

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

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

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

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

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

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

en omdat

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

geldt

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

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

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

1d. Vergelijking (4) is

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

en dus geldt

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

Vraag 2: Twee-elektron spin-operatoren

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

2a.

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

De kolommen van matrix \mathbf{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

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

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

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

2b. Volgens vgl. (13) geldt:

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

Dus met

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

en

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

krijgen we

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

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 4×4 matrix:

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

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.

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

2h.

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

Vraag 3: Spin-operatoren en Slater-determinanten

3a. 1e manier:

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

2e manier (uitschrijven van de determinant):

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

3b.

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

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.

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

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

3e.

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

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 Ψ_2 . De andere $M = 1/2$ functies, Ψ_5 en Ψ_7 , moeten orthogonaal zijn op Ψ_2 . Om deze functies te vinden gebruiken we de vectorrepresentatie van Ψ_2 in de $M = 1/2$ basis:

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

Voor een vector die loodrecht staat op \mathbf{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 Ψ_5 en Ψ_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, Ψ_7 , moet orthogonaal zijn met zowel Ψ_2 als Ψ_5 . De vector-representatie van Ψ_7 vinden we dus als uitproduct van de representaties van Ψ_2 en Ψ_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 $M = -1/2$, Ψ_6 en Ψ_8 , kunnen we op een vergelijkbare manier vinden, of door alle α 's door β 's te vervangen en andersom:

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