# Chemische binding, MOL056, uitwerkingen week 4

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universiteit Nijmegen, 24-sep-2010

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

**1a.** In de basis $\{\alpha, \beta\}$ geldt

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{s}_z &= \begin{pmatrix} \langle\alpha|\hat{s}_z|\alpha\rangle & \langle\alpha|\hat{s}_z|\beta\rangle \\ \langle\beta|\hat{s}_z|\alpha\rangle & \langle\beta|\hat{s}_z|\beta\rangle \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
\boldsymbol{s}_+ &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\
\boldsymbol{s}_- &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned}
$$

**1b.** De operator $\hat{s}_x$ is uit te drukken in $\hat{s}_+$ en $\hat{s}_-$,

$$
\hat{s}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{s}_+ + \hat{s}_-\right).
$$

Voor de matrix representatie van $\hat{s}_x$ geldt dus

$$
\boldsymbol{s}_x = \frac{1}{2}(\boldsymbol{s}_+ + \boldsymbol{s}_-) = \frac{\hbar}{2}\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right] = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
$$

en omdat

$$
\hat{s}_y = \frac{1}{2i}\left(\boldsymbol{s}_+ - \boldsymbol{s}_-\right)
$$

geldt

$$
\boldsymbol{s}_y = \frac{\hbar}{2i}\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right] = -\frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.
$$

**1c.** Beide basis functies hebben $s = 1/2$. Volgens vergelijking (5)

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

zijn ze dus allebei eigenfuncties met eigenwaarde $\hbar^2 s(s+1) = \hbar^2 3/4$. De matrixrepresentatie van $\hat{s}^2$ is dus

$$
\boldsymbol{s}^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.
$$

**1d.** Vergelijking (4) is

$$
\hat{s}^2 = \hat{s}_z^2 + \hbar\hat{s}_z + \hat{s}_-\hat{s}_+
$$

en dus geldt

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{s}^2 &= \hbar^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \hbar^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} + \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&= \hbar^2\left[\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right] = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.
\end{aligned}
$$

## Vraag 2: Twee-elektron spin-operatoren

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

**2a.**

$$\boldsymbol{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

De kolommen van matrix $\boldsymbol{S}_+$ volgen uit

$$\begin{aligned} \hat{S}_+\alpha\alpha &= 0 \\ \hat{S}_+\alpha\beta &= \hbar\alpha\alpha \\ \hat{S}_+\beta\alpha &= \hbar\alpha\alpha \\ \hat{S}_+\beta\beta &= \hbar(\alpha\beta + \beta\alpha), \end{aligned}$$

dus

$$\boldsymbol{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dit is een trucje om $\boldsymbol{S}_-$ iets eenvoudiger te bepalen:

$$\boldsymbol{S}_- = \boldsymbol{S}_+^\dagger = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

**2b.** Volgens vgl. (13) geldt:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_-\hat{S}_+.$$

Dus met

$$\boldsymbol{S}_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\hbar\boldsymbol{S}_z = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

en

$$\boldsymbol{S}_-\boldsymbol{S}_+ = \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix},$$

krijgen we

$$\boldsymbol{S}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

**2c.** Alle basisfuncties zijn eigenfuncties van $\hat{S}_z$:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| basisfuncties: | $\alpha\alpha$ | $\alpha\beta$ | $\beta\alpha$ | $\beta\beta$ |
| eigenwaarden t.o.v. $\hat{S}_z$: | $\hbar$ | 0 | 0 | $-\hbar$ |
| $M$ quantumgetallen: | 1 | 0 | 0 | 1 |

**2d.** Uit de matrixrepresentatie van $\hat{S}^2$ kun je aflezen dat de eerste basisvector een eigenvector is:

$$\hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar^2 1(1+1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

dus voor basisfunctie $\alpha\alpha$ geldt $|SM\rangle = |1, 1\rangle$.

Op dezelfde manier volgt dat de vierde basisvector,

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

een eigenvector is en voor $\beta\beta$ zijn de quantumgetallen dus $|SM\rangle = |1, -1\rangle$.

**2e.** Basisfuncties $\{\alpha\beta, \beta\alpha\}$ zijn geen eigenfuncties van $\hat{S}^2$. In de basis $\{\alpha\beta, \beta\alpha\}$ wordt $\hat{S}^2$ gerepresenteerd door de tweede en derde rij en tweede en derde kolom uit de $4 \times 4$ matrix:

$$\boldsymbol{S}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Door deze matrix te diagonaliseren vinden we

| eigenwaarde | $\|S, M\rangle$ | eigenvector | eigenfunctie |
|---|---|---|---|
| $2\hbar^2$ | $\|1, 0\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ |
| 0 | $\|0, 0\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ |

**2g.**

$$\hat{S}_-\alpha\alpha = \hbar(\alpha\beta + \beta\alpha) = \hbar\sqrt{2}|1, 0\rangle \qquad \text{dus} \qquad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha).$$

**2h.**

$$\hat{S}_+\beta\beta = \hbar(\alpha\beta + \beta\alpha) = \hbar\sqrt{2}|1, 0\rangle \qquad \text{dus} \qquad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha).$$

## Vraag 3: Spin-operatoren en Slater-determinanten

**3a.** 1e manier:

$$\hat{S}_+|\phi_1\overline{\phi}_1| = |(\hat{s}_+\phi_1)\overline{\phi}_1| + |\phi_1(\hat{s}_+\overline{\phi}_1)| = |0\overline{\phi}_1| + \hbar|\phi_1\phi_1| = 0 + 0 = 0$$

2e manier (uitschrijven van de determinant):

$$\begin{aligned}
\hat{S}_+|\phi_1\overline{\phi}_1| &= \hat{S}_+\phi_1\phi_1(\alpha\beta - \beta\alpha) = \phi_1\phi_1\hat{S}_+(\alpha\beta - \beta\alpha) \\
&= \phi_1\phi_1([\hat{s}_+(1)\alpha\beta + \alpha\hat{s}_+(2)\beta] - [\hat{s}_+(1)\beta\alpha + \beta\hat{s}_+(2)\alpha]) \\
&= \phi_1\phi_1(0 + \alpha\alpha - \alpha\alpha - 0) = 0
\end{aligned}$$

**3b.**

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z\Psi_1 &= \hat{S}_z|\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| = |\hat{s}_z\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\hat{s}_z\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\overline{\phi}_1\hat{s}_z\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\hat{s}_z\overline{\phi}_2| \\
&= \frac{1}{2}\hbar(|\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| - |\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| - |\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2|) = 0 \\
\hat{S}_+\Psi_1 &= \hat{S}_+|\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| = |\hat{s}_+\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\hat{s}_+\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\overline{\phi}_1\hat{s}_+\phi_2\overline{\phi}_2| + |\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\hat{s}_+\overline{\phi}_2| \\
&= 0 + \hbar|\phi_1\phi_1\phi_2\overline{\phi}_2| + 0 + \hbar|\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\phi_2| = 0 + 0 + 0 + 0 = 0
\end{aligned}$$

**3c.**

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z\Psi_1 &= 0\Psi_1, \text{ dus } M_1 = 0 \\
\hat{S}^2\Psi_1 &= \hat{S}_z^2\Psi_1 + \hbar\hat{S}_z\Psi_1 + \hat{S}_-\hat{S}_+\Psi_1 = 0\Psi_1 + 0\Psi_1 + \hat{S}_-0\Psi_1 = 0\Psi_1
\end{aligned}$$

Uit de laatste vergelijking volgt $\hbar^2 S_1(S_1+1) = 0$, dus $S_1 = 0$.

**3d.**

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z\Psi_2 &= \hat{S}_z(|\phi_1\overline{\phi}_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2|) = \frac{1}{2}\hbar(|\phi_1\overline{\phi}_2| - |\phi_1\overline{\phi}_2| - |\overline{\phi}_1\phi_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2|) = 0, \text{ dus } M_2 = 0 \\
\hat{S}_+\Psi_2 &= \hat{S}_+(|\phi_1\overline{\phi}_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2|) = \hbar(0 + |\phi_1\phi_2| + |\phi_1\phi_2| + 0) = 2\hbar|\phi_1\phi_2| \\
\hat{S}_-\hat{S}_+\Psi_2 &= \hat{S}_-\hat{S}_+(|\phi_1\overline{\phi}_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2|) = \hat{S}_-2\hbar|\phi_1\phi_2| = 2\hbar^2(|\overline{\phi}_1\phi_2| + |\phi_1\overline{\phi}_2|) = 2\hbar^2\Psi_2 \\
\hat{S}^2\Psi_2 &= \hat{S}_z^2\Psi_2 + \hbar\hat{S}_z\Psi_2 + \hat{S}_-\hat{S}_+\Psi_2 = 0\Psi_2 + 0\Psi_2 + 2\hbar^2\Psi_2 = 2\hbar^2\Psi_2
\end{aligned}$$

dus $\hbar^2 S_2(S_2+1) = 2\hbar^2$, oftewel $S_2 = 1$.

**3e.**

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z\Psi_3 &= \hat{S}_z(|\phi_1\overline{\phi}_2| - |\overline{\phi}_1\phi_2|) = \frac{1}{2}\hbar(|\phi_1\overline{\phi}_2| - |\phi_1\overline{\phi}_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2| - |\overline{\phi}_1\phi_2|) = 0 \text{ dus } M_3 = 0 \\
\hat{S}_+\Psi_3 &= \hat{S}_+(|\phi_1\overline{\phi}_2| - |\overline{\phi}_1\phi_2|) = \hbar(0 + |\phi_1\phi_2| - |\phi_1\phi_2| - 0) = 0 \\
\hat{S}^2\Psi_3 &= \hat{S}_z^2\Psi_3 + \hbar\hat{S}_z\Psi_3 + \hat{S}_-\hat{S}_+\Psi_3 = 0\Psi_3 + 0\Psi_3 + 0\Psi_3 = 0
\end{aligned}$$

dus $\hbar^2 S_3(S_3+1) = 0$, oftewel $S_3 = 0$.

## Vraag 4: Drie-elektronen spin-functies

**4a.** De functie $\alpha\alpha\alpha$ heeft $M = \frac{3}{2}$. Dit is de hoogste M die te vinden is. $S$ moet daarom ook $\frac{3}{2}$ zijn. Omdat we hier een complete basis hebben, zou er bij een $S > \frac{3}{2}$ ook een $M > \frac{3}{2}$ te vinden moeten zijn.

**4b.** Omdat de basis compleet is, weten nu dat alle functies met $S = \frac{3}{2}$ aanwezig moeten zijn, dus:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= |(1), \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle \\ \Psi_2 &= |(1), \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ \Psi_3 &= |(1), \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ \Psi_4 &= |(1), \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \end{aligned}$$

We hebben nu 4 functies, maar begonnen met 8 functies. Er moeten dus nog 4 functies zijn. Er is geen functie meer met $M = \frac{3}{2}$, dus moeten deze andere vier functies wel $S = \frac{1}{2}$ zijn. Dit geeft ons nog de volgende functies:

$$\begin{aligned} \Psi_5 &= |(1), \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ \Psi_6 &= |(1), \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ \Psi_7 &= |(2), \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ \Psi_8 &= |(2), \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

Omdat er niet twee functies met exact dezelfde quantumgetallen kunnen zijn, moeten de laatste twee functies een andere $i$, dus $i = 2$ hebben.

**4c.** We weten al dat

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \alpha\alpha\alpha \\ \Psi_4 &= \beta\beta\beta, \end{aligned}$$

want $\alpha\alpha\alpha$ is de enige functie met $M = \frac{3}{2}$ en $\beta\beta\beta$ de enige functie met $M = -\frac{3}{2}$. Verder weten we dat

$$\hat{S}_-\Psi_1 = \hat{S}_-|(1), \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = \hbar\sqrt{3}|(1), \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{3}\Psi_2$$

Hieruit volgt

$$\Psi_2 = \frac{1}{\hbar\sqrt{3}}\hat{S}_-\Psi_1 = \frac{1}{\hbar\sqrt{3}}\hat{S}_-\alpha\alpha\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\}.$$

Op vergelijkbare manier vinden we

$$\Psi_3 = \frac{1}{\hbar\sqrt{3}}\hat{S}_+\Psi_4 = \frac{1}{\hbar\sqrt{3}}\hat{S}_+\beta\beta\beta = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta\}.$$

De functies $\{\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha\}$ vormen een basis voor alle $M = 1/2$ functies. In deze ruimte hebben we al één spin-eigenfunctie gevonden, namelijk $\Psi_2$. De andere $M = 1/2$ functies, $\Psi_5$ en $\Psi_7$, moeten orthogonaal zijn op $\Psi_2$. Om deze functies te vinden gebruiken we de vectorrepresentatie van $\Psi_2$ in de $M = 1/2$ basis:

$$\boldsymbol{c}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Voor een vector die loodrecht staat op $\boldsymbol{c}_2$ geldt

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = x + y + z = 0.$$

De oplossing is niet uniek, wat we ook niet verwachten omdat $\Psi_5$ en $\Psi_7$ dezelfde spin-quantumgetallen hebben, en dus ook niet uniek gedefinieerd zijn. We kiezen als oplossing

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Na normeren vinden we de spin-eigenfunctie

$$\Psi_5 = \hbar\frac{1}{\sqrt{6}}\{2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\}.$$

De laatste $M = 1/2$ spin-eigenfunctie, $\Psi_7$, moet orthogonaal zijn met zowel $\Psi_2$ als $\Psi_5$. De vector-representatie van $\Psi_7$ vinden we dus als uitproduct van de representaties van $\Psi_2$ en $\Psi_5$

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 3 \\ -3 \end{pmatrix}.$$

Na normeren geeft dit

$$\Psi_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\}$$

De functies met $M = -\frac{1}{2}$, $\Psi_6$ en $\Psi_8$, kunnen we op een vergelijkbare manier vinden, of door alle $\alpha$'s door $\beta$'s te vervangen en andersom:

$$\begin{aligned} \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\{2\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\} \\ \Psi_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\}. \end{aligned}$$