Chemische binding, MOL056, uitwerkingen week 2+3

Gerrit C. Groenenboom, theoretische chemie, Radboud Universeit Nijmegen, 7-sept-2010

Vraag 1: Determinanten

1a.

$$
\begin{aligned}
|\boldsymbol{a}_1\ \lambda\boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n| &\overset{(4)}{=} -|\lambda\boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_1\ \cdots\boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n| \\
&\overset{(1)}{=} -\lambda|\boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_1\ \cdots\boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n| \\
&\overset{(4)}{=} \lambda|\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \cdots\boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n|
\end{aligned}
$$

1b.

$$|\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n| \overset{(3)}{=} |\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n| + |\boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n| = |\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \cdots\ \boldsymbol{a}_n|$$

(De determinant is nul als twee kolommen gelijk zijn).

1c. De nulvector is te schrijven als $\lambda\boldsymbol{a}$, met $\lambda = 0$. Gebruik (2) en het resultaat van vraag **1a**.

1d. Gebruik (2), het resultaat van 1a, en tenslotte (1).

$$|\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}\ \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}| = |\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{a}| + |\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}| - |\boldsymbol{b}\ \boldsymbol{a}| - |\boldsymbol{b}\ \boldsymbol{b}| = 2|\boldsymbol{a}\ \boldsymbol{b}|$$

1e. Gebruik (2), het resultaat van opg 1a, en dan eigenschap (1).

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix} = \lambda_1 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix} = \lambda_1\lambda_2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \lambda_1\lambda_2$$

1f.

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

Als $c = 0$ is de tweede kolom gelijk aan de nulvector en klopt het. Als $c \neq 0$, tel $-b/c$ keer de tweede kolom op bij de eerste, zodat de matrix diagonaal wordt. Het resultaat volgt dan uit **1e**.

1g. Als $a = 0$ permuteer de twee kolommen en gebruik het resultaat van 4e. Als $a \neq 0$ tel (b/a) keer de eerste kolom op bij de tweede, en gebruik het resultaat van 4e.

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b-(b/a)a \\ c & d-(b/a)c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 \\ c & d-(b/a)c \end{vmatrix} = a(d-(b/a)c) = ad-bc.$$

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.

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= |\phi_1\overline{\phi}_1| = \begin{vmatrix} \chi_1(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \chi_1(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) \\ \chi_1(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) & \chi_1(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \chi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_1(\boldsymbol{r}_2)\ [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi_2 &= |\phi_1\phi_2| = [\chi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_2(\boldsymbol{r}_2) - \chi_2(\boldsymbol{r}_1)\chi_1(\boldsymbol{r}_2)]\ \alpha(1)\alpha(2) \\
\Psi_3 &= |\overline{\phi}_1\overline{\phi}_1| = 0 \\
\Psi_4 &= |\overline{\phi}_1\overline{\phi}_2| = [\chi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_2(\boldsymbol{r}_2) - \chi_2(\boldsymbol{r}_1)\chi_1(\boldsymbol{r}_2)]\ \beta(1)\beta(2) \\
\Psi_5 &= |\phi_1\overline{\phi}_2| + |\overline{\phi}_1\phi_2| = [\chi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_2(\boldsymbol{r}_2) - \chi_2(\boldsymbol{r}_1)\chi_1(\boldsymbol{r}_2)]\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi_6 &= |\phi_1\overline{\phi}_2| - |\overline{\phi}_1\phi_2| = [\chi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_2(\boldsymbol{r}_2) + \chi_2(\boldsymbol{r}_1)\chi_1(\boldsymbol{r}_2)]\ [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
\Psi_7 &= |(\phi_1 + \phi_2)\,\phi_2| = |\phi_1\,\phi_2| = \Psi_2 \\
\Psi_8 &= |(\phi_1 + \phi_2)\,(\overline{\phi_1} + \overline{\phi}_2)| = [\chi_1(1) + \chi_2(1)][\chi_1(2) + \chi_2(2)]\ [[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]
\end{aligned}$$

Vraag 3: Eén-elektron spin

3a.

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_+] = [\hat{s}_z, \hat{s}_x + i\hat{s}_y] = [\hat{s}_z, \hat{s}_x] + i[\hat{s}_z, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_y + \hbar\hat{s}_x = \hbar\hat{s}_+$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_\pm] = [\hat{s}_z, \hat{s}_x - i\hat{s}_y] = [\hat{s}_z, \hat{s}_x]0i[\hat{s}_z, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_y - \hbar\hat{s}_x = -\hbar\hat{s}_-$$

3b.

$$\hat{s}_-\hat{s}_+ = (\hat{s}_x - i\hat{s}_y)(\hat{s}_x + i\hat{s}_y) = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + i[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 - \hbar\hat{s}_z$$

dus

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

3c.

$$\hat{s}^2|s\,s\rangle = (\hat{s}_z^2 + \hbar\hat{s}_z + \hat{s}_-\hat{s}_+)|s\,s\rangle = (\hbar^2 s^2 + \hbar\hbar s + 0)|s\,s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s\,s\rangle$$

3d.

$$\hat{s}^2|s\,m\rangle = (\hat{s}_z^2 + \hbar\hat{s}_z + \hat{s}_-\hat{s}_+)|s\,m\rangle = (\hbar^2 m^2 + \hbar^2 m)|s\,m\rangle + \hat{s}_-\hat{s}_+|s\,m\rangle$$

De laatste term is:

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

Dus opgeteld

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