

Chemische binding, MOL056, opgaven week 4

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 22-sep-2010

Gegeven formules

Eén elektron:

$$\hat{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix} \quad (\text{vector operator}) \quad (1)$$

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z \quad (+\text{cyclische verwisselingen}) \quad (2)$$

$$\hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y \quad (\text{ladder operatoren}) \quad (3)$$

$$\hat{s}^2 = \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \hat{s}_z^2 + \hbar\hat{s}_z + \hat{s}_-\hat{s}_+ \quad (4)$$

$$\hat{s}^2|sm\rangle = \hbar^2s(s+1)|sm\rangle \quad (5)$$

$$\hat{s}_z|sm\rangle = \hbar m|sm\rangle \quad (6)$$

$$\langle sm|s'm'\rangle = \delta_{s,s'}\delta_{m,m'} \quad (\text{normalisatie en orthogonaliteits-relaties}) \quad (7)$$

$$\hat{s}_{\pm}|sm\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)}|sm \pm 1\rangle \quad (8)$$

$$\alpha = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (9)$$

$$\beta = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (10)$$

Voor twee elektronen:

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}(1) + \hat{\mathbf{s}}(2) \quad (11)$$

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad (12)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_-\hat{S}_+ \quad (13)$$

$$(14)$$

Vergelijkingen (5)-(8) zijn analoog voor twee-elektronenfuncties $|SM\rangle$.

Vraag 1: Matrix representatie van één-elektron spin-operatoren

Gegeven is de twee-dimensionale één elektron spin-basis $\{\alpha, \beta\}$.

- 1a. Bereken de 2×2 matrix-representaties \mathbf{s}_z , \mathbf{s}_+ , en \mathbf{s}_- van, respectievelijk, de operatoren \hat{s}_z , \hat{s}_+ , en \hat{s}_- .
- 1b. Bereken de 2×2 matrix-representaties \mathbf{s}_x en \mathbf{s}_y van de operatoren \hat{s}_x en \hat{s}_y .
Hint: gebruik vgl. (3) om \hat{s}_x en \hat{s}_y uit te drukken in \hat{s}_+ en \hat{s}_- .
- 1c. Bereken de 2×2 matrix representatie \mathbf{s}^2 van \hat{s}^2 met behulp van vgl. (5).
- 1d. Bereken \mathbf{s}^2 opnieuw, maar nu door de operatoren in het meest rechterlid van vlg. (4) te vervangen door hun 2×2 representaties.

Vraag 2: Twee-elektron spin-operatoren

Gegeven is de twee-elektronen spin-basis $\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$.

- 2a. Bereken de 4×4 matrix-representaties \mathbf{S}_z , \mathbf{S}_+ , en \mathbf{S}_- van de twee-elektron operatoren \hat{S}_z , \hat{S}_+ , en \hat{S}_- .
- 2b. Bereken de 4×4 matrix-representatie \mathbf{S}^2 van de twee-elektron operator \hat{S}^2 .
- 2c. Welke basisfuncties zijn eigenfuncties van \hat{S}_z ? Wat zijn de bijbehorende waarden van het spin-projectie quantum getal M ?
- 2d. Welke basisfuncties zijn eigenfuncties van \hat{S}^2 ? Geef de quantumgetallen S en M van deze functies.
- 2e. Welke (2) basisfuncties zijn geen eigenfuncties van \hat{S}^2 ? Noem deze functies χ_1 en χ_2 . Geef de matrix representatie van \hat{S}^2 in de basis $\{\chi_1, \chi_2\}$, en bereken de eigenwaarden en eigenvectoren van deze matrix.
- 2f. Geef de spin-eigenfuncties behorende bij de eigenvectoren uit het vorige onderdeel, en bepaal de bijbehorende quantum-getallen S en M .
- 2g. Bepaal de twee-elektronen spinfunctie met quantumgetallen $S = 1$ en $M = 0$ door de \hat{S}_- -operator te laten werken op de functies $\alpha\alpha$.
- 2h. Bereken de $|1, 0\rangle$ functie opnieuw door \hat{S}_+ -operator te laten werken op $\beta\beta$.

Vraag 3: Spin-operatoren en Slater-determinanten

Om een spin-operator op een Slater-determinant te laten werken is het niet nodig om de determinant uit te schrijven. Gebruik de volgende regels: voor de spin-operatoren

$$\hat{S}_\rho = \hat{s}_\rho(1) + \hat{s}_\rho(2) + \dots + \hat{s}_\rho(n), \quad \rho = x, y, z, +, -$$

geldt

$$\hat{S}_\rho |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n| = |(\hat{s}_\rho \phi_1) \phi_2 \dots \phi_n| + |\phi_1 (\hat{s}_\rho \phi_2) \dots \phi_n| + \dots + |\phi_1 \phi_2 \dots (\hat{s}_\rho \phi_n)|.$$

Deze formule geldt ook als één of meer spin-orbitalen ϕ_i vervangen wordt door $\bar{\phi}_i$.

- 3a.** Bereken $\hat{S}_+ |\phi_1 \bar{\phi}_1|$ met behulp van de regels, en door uitschrijven van de determinant.

Gegeven is de 4-elektronen functie

$$\Psi_1 = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2|$$

- 3b.** Bereken $\hat{S}_z \Psi_1$ en $\hat{S}_+ \Psi_1$.

- 3c.** Laat zien dat Ψ_1 een spin-eigenfunctie is en bepaal spin-quantumgetallen S_1 en M_1 .

Gegeven zijn

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= |\phi_1 \bar{\phi}_2| + |\bar{\phi}_1 \phi_2| \\ \Psi_3 &= |\phi_1 \bar{\phi}_2| - |\bar{\phi}_1 \phi_2| \end{aligned}$$

- 3d.** Laat zien dat Ψ_2 een spin-eigenfunctie is en bepaal de spin-quantumgetallen S_2 en M_2 .

- 3e.** Laat zien dat Ψ_3 een spin-eigenfunctie is en bepaal de spin-quantumgetallen S_3 en M_3 .

Vraag 4: Drie-elektronen spin-functies

Gegeven is de drie-elektronen spin-basis

$$\{\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha, \alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha, \beta\beta\beta\}$$

De spin-eigenfuncties in deze ruimte kunnen geschreven worden als $|iSM\rangle$ omdat er onderling orthogonale spin-eigenfuncties kunnen zijn met dezelfde waarde van S en M . Deze functies krijgen dan $i = 1, i = 2$ enz. Omdat de gegeven spin-basis compleet is kun je bij het zoeken naar spin-eigenfuncties de volgende regel gebruiken: als een bepaalde functie $|iSM\rangle$ voorkomt, dan bestaan alle $(2S + 1)$ functies

$$\{|iSM\rangle, M = -S, \dots, S\}.$$

- 4a.** Bepaal de spin-eigenfunctie met maximale waarde van M en S .
- 4b.** Bepaal de quantumgetallen van alle andere drie-elektronen spin-eigenfuncties.
- 4c.** Schrijf al deze functies als lineaire combinaties van de gegeven basisfuncties.