Chemische binding, MOL056, opgaven week 3

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

Vraag 1: Determinanten

De definiërende eigenschappen:

1. De determinant van de $(n \times n)$ eenheidsmatrix is 1
$$|\mathbf{1}_{n\times n}| = 1.$$
2. De determinant is lineair (vermenigvuldigen van kolom met scalar λ)
$$|\lambda \boldsymbol{a}_1 \ \boldsymbol{a}_2 \ \cdots \ \boldsymbol{a}_n| = \lambda |\boldsymbol{a}_1 \ \boldsymbol{a}_2 \ \cdots \ \boldsymbol{a}_n|.$$
3. De determinant is lineair (vector optellen bij kolom)
$$|\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b} \ \boldsymbol{a}_2 \ \cdots \boldsymbol{a}_n| = |\boldsymbol{a} \ \boldsymbol{a}_2 \ \cdots \boldsymbol{a}_n| + |\boldsymbol{b} \ \boldsymbol{a}_2 \cdots \boldsymbol{a}_n|.$$
4. Determinant is antisymmetrisch: de determinant verwisselt van teken bij het verwisselen van twee willekeurige kolommen
$$|\boldsymbol{a}_1 \ \cdots \ \boldsymbol{a}_i \ \cdots \ \boldsymbol{a}_j \ \cdots \ \boldsymbol{a}_n| = -|\boldsymbol{a}_1 \ \cdots \ \boldsymbol{a}_j \ \cdots \ \boldsymbol{a}_i \ \cdots \ \boldsymbol{a}_n|.$$

1a. Laat zien dat de determinant van een willekeurige matrix $[\boldsymbol{a}_1 \ldots \boldsymbol{a}_n]$ lineair is (voor vemenigvuldigen met scalar) in de 2$^\text{e}$ kolom door gebruik te maken van eigenschappen 2 en 4.

1b. Laat zien dat de determinant niet verandert als je bij de 1$^\text{e}$ kolom de tweede optelt
$$|\boldsymbol{a}_1 \ \boldsymbol{a}_2 \ \cdots \ \boldsymbol{a}_n| = |\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 \ \boldsymbol{a}_2 \ \cdots \ \boldsymbol{a}_n|.$$

1c. Laat zien dat de determinant van een matrix nul is als een kolom de nulvector bevat.

1d. Vereenvoudig de volgende (2×2) determinant zo ver mogelijk
$$|\boldsymbol{a} - \boldsymbol{b} \ \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}|.$$

1e. Laat zien dat de determinant van een diagonaalmatrix gelijk is aan het product van de diagonaalelementen, b.v.,
$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix} = \lambda_1 \lambda_2.$$

1f. Laat zien dat de determinant van een driehoeksmatrix gelijk is aan het product van de diagonaalelementen, b.v.,

$$\begin{vmatrix} a & 0 \\ b & c \end{vmatrix} = ac.$$

(hint: je kunt eerdere resultaten gebruiken om de matrix te "vegen")

1g. Laat zien dat

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc.$$

Vraag 2: Slater-determinanten

In deze opgaven wordt spin-orbitaal notatie gebruikt, met

$$\begin{aligned} \phi_i &= \chi_i(\boldsymbol{r})\alpha \\ \overline{\phi}_i &= \chi_i(\boldsymbol{r})\beta \end{aligned}$$

etc.

2a. Werk de volgende Slater-determinanten zo ver mogelijk uit, en schrijf het resultaat, indien mogelijk, als product van een baan en een spin deel.

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= |\phi_1\overline{\phi}_1| \\ \Psi_2 &= |\phi_1\phi_2| \\ \Psi_3 &= |\overline{\phi}_1\overline{\phi}_1| \\ \Psi_4 &= |\overline{\phi}_1\overline{\phi}_2| \\ \Psi_5 &= |\phi_1\overline{\phi}_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2| \\ \Psi_6 &= |\phi_1\overline{\phi}_2| - |\overline{\phi}_1\phi_2| \\ \Psi_7 &= |(\phi_1 + \phi_2)\,\phi_2| \\ \Psi_8 &= |(\phi_1 + \phi_2)\,(\overline{\phi_1} + \overline{\phi}_2)|. \end{aligned}$$

Vraag 3: Eén-elektron spin

De commutatierelaties voor de spin-operatoren zijn

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

Verder zijn gegeven

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$$

en de spin ladder-operatoren

$$\begin{aligned} \hat{s}_+ &= \hat{s}_x + i\hat{s}_y \\ \hat{s}_- &= \hat{s}_x - i\hat{s}_y. \end{aligned}$$

De spin toestanden $|sm\rangle$ voldoen aan

$$\begin{aligned} \hat{s}^2|sm\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|sm\rangle \\ \hat{s}_z|sm\rangle &= \hbar m|sm\rangle \\ \hat{s}_\pm|sm\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m\pm 1)}|s\,m \pm 1\rangle. \end{aligned}$$

3a. Laat zien dat

$$\begin{aligned} [\hat{s}_z, \hat{s}_+] &= \hbar\hat{s}_+ \\ [\hat{s}_z, \hat{s}_-] &= -\hbar\hat{s}_-. \end{aligned}$$

3b. Laat zien dat

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

3c. Gebruik deze laatste formule voor het uitwerken van

$$\hat{s}^2|s\,s\rangle.$$

3d. Gebruik de formule ook voor uitwerken van

$$\hat{s}^2|s\,m\rangle.$$