Chemische binding, MOL056, opgaven week 4

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

Gegeven formules

Eén elektron:

$$
\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{s}} &= \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix} \qquad \text{(vector operator)} && (1)\\
[\hat{s}_x, \hat{s}_y] &= i\hbar \hat{s}_z \qquad \text{(+cyclische verwisselingen)} && (2)\\
\hat{s}_\pm &= \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y \qquad \text{(ladder operatoren)} && (3)\\
\hat{s}^2 &= \hat{\boldsymbol{s}} \cdot \hat{\boldsymbol{s}} = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \hat{s}_z^2 + \hbar \hat{s}_z + \hat{s}_- \hat{s}_+ && (4)\\
\hat{s}^2 |sm\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|sm\rangle && (5)\\
\hat{s}_z |sm\rangle &= \hbar m |sm\rangle && (6)\\
\langle sm|s'm'\rangle &= \delta_{s,s'}\delta_{m,m'} \qquad \text{(normalisatie en orthogonaliteits-relaties)} && (7)\\
\hat{s}_\pm |sm\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m\pm 1)}|s\, m \pm 1\rangle && (8)\\
\alpha &= |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle && (9)\\
\beta &= |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle. && (10)
\end{aligned}
$$

Voor twee elektronen:

$$
\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{S}} &= \hat{\boldsymbol{s}}(1) + \hat{\boldsymbol{s}}(2) && (11)\\
\hat{S}_\pm &= \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y && (12)\\
\hat{S}^2 &= \hat{\boldsymbol{S}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}} = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z + \hat{S}_- \hat{S}_+ && (13)\\
& && (14)
\end{aligned}
$$

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 $\boldsymbol{s}_z$, $\boldsymbol{s}_+$, en $\boldsymbol{s}_-$ van, respectievelijk, de operatoren $\hat{s}_z$, $\hat{s}_+$, en $\hat{s}_-$.

1b. Bereken de 2×2 matrix-representaties $\boldsymbol{s}_x$ en $\boldsymbol{s}_y$ 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 $\boldsymbol{s}^2$ van $\hat{s}^2$ met behulp van vgl. (5).

1d. Bereken $\boldsymbol{s}^2$ 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 $\boldsymbol{S}_z$, $\boldsymbol{S}_+$, en $\boldsymbol{S}_-$ van de twee-elektron operatoren $\hat{S}_z$, $\hat{S}_+$, en $\hat{S}_-$.

2b. Bereken de 4×4 matrix-representatie $\boldsymbol{S}^2$ 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

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

geldt

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

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

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

Gegeven is de 4-elektronen functie

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

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

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

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 $|(i)SM\rangle$ 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 $|(i)SM\rangle$ voorkomt, dan bestaan alle $(2S + 1)$ functies

$$\{|(i)SM\rangle, M = -S, \ldots, S\}.$$

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.