.33) en (2.34) alleen de coëfficiënten c_j $(j = 1, \ldots, n)$ en de Lagrange multiplicator $\lambda = -\varepsilon$ vast leggen, waarvoor $\langle \hat{H} \rangle_\Phi$ stationair is; de waarde van $\langle \hat{H} \rangle_\Phi$ is nog onbekend en kan verkregen worden door de coëfficiënten c_j in vgl. (2.29) in te vullen en vervolgens de verkregen uitdrukking in vgl. (2.30) te substitueren. Vergelijking (2.29)

$$|\,\Phi\,\rangle = \sum_i c_i |\,\chi_i\,\rangle$$

geeft

$$\langle\,\Phi\,|\hat{H}|\,\Phi\,\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\,\chi_i\,|\hat{H}|\,\chi_j\,\rangle = \sum_{i,j} c_i H_{ij} c_j = \vec{c}^{\,T}\mathbf{H}\vec{c}$$

en

$$\langle\,\Phi\,|\,\Phi\,\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\,\chi_i\,|\,\chi_j\,\rangle = \sum_{i,j} c_i S_{ij} c_j = \vec{c}^{\,T}\mathbf{S}\vec{c}.$$

Omdat $\langle\,\Phi\,|\,\Phi\,\rangle = 1$ krijgen we $\vec{c}^{\,T}\mathbf{S}\vec{c} = 1$ en vergelijkingen (2.33) en (2.34) geven $\vec{c}^{\,T}\mathbf{H}\vec{c} = \varepsilon\vec{c}^{\,T}\mathbf{S}\vec{c} = \varepsilon$, dus onder de aanname dat het stationaire punt een minimum is vinden we

$$\varepsilon_{\min} = \langle \hat{H} \rangle_\Phi = \frac{\langle\,\Phi\,|\hat{H}|\,\Phi\,\rangle}{\langle\,\Phi\,|\,\Phi\,\rangle} = \frac{\varepsilon}{1} = \varepsilon.$$

Vraag 44

We moeten oplossen

$$\det(\mathbf{H}-\varepsilon\mathbf{S}) = \begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} \\ H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-\varepsilon S \\ H_{12}-\varepsilon S & H_{11}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

dit levert de kwadratische vergelijking

$$\begin{aligned} (H_{11}-\varepsilon)^2 &= (H_{12}-\varepsilon S)^2 \\ H_{11}-\varepsilon &= \mp(H_{12}-\varepsilon S) \\ H_{11}\pm H_{12} &= (1\pm S)\varepsilon \\ \varepsilon_\pm &= \frac{H_{11}\pm H_{12}}{1\pm S}. \end{aligned}$$

Substitutie van $\varepsilon_\pm$ in bovenstaande determinant levert een afhankelijk stelsel, zodat we slechts één vergelijking overhouden bijv.

$$(H_{11}-\varepsilon_\pm)c_\pm^{(1)} + (H_{12}-\varepsilon_\pm S)c_\pm^{(2)} = 0 \qquad (a)$$

$$\begin{aligned} H_{11}-\varepsilon_\pm &= \frac{H_{11}(1\pm S)-(H_{11}\pm H_{12})}{1\pm S} = \mp\frac{H_{12}-H_{11}S}{1\pm S} \\ H_{12}-\varepsilon_\pm S &= \frac{H_{12}(1\pm S)-(H_{11}+H_{12})S}{1\pm S} = \frac{H_{12}-H_{11}S}{1\pm S} \end{aligned}$$

dus vgl. (a) gaat over in $\mp c_\pm^{(1)} + c_\pm^{(2)} = 0$, ofwel

$$c_\pm^{(2)} = \pm c_\pm^{(1)} \qquad (b)$$

Normeren volgens de metriek $\mathbf{S}$ (d.w.z. $\vec{c}^{\,T}\mathbf{S}\vec{c} = 1$, vgl. (2.34) levert een tweede vergelijking

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} c_\pm^{(1)} c_\pm^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\pm^{(1)} \\ c_\pm^{(2)} \end{pmatrix} &= 1 \\ c_\pm^{(1)^2} + 2c_\pm^{(1)}c_\pm^{(2)}S + c_\pm^{(2)^2} &= 1 \end{aligned}$$

substitutie van vgl. (b) levert

$$c_\pm^{(1)^2} \pm 2c_\pm^{(1)^2}S + c_\pm^{(1)^2} = 1$$

$$c_\pm^{(1)^2} = [2(1\pm S)]^{-1}.$$

Neem alleen de positieve wortel, dan $c_\pm^{(1)} = [2(1\pm S)]^{-1/2}$, dit levert

$$\begin{aligned} \vec{c}_+ &= \begin{pmatrix} c_+^{(1)} \\ c_+^{(2)} \end{pmatrix} = [2(1+S)]^{-1/2}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \vec{c}_- &= \begin{pmatrix} c_-^{(1)} \\ c_-^{(2)} \end{pmatrix} = [2(1-S)]^{-1/2}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Merk op dat $\vec{c}_+$ en $\vec{c}_-$ niet orthonormaal zijn in de zin van het normale inproduct, bijv. $\vec{c}_+ \cdot \vec{c}_+ \neq 1$, ze zijn echter wel orthonormaal volgens de metriek $\mathbf{S}$, d.w.z. $\vec{c}_\pm^T \mathbf{S} \vec{c}_\pm = 1$ en $\vec{c}_\pm^T \mathbf{S} \vec{c}_\mp = 0$.

Vraag 45

Als $\mathbf{C} = (\vec{c}_+, \vec{c}_-)$, dan $\mathbf{C}^T = \begin{pmatrix} \vec{c}_+^T \\ \vec{c}_-^T \end{pmatrix}$, dus

$$\begin{aligned} \mathbf{C}^T \mathbf{S} \mathbf{C} &= \begin{pmatrix} \vec{c}_+^T \\ \vec{c}_-^T \end{pmatrix} \mathbf{S}(\vec{c}_+, \vec{c}_-) = \begin{pmatrix} \vec{c}_+^T \\ \vec{c}_-^T \end{pmatrix} (\mathbf{S}\vec{c}_+, \mathbf{S}\vec{c}_-) \\ &= \begin{pmatrix} \vec{c}_+^T \mathbf{S} \vec{c}_+ & \vec{c}_+^T \mathbf{S} \vec{c}_- \\ \vec{c}_-^T \mathbf{S} \vec{c}_+ & \vec{c}_-^T \mathbf{S} \vec{c}_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{1} \end{aligned}$$

(zie vraag 44) en

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{H}(\vec{c}_+, \vec{c}_-) = (\mathbf{H}\vec{c}_+, \mathbf{H}\vec{c}_-) = (\varepsilon_+ \mathbf{S}\vec{c}_+, \varepsilon_- \mathbf{S}\vec{c}_-)$$

waarbij in de laatste stap gebruik is gemaakt van vgl. (2.33)

$$\begin{aligned} &(\varepsilon_+ \mathbf{S}\vec{c}_+, \varepsilon_- \mathbf{S}\vec{c}_-) \\ &\qquad = (\mathbf{S}\vec{c}_+, \mathbf{S}\vec{c}_-) \begin{pmatrix} \varepsilon_+ & 0 \\ 0 & \varepsilon_- \end{pmatrix} = (\mathbf{S}\vec{c}_+, \mathbf{S}\vec{c}_-)\, \boldsymbol{\epsilon} \\ &\qquad = \mathbf{S}\,(\vec{c}_+, \vec{c}_-)\, \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \end{aligned}$$

dus $\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon}$.

Vraag 46

We bekijken de tweede orde vergelijking (2.74) en projecteren nu met de bra $\langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid (L \neq K)$. Dan

$$\begin{aligned} &E_L^{(0)} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle + \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(1)} \,\rangle \\ &\qquad = E_K^{(0)} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle + E_K^{(1)} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(1)} \,\rangle + E_K^{(2)} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(0)} \,\rangle. \end{aligned}$$

De laatste term in het rechter lid is nul vanwege vgl. (2.75), zodat we overhouden

$$[E_K^{(0)} - E_L^{(0)}] \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle = \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(1)} \,\rangle - E_K^{(1)} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(1)} \,\rangle.$$

Substitutie van $\mid \psi_K^{(1)} \,\rangle$ uit vgl. (2.82) levert

$$\begin{aligned} \left[E_K^{(0)} - E_L^{(0)}\right] \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \,\rangle &= \sum_{\substack{M=0 \\ (M \neq K)}} \sum_{j=1}^{g_M} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \phi_{Mj}^{(0)} \,\rangle \frac{\langle\, \phi_{Mj}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(0)} \,\rangle}{E_K^{(0)} - E_M^{(0)}} \\ &\quad - E_K^{(1)} \sum_{\substack{M=0 \\ (M \neq K)}} \sum_{j=1}^{g_M} \langle\, \phi_{Li}^{(0)} \mid \phi_{Mj}^{(0)} \,\rangle \frac{\langle\, \phi_{Mj}^{(0)} \,|\hat{V}|\, \psi_K^{(0)} \,\rangle}{E_K^{(0)} - E_M^{(0)}}. \end{aligned}$$

Gebruik nu $\langle \phi_{Li}^{(0)} \mid \phi_{Mj}^{(0)} \rangle = \delta_{ML}\delta_{ij}$ in de tweede term van het rechterlid dan

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{Li}^{(0)} \mid \psi_K^{(2)} \rangle &= \sum_{\substack{M=0 \\ (M\neq K)}} \sum_{j=1}^{g_M} \frac{\langle \phi_{Li}^{(0)} |\hat{V}| \phi_{Mj}^{(0)} \rangle \langle \phi_{Mj}^{(0)} |\hat{V}| \psi_K^{(0)} \rangle}{(E_K^{(0)} - E_L^{(0)})(E_K^{(0)} - E_M^{(0)})} \\
&\quad - E_K^{(1)} \frac{\langle \phi_{Li}^{(0)} |\hat{V}| \psi_K^{(0)} \rangle}{(E_K^{(0)} - E_L^{(0)})^2} \qquad (L \neq K).
\end{aligned}$$

Vraag 47

De antisymmetrizer voor de permutatie groep van drie elementen is

$$A = \frac{1}{6}\left[(1) - (1\ 2) - (1\ 3) - (2\ 3) + (1\ 2\ 3) + (1\ 3\ 2)\right],$$

en vermenigvuldigd:

$$\begin{aligned}
(1\ 2\ 3)A &= \frac{1}{6}\left[(1\ 2\ 3) - (1\ 3) - (2\ 3) - (1\ 2) + (1\ 3\ 2) + (1)\right] \\
&= A.
\end{aligned}$$

Vraag 48

Gebruik de turn over rule, enz. en we krijgen,

$$\begin{aligned}
T &= \langle \Phi_k^a(1,\ldots,N) \mid \hat{X} \mid \Phi(1,\ldots,N) \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N} \sum_P (-1)^p \langle \psi_1(1) \mid \psi_{1'}(1) \rangle \cdots \langle \psi_a(k) \mid \psi_{k'}(k) \rangle \cdots \\
&\quad \times \langle \psi_i(i) \mid \hat{x}(i) \mid \psi_{i'}(i) \rangle \cdots \langle \psi_N(N) \mid \psi_{N'}(N) \rangle.
\end{aligned}$$

Omdat k' een der bezette orbitals is ($1 \leq k' \leq N$) geldt $\langle \psi_a(k) \mid \psi_{k'}(k) \rangle = 0$. Het matrix element T is dus alleen ongelijk nul als de operator $\hat{x}$ tussen $\langle \psi_a \mid$ en $\mid \psi_{k'} \rangle$ staat, d.w.z. als $i = k$. Dan

$$\begin{aligned}
T &= \sum_P (-1)^p \langle \psi_1(1) \mid \psi_{1'}(1) \rangle \cdots \langle \psi_a(k) \mid \hat{x}(k) \mid \psi_{k'}(k) \rangle \cdots \\
&\quad \times \langle \psi_N(N) \mid \psi_{N'}(N) \rangle.
\end{aligned}$$

Het is duidelijk dat $T \neq 0$ dan en slechts dan als $1 = 1', 2 = 2', \ldots, N = N'$ (alle indices gelijk behalve a en k'). De enige permutatie die dit geeft is $P = (1)$, waaruit volgt dat $T = \langle \psi_a \mid \hat{x} \mid \psi_k \rangle$.

Vraag 49

Om te bewijzen dat de Fock matrix Hermitisch is bekijken we een willekeurig matrix element,

$$F^*_{\lambda\mu} = h^*_{\lambda\mu} + \sum_{\nu,\tau} P^*_{\tau\nu} \langle\, \lambda\nu \mid (2 - P_{12})g \mid \mu\tau \,\rangle^*.$$

Nu geldt $h^*_{\lambda\mu} = h_{\mu\lambda}$ en $\langle\, \lambda\nu \mid (2 - P_{12})g \mid \mu\tau \,\rangle^* = \langle\, \mu\tau \mid (2 - P_{12})g \mid \lambda\nu \,\rangle$. Verder

$$P^*_{\tau\nu} = \left(\sum_k c_{\tau k} c^*_{\nu k} \right)^* = \sum_k c^*_{\tau k} c_{\nu k} = P_{\nu\tau},$$

en dus

$$F^*_{\lambda\mu} = h_{\mu\lambda} + \sum_{\nu,\tau} P_{\nu\tau} \langle\, \mu\tau \mid (2 - P_{12})g \mid \lambda\nu \,\rangle = F_{\mu\lambda},$$

waaruit volgt dat $\mathbf{F}$ een Hermitische matrix is.

Vraag 50

Het koolstof- en fluoratoom hebben in de 6-31G* basis ieder 3 contracted en 10 primitieve s-orbitals. Het H-atoom heeft 2 contracted en 4 primitieve s-orbitals. Het koolstof en fluor atoom hebben ieder 2 contracted en 4 primitieve p-orbitals, waarvan er drie zijn: p_x, p_y, p_z. Het H-atoom heeft 1 primitieve p-orbital (een uncontracted polarizatiefunctie). Het koolstof- en fluoratoom hebben ieder 1 primitieve d-orbital (uncontracted), waarvan er zes zijn. De dimensie van het Fock probleem is gelijk aan het aantal contracted orbitals, hier: 60. Het aantal primitieve orbitals is 105.

Vraag 51

Vergelijking (4.1) in matrixvorm:

$$r_\alpha = R_{\alpha,\alpha'} r_{\alpha'} \Longleftrightarrow \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} r_{x'} \\ r_{y'} \\ r_{z'} \end{pmatrix}.$$

Breng $\mathbf{R}$ naar de andere kant

$$\begin{pmatrix} r_{x'} \\ r_{y'} \\ r_{z'} \end{pmatrix} = \mathbf{R}^{-1} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix},$$

en transponeer, gebruikmakend van $(\mathbf{R}^{-1})^T = \mathbf{R}$ en $(\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T\mathbf{A}^T$

$$(r_{x'}\ r_{y'}\ r_{z'}) = (r_x\ r_y\ r_z)\mathbf{R} \Longleftrightarrow r_{\alpha'} = r_\alpha R_{\alpha,\alpha'}.$$

Vraag 52
Differentiatie van een kwadratische functie met constante symmetrische matrix $\mathbf{F}$ naar een vaste r_α.

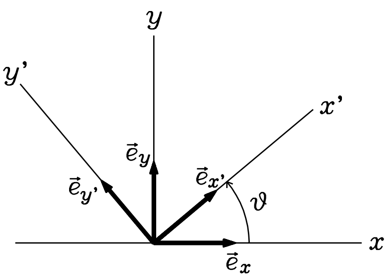
$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r_\alpha}F_{\beta\gamma}r_\beta r_\gamma &= F_{\beta\gamma}\left(\left(\frac{\partial r_\beta}{\partial r_\alpha}\right)r_\gamma + r_\beta\left(\frac{\partial r_\gamma}{\partial r_\alpha}\right)\right) = F_{\beta\gamma}\left(\delta_{\alpha\beta}r_\gamma + r_\beta\delta_{\alpha\gamma}\right)\\ &= F_{\alpha\gamma}r_\gamma + F_{\beta\alpha}r_\beta\end{aligned}$$

Vervang in de eerste term de dummy index γ door β en gebruik $F_{\beta\alpha} = F_{\alpha\beta}$ dan wordt de afgeleide

$$F_{\alpha\beta}r_\beta + F_{\alpha\beta}r_\beta = 2F_{\alpha\beta}r_\beta$$

Vergelijk dit met de overeenkomstige operaties die verricht werden bij de afleiding van de lineaire variatiemethode.

Vraag 53



Rotatie van de x– en y–as rond de z–as over een hoek ϑ. De z–as wijst naar de lezer toe.

Er geldt

$$\begin{aligned}\vec{e}_{x'} &= \cos\vartheta\,\vec{e}_x + \sin\vartheta\,\vec{e}_y\\ \vec{e}_{y'} &= -\sin\vartheta\,\vec{e}_x + \cos\vartheta\,\vec{e}_y\\ \vec{e}_{z'} &= \vec{e}_z.\end{aligned}$$

En in matrix vorm

$$(\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_{z'}) = (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)\begin{pmatrix}\cos\vartheta & -\sin\vartheta & 0\\ \sin\vartheta & \cos\vartheta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \equiv (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)\mathbf{R}_z(\vartheta).$$

Voor een willekeurige vector $\vec{r}$ geldt

$$\vec{r} = (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)\begin{pmatrix}r_x\\ r_y\\ r_z\end{pmatrix} = (\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_{z'})\begin{pmatrix}r_{x'}\\ r_{y'}\\ r_{z'}\end{pmatrix} = (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)\mathbf{R}_z(\vartheta)\begin{pmatrix}r_{x'}\\ r_{y'}\\ r_{z'}\end{pmatrix}.$$

Dus

$$\begin{pmatrix}r_x\\ r_y\\ r_z\end{pmatrix} = \mathbf{R}_z(\vartheta)\begin{pmatrix}r_{x'}\\ r_{y'}\\ r_{z'}\end{pmatrix} \Longleftrightarrow r_\alpha = R_z(\vartheta)_{\alpha,\alpha'}r_{\alpha'}.$$

Vraag 54

Een derde-rangstensor is een grootheid met $3^3 = 27$ componenten $T_{\alpha\beta\gamma}$ gedefinieerd t.o.v. een zeker orthonormaal assenstelsel. Onder rotatie van het assenstelsel met $\mathbf{R}$ transformeren deze componenten als

$$T_{\alpha\beta\gamma} = R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} R_{\gamma\gamma'} T_{\alpha'\beta'\gamma'}$$

Het is duidelijk dat een derde-rangstensor niet zonder meer door een matrix gerepresenteerd kan worden, immers een matrix heeft slechts twee indices.

Vraag 55

Als de componentenmatrix $\mathbf{T}$ van een tensor t.o.v. de basis $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ symmetrisch is, d.w.z. $\mathbf{T}^{\mathrm{T}} = \mathbf{T}$, dan is de componentenmatrix $\mathbf{T}'$ t.o.v. een willekeurige andere orthonormale basis $\{\vec{e}_{x'}, \vec{e}_{y'}, \vec{e}_{z'}\}$ verkregen met de rotatie $\mathbf{R}$ dit ook. Immers

$$(\mathbf{T}')^{\mathrm{T}} = (\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{T}\mathbf{R})^{\mathrm{T}} = \mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{R} = \mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{T}\mathbf{R} = \mathbf{T}',$$

dus $\mathbf{T}'$ is symmetrisch en $\overleftrightarrow{T}$ is symmetrisch, ongeacht de basis.

Voor het spoor gebruiken we de eigenschap dat onder het spoor matrices cyclisch verwisseld mogen worden

$$\mathrm{Sp}[\mathbf{A}\,\mathbf{B}\,\mathbf{C}] = \mathrm{Sp}[\mathbf{C}\,\mathbf{A}\,\mathbf{B}] = \mathrm{Sp}[\mathbf{B}\,\mathbf{C}\,\mathbf{A}]$$

Dus voor een willekeurige rotatie $\mathbf{R}$

$$\mathrm{Sp}[\mathbf{T}] = \mathrm{Sp}[\mathbf{R}\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{T}] = \mathrm{Sp}[\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{T}\mathbf{R}] = \mathrm{Sp}[\mathbf{T}'],$$

m.a.w. het spoor van een tensor is invariant onder rotatie.

Vraag 56

Het inwendig product van $\overleftrightarrow{T}$ en $\overleftrightarrow{S}$ is

$$T_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\alpha'} R_{\beta\beta'} T_{\alpha'\beta'}\ R_{\alpha\gamma'} R_{\beta\delta'} S_{\gamma'\delta'}$$

Gebruik

$$R_{\alpha\alpha'} R_{\alpha\gamma'} = \delta_{\alpha'\gamma'} \quad \text{en} \quad R_{\beta\beta'} R_{\beta\delta'} = \delta_{\beta'\delta'},$$

dan wordt het inwendig product

$$\delta_{\alpha'\gamma'} \delta_{\beta'\delta'} T_{\alpha'\beta'} S_{\gamma'\delta'} = T_{\alpha'\beta'} S_{\alpha'\beta'}.$$

De geroteerde tensoren hebben hetzelfde inwendige product (een getal) als de oorspronkelijke.

Vraag 57

De complete Taylorexpansie van de energie, rond extern veld nul, is

$$E(\boldsymbol{F},\boldsymbol{G}) = \exp\left[F_\alpha \frac{\partial}{\partial F_\alpha} + G_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial G_{\alpha\beta}}\right] E(\mathbf{0},\mathbf{0}).$$

Met deze notatie wordt bedoeld: eerst differentiëren en dan $\boldsymbol{F} = \mathbf{0}$ en $\boldsymbol{G} = \mathbf{0}$ invullen. De kwadratische term in deze expansie is

$$\frac{1}{2}\left(F_\alpha \frac{\partial}{\partial F_\alpha} + G_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial G_{\alpha\beta}}\right)\left(F_\gamma \frac{\partial}{\partial F_\gamma} + G_{\gamma\delta}\frac{\partial}{\partial G_{\gamma\delta}}\right).$$

De kruistermen

$$F_\alpha G_{\gamma\delta}\frac{\partial}{\partial F_\alpha}\frac{\partial}{\partial G_{\gamma\delta}} \quad \text{en} \quad G_{\alpha\beta}F_\gamma \frac{\partial}{\partial G_{\alpha\beta}}\frac{\partial}{\partial F_\gamma}$$

zijn beide gelijk aan $F_\alpha G_{\beta\gamma}\partial^2/\partial F_\alpha \partial G_{\beta\gamma}$, want sommatieindices mogen hernoemd worden.

Vraag 58

We schrijven kortheidshalve $\alpha_{xx} = a$, $\alpha_{yy} = b$ en $\alpha_{zz} = c$. De representatie van de tensor t.o.v. het geroteerde stelsel wordt verkregen door $\boldsymbol{\alpha}' = \mathbf{R}^T\boldsymbol{\alpha}\mathbf{R}$, waarin

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta & -\sin\vartheta & 0 \\ \sin\vartheta & \cos\vartheta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{2} & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(zie vraag 53). Uitwerken van de twee matrixproducten geeft

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} (a+b)/2 & (b-a)/2 & 0 \\ (b-a)/2 & (a+b)/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Omdat $a \neq b$, is het geroteerde assenstelsel geen hoofdassenstelsel. Merk op dat het spoor invariant is en dat de geroteerde representatie van $\boldsymbol{\alpha}$ ook symmetrisch is.

Vraag 59

We bekijken eerst

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r_x}[(\vec{r}-\vec{R})\cdot(\vec{r}-\vec{R})]^{-\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{2}[(\vec{r}-\vec{R})\cdot(\vec{r}-\vec{R})]^{-\frac{3}{2}}\frac{\partial}{\partial r_x}[(\vec{r}-\vec{R})\cdot(\vec{r}-\vec{R})] \\ &= -\frac{r_x - R_x}{|\vec{r}-\vec{R}|^3},\end{aligned}$$

waar R_x de x-component van $\vec{R}$ en r_x van $\vec{r}$ is, uiteraard t.o.v. hetzelfde assenstelsel. Analoge uitdrukkingen verkrijgen we nu door naar r_y en r_z te differentiëren. Vul $\vec{r} = \vec{0}$ in deze afgeleides in,

$$\nabla \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \left(\frac{R_x}{R^3}, \frac{R_y}{R^3}, \frac{R_z}{R^3} \right) = \frac{\boldsymbol{R}}{R^3},$$

met

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial r_x}, \frac{\partial}{\partial r_y}, \frac{\partial}{\partial r_z} \right).$$

Vraag 60

We bekijken eerst de diagonaal term en gebruiken de eerst afgeleide uit de vorige vraag,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} \frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{R} \mid} &= -\frac{\partial}{\partial r_x} \left(\frac{r_x - R_x}{|\vec{r} - \vec{R}|^3} \right) \\
&= \frac{3}{2} [(\vec{r} - \vec{R}) \cdot (\vec{r} - \vec{R})]^{-\frac{5}{2}} (r_x - R_x) \frac{\partial}{\partial r_x} [(\vec{r} - \vec{R}) \cdot (\vec{r} - \vec{R})] \\
&\quad - \frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{R} \mid^3} \\
&= 3 \frac{(r_x - R_x)^2}{|\vec{r} - \vec{R}|^5} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|^3}.
\end{aligned}$$

Vul $\vec{r} = \vec{0}$ in en we krijgen

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} \frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{R} \mid} \right]_{\vec{r} = \vec{0}} = 3 \frac{R_x^2}{R^5} - \frac{1}{R^3}.$$

De tweede afgeleiden naar r_y en r_z gaan analoog.

Voor de kruisdifferentiaties bekijken we

$$\frac{\partial^2}{\partial r_y \partial r_x} \frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{R} \mid} = -\frac{\partial}{\partial r_y} \left(\frac{r_x - R_x}{\mid \vec{r} - \vec{R} \mid^3} \right) = 3 \frac{(r_x - R_x)(r_y - R_y)}{\mid \vec{r} - \vec{R} \mid^5}.$$

Invullen van $\vec{r} = \vec{0}$ geeft $3 R_x R_y / R^5$.

Vraag 61

De dipolen zijn

$$\boldsymbol{\mu}^A = \boldsymbol{\mu}^B = \boldsymbol{\mu}^C = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

en de verbindingsvectoren

$$\boldsymbol{R}_{AB} = R \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{R}_{CB} = R \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{R}_{CA} = R \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Dus de veldgradienttensoren [zie vgl. (4.68)]

$$\mathbf{T}_{AB} = R^{-3}\begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & -\frac{3}{4}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{3}{4}\sqrt{3} & \frac{5}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{T}_{CB} = R^{-3}\begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & \frac{3}{4}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{3}{4}\sqrt{3} & \frac{5}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{T}_{CA} = R^{-3}\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

De totale electrostatische energie wordt via vgl. (4.73)

$$\Delta E_{AB} + \Delta E_{CB} + \Delta E_{CA} = -R^{-3}\left(\frac{5}{4} + \frac{5}{4} - 1\right) = -\frac{3}{2R^3}.$$

Vraag 62

De benaderde London formule voor een dimeer van gelijke monomeren is

$$\epsilon^{(2)} = -\frac{3}{2}\alpha_a\alpha_b\,\frac{I_a I_b}{(I_a + I_b)}\,R^{-6} = \frac{3}{4}I\alpha^2 R^{-6}.$$

Invullen van de numerieke waarden geeft $C_6 = 0.775$ eVÅ^6. (De best bekende waarde is 0.873 eVÅ$^6 = 1.41$ a.u.).

Register