Aantekeningen bij het college Chemische Binding I van dr. ir. G.C. Groenenboom

G.W.M. Vissers

19-okt-2001

1 Inleiding

Deze aantekeningen zijn een uitwerking van een deel van de stof zoals die in het college “Chemische Binding I” behandeld is. Het behandelt voornamelijk de wiskundige theorie achter de chemische binding, voor de chemie achter dit verhaal kun je het best hoofdstuk 14 uit Atkins lezen. Deze aantekeningen vormen dus lang niet het hele verhaal!

We beginnen dit stuk met een herhaling van begrippen die in Wiskunde 2 & 3 geïntroduceerd zijn, zoals lineaire ruimte, (abstracte) vectoren, inprodukt, basis en operatoren. Deze begrippen zijn vereist om te begrijpen wat er nu eigenlijk gebeurt als je een quantumchemisch probleem op aan het lossen bent. Verder staan er stukjes over het werken met directe produkten en spin in, en iets over Slater-determinanten. Tenslotte volgt nog een hoofdstukje over (tweetallige) symmetrie.

Ik heb geprobeerd voor zo veel mogelijk resultaten in deze aantekeningen te laten zien waar ze vanaf komen. Als verschillende vergelijkingen op dezelfde of soortgelijke manier uitgewerkt kunnen worden is er vaak slechts één voorbeeld uitgewerkt, waarmee het niet moeilijk zou moeten zijn de rest af te leiden (wat misschien ook geen slecht idee is om te proberen). Voor vragen of opmerkingen over deze aantekeningen sta ik altijd open, het makkelijkst ben ik bereikbaar via email op *vissers@theochem.kun.nl*.

2 Lineaire ruimte, vectoren en inprodukten

Een *lineaire ruimte* (vectorruimte) V is een verzameling met de volgende eigenschappen:

1. Je kunt er in optellen: als $\vec{x} \in V$ en $\vec{y} \in V$ dan ook $\vec{x} + \vec{y} \in V$. Dit optellen volgt de normale regels, d.w.z. $\vec{x} + (\vec{y} + \vec{z}) = (\vec{x} + \vec{y}) + \vec{z}$, en $\vec{x} + \vec{y} = \vec{y} + \vec{x}$.

2. Er is een scalaire vermenigvuldiging gedefinieerd, dus als $\vec{x} \in V$ en c is een getal, dan $c\vec{x} \in V$. Als c alleen reëel mag zijn noemen we V een *reële vectorruimte*, als c ook complex mag zijn is V een *complexe vectorruimte*. Deze vermenigvuldiging moet ook voldoen aan de regels die je zou verwachten: $1\vec{x} = \vec{x}$, $c(d\vec{x}) = (cd)\vec{x}$, $(c + d)\vec{x} = c\vec{x} + d\vec{x}$, $c(\vec{x} + \vec{y}) = c\vec{x} + c\vec{y}$.

3. Er is een element $\vec{0}$ van V, zodanig dat voor alle $\vec{x} \in V$ geldt dat $\vec{x} + \vec{0} = \vec{x}$.

4. Voor ieder element $\vec{x} \in V$ is er een tegengestelde $(-x) \in V$, zodanig dat $\vec{x} + (-\vec{x}) = \vec{0}$.

De elementen van een dergelijke ruimte noemen we *vectoren*. Merk op dat hiermee (op dit punt) niet noodzakelijk een kolommetje danwel rijtje getallen bedoeld wordt. Bekijk bijvoorbeeld de lineaire ruimte bestaande uit alle polynomen van graad kleiner of gelijk aan twee (check dat dit inderdaad een lineaire ruimte is), dan noemen we het polynoom $\vec{p}$, met $\vec{p}(x) = p_0 + p_1 x + p_2 x^2$, ook een vector. Verder zien we met de bovenste twee eisen onmiddellijk dat voor alle vectoren $\vec{x}$ en $\vec{y}$ uit een lineaire ruimte V geldt dat

$$\vec{x}, \vec{y} \in V \quad \Rightarrow \quad c\vec{x} + d\vec{y} \in V,$$

voor willekeurige getallen c en d.

In een dergelijke lineaire ruimte willen we een *inprodukt* definiëren. Het inprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$ is een functie van twee vectoren die een getal oplevert, en die voldoet aan de volgende eisen:

1. $\langle \vec{x} | \vec{y} \rangle = \langle \vec{y} | \vec{x} \rangle^*$,

2. $\langle \vec{x} | \lambda \vec{y} \rangle = \lambda \langle \vec{x} | \vec{y} \rangle$,

3. $\langle \vec{x} | \vec{y} + \vec{z} \rangle = \langle \vec{x} | \vec{y} \rangle + \langle \vec{x} | \vec{z} \rangle$.

4. Uit de eerste eis volgt dat $\langle \vec{x} | \vec{x} \rangle$ reëel is. Dan eisen we verder $\langle \vec{x} | \vec{x} \rangle \geq 0$, en

5. $\langle \vec{x} | \vec{x} \rangle = 0$, dan en slechts dan als $\vec{x} = \vec{0}$.

Met deze eisen kunnen we nog enkele andere handige rekenregeltjes voor inprodukten bewijzen:

$$\langle\lambda\vec{x}|\vec{y}\rangle = \langle\vec{y}|\lambda\vec{x}\rangle^* = [\lambda\langle\vec{y}|\vec{x}\rangle]^* = \lambda^*\langle\vec{y}|\vec{x}\rangle^* = \lambda^*\langle\vec{x}|\vec{y}\rangle$$
$$\langle\vec{x}+\vec{y}|\vec{z}\rangle = \langle\vec{z}|\vec{x}+\vec{y}\rangle^* = [\langle\vec{z}|\vec{x}\rangle + \langle\vec{z}|\vec{y}\rangle]^* = \langle\vec{z}|\vec{x}\rangle^* + \langle\vec{z}|\vec{y}\rangle^* = \langle\vec{x}|\vec{z}\rangle + \langle\vec{y}|\vec{z}\rangle$$

Begrippen als *lengte*, *loodrecht* (orthogonaal) en *projectie* kunnen we met behulp van een inprodukt generaliseren:

- De lengte van een vector $\vec{x}$ is $||\vec{x}|| = \sqrt{\langle\vec{x}|\vec{x}\rangle}$.
- Vector $\vec{x}$ staat loodrecht op $\vec{y}$ als $\langle\vec{x}|\vec{y}\rangle = 0$.
- De projectie van een vector $\vec{x}$ op een vector $\vec{y}$ is $\vec{y}\frac{\langle\vec{y}|\vec{x}\rangle}{||\vec{y}||^2}$.

Een vector $\vec{x}$ heet genormeerd als zijn lengte 1 is, dus als $\langle\vec{x}|\vec{x}\rangle = 1$.

Tenslotte een voorbeeld uit de quantummechanica: de ruimte van alle kwadratisch integreerbare functies in één dimensie. Dit is de ruimte waar het beroemde deeltje in een één-dimensionaal doosje in leeft. Het inprodukt op deze ruimte kunnen we definiëren als

$$\langle f|g\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* g(x)\mathrm{d}x. \tag{1}$$

Kwadratisch integreerbaar slaat in dit geval op het feit dat we eisen de lengte van een vector uit deze ruimte eindig is:

$$\langle f|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* f(x)\mathrm{d}x < \infty. \tag{2}$$

Optellen in deze ruimte is gedefinieerd door $(f+g)(x) = f(x)+g(x)$, de scalaire vermenigvuldiging door $(cf)(x) = c[f(x)]$. De nulvector is natuurlijk de constante functie $f(x) = 0$, en de tegengestelde van een functie is simpelweg gedefinieerd door $(-f)(x) = -[f(x)]$. Als we willen nagaan of dit echt een lineaire ruimte definieert, moeten we voor de bovenstaande definities nagaan of het resultaat nog wel in de ruimte ligt. Dat het allemaal functies zijn is wel duidelijk, we moeten dus kijken of deze functies kwadratisch integreerbaar zijn. Dat de nulvector kwadratisch integreerbaar is, is triviaal, evenals dat $(-f)$ en cf dat zijn. Voor de optelling is het verhaal iets moeilijker, maar aangezien we weten dat voor alle x geldt dat

$$\begin{aligned} |f(x)-g(x)|^2 &= [f(x)-g(x)]^*[f(x)-g(x)] \\ &= f(x)^*f(x) + g(x)^*g(x) - f(x)^*g(x) - g(x)^*f(x) \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

weten we ook dat voor elke x geldt dat

$$f(x)^*g(x) + g(x)^*f(x) \leq f(x)^*f(x) + g(x)^*g(x). \tag{3}$$

Aangezien de integraal over de rechterkant kleiner dan oneindig is, is de linkerkant dat zeker. Maar dan is het inprodukt

$$\langle f+g|f+g\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^*f(x) + g(x)^*g(x) + f(x)^*g(x) + g(x)^*f(x)\mathrm{d}x \tag{4}$$

dus ook kleiner dan oneindig, zodat als f en g kwadratisch integreerbaar zijn, hun som dat ook is. Je kunt met de uitdrukking voor het inprodukt, vgl. (1), alle regeltjes voor het inprodukt nalopen om te kijken of het écht een inprodukt definieert.

3 Lineaire afhankelijkheid, dimensie, basis

Stel we hebben een lineaire ruimte V. Een vector

$$c_1\vec{x}_1 + \ldots + c_n\vec{x}_n = \sum_i c_i\vec{x}_i$$

uit deze ruimte noemen we een *lineaire combinatie* van de vectoren $\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n$. Het stel vectoren $\{\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n\}$ is *lineair onafhankelijk* als de enige oplossing van de vergelijking

$$\sum_i c_i\vec{x}_i = \vec{0}$$

is $c_1 = \ldots = c_n = 0$, of, anders gezegd: geen van de vectoren $\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n$ is een lineaire combinatie van de andere. Als dat wel het geval is zijn de vectoren *lineair afhankelijk*. De *dimensie* van V, $\dim(V)$, is dan het grootst mogelijke aantal lineair onafhankelijke vectoren in V. Als we zo'n verzameling van $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ met $n = \dim(V)$ lineair onafhankelijke vectoren hebben, vormen die een *basis* voor V. Een basis is *orthogonaal* als alle vectoren in de basis loodrecht op elkaar staan, en *orthonormaal* als ze bovendien genormeerd zijn. Voor een willekeurige basis $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ is elke vector in V te schrijven als een lineaire combinatie van basisvectoren[1], dus voor elke $\vec{v} \in V$ geldt

$$\vec{v} = \sum_i c_i\vec{e}_i. \tag{5}$$

[1] Immers, als er een vector is waarvoor dat niet geldt, is deze lineair onafhankelijk van de basisvectoren, en hebben we dus $n+1$ lineair onafhankelijke vectoren. Maar dan is $\dim(V) > n$, zodat de verzameling $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ geen basis voor V vormt.

Het enige dat we nu nog moeten doen is de coëfficiënten c_i bepalen. Hier komen de inprodukten weer om de hoek kijken. Neem aan allebei de kanten van vgl. (5) het inprodukt met een basisvector $\vec{e}_j$, dan staat er

$$\langle \vec{e}_j | \vec{v} \rangle = \langle \vec{e}_j | \sum_i c_i \vec{e}_i \rangle = \sum_i \langle \vec{e}_j | \vec{e}_i \rangle c_i, \tag{6}$$

waarbij voor de laatste gelijkheid eigenschappen 2 en 3 van het inprodukt gebruikt zijn. Vgl. (6) is geldig voor alle basis vectoren $\vec{e}_j$. Schikken we nu de coëficiënten c_i in een kolomvector $\mathbf{c}$, en de de inprodukten $\langle \vec{e}_j | \vec{v} \rangle$ in een kolomvector $\mathbf{v}$:

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \langle \vec{e}_1 | \vec{v} \rangle \\ \vdots \\ \langle \vec{e}_n | \vec{v} \rangle \end{pmatrix},$$

en definiëren we de overlap matrix $\mathbf{S}$ met elementen $S_{ji} = \langle \vec{e}_j | \vec{e}_i \rangle$:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \langle \vec{e}_1 | \vec{e}_1 \rangle & \cdots & \langle \vec{e}_1 | \vec{e}_n \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \vec{e}_n | \vec{e}_1 \rangle & \cdots & \langle \vec{e}_n | \vec{e}_n \rangle \end{pmatrix},$$

dan kunnen we vgl. (6) opschrijven als de matrix vergelijking

$$\mathbf{Sc} = \mathbf{v}, \tag{7}$$

met als oplossing[2]

$$\mathbf{c} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{v}. \tag{8}$$

In het geval de basis orthogonaal is, geldt $\langle \vec{e}_j | \vec{e}_i \rangle = \delta_{ji} ||\vec{e}_i||^2$, zodat de matrix $\mathbf{S}$ een diagonaalmatrix wordt. De inverse van een diagonaalmatrix $\mathbf{S}$ is simpelweg een diagonaalmatrix met elementen $(S^{-1})_{ii} = 1/S_{ii}$. Invullen van deze elementen in vgl. (8) levert ons dan een uitdrukking voor $\vec{v}$ in een orthogonale basis:

$$\vec{v} = \sum_i \vec{e}_i \frac{\langle \vec{e}_i | \vec{v} \rangle}{||\vec{e}_i||^2}, \tag{9}$$

[2]De vraag is dan: is $\mathbf{S}$ wel inverteerbaar? Dat dit zo is kunnen we inzien door te bedenken dat als dat niet zo is, $\mathbf{S}$ singulier is, en dat er dan dus minstens één vector $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}_{n\times 1}$ bestaat waarvoor geldt dat $\mathbf{Sx} = \mathbf{0}_{n\times 1}$. Maar dan geldt $\mathbf{x}^\dagger \mathbf{Sx} = 0$, ofwel $\sum_{ij} x_i^* \langle \vec{e}_i | \vec{e}_j \rangle x_j = \langle \sum_i x_i \vec{e}_i | \sum_j x_j \vec{e}_j \rangle = 0$, en uit de eisen voor het inprodukt volgt dan dat de vector $\sum_i x_i \vec{e}_i = \vec{0}$. Maar dan zijn de vectoren $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ dus lineair afhankelijk, wat in tegenspraak is met het feit dat deze een basis vormen. Dus is $\mathbf{S}$ regulier, en dus inverteerbaar.

ofwel, in een orthogonale basis is een vector te schrijven als een som van de projecties van de vector op de basisvectoren. Als de basis bovendien genormeerd is, gaat $\mathbf{S}$, en daarmee ook $\mathbf{S}^{-1}$, over in de eenheidsmatrix, en wordt vgl. (7) simpelweg $\mathbf{c} = \mathbf{v}$, zodat we een willekeurige vector $\vec{v}$ in een orthonormale basis (en alleen in een orthonormale basis!) kunnen schrijven als

$$\vec{v} = \sum_i \vec{e}_i \langle \vec{e}_i | \vec{v} \rangle. \tag{10}$$

4 Lineaire afbeeldingen, operatoren, eigenwaarden en eigenvectoren

Een *lineaire afbeelding* $\hat{A}$ van een lineaire ruimte V naar een lineaire ruimte W is een functie, die gegeven een vector uit V een vector uit W oplevert, en die voldoet aan de volgende regels:

1. $\hat{A}(\vec{x} + \vec{y}) = \hat{A}\vec{x} + \hat{A}\vec{y}$,
2. $\hat{A}(c\vec{x}) = c(\hat{A}\vec{x})$.

Een lineaire afbeelding van V naar zichzelf noemen we ook wel een *operator*. Het produkt van twee operatoren definiëren we door zijn werking op een willekeurige vector

$$(\hat{A}\hat{B})\vec{x} = \hat{A}(\hat{B}\vec{x}). \tag{11}$$

Merk op dat de nulvector in V altijd op de nulvector in W wordt afgebeeld.[3]

Stel, we hebben een operator $\hat{A}$ op een lineaire ruimte V. Als er dan een vector $\vec{v} \neq \vec{0}$ en een getal λ bestaan, zodanig dat

$$\hat{A}\vec{v} = \lambda\vec{v}, \tag{12}$$

dan noemen we $\vec{v}$ een *eigenvector* van $\hat{A}$, en λ de bijbehorende *eigenwaarde*. Als $\vec{v}$ een eigenvector van $\hat{A}$ met eigenwaarde λ is, is elke vector $c\vec{v}$ met willekeurige $c \neq 0$ dat ook, want

$$\hat{A}(c\vec{v}) = c(\hat{A}\vec{v}) = c(\lambda\vec{v}) = (c\lambda)\vec{v} = (\lambda c)\vec{v} = \lambda(c\vec{v}). \tag{13}$$

Sterker nog, als $\vec{v}$ en $\vec{w}$ twee eigenvectoren van $\hat{A}$ zijn bij *dezelfde* eigenwaarde λ, dan is elke lineaire combinatie $c\vec{v} + d\vec{w}$ van deze twee vectoren dat ook:

$$\hat{A}(c\vec{v} + d\vec{w}) = \hat{A}(c\vec{v}) + \hat{A}(d\vec{w}) = \lambda(c\vec{v}) + \lambda(d\vec{w}) = \lambda(c\vec{v} + d\vec{w}). \tag{14}$$

[3]Want $\hat{A}\vec{x} = \hat{A}(\vec{x} + \vec{0}) = \hat{A}\vec{x} + \hat{A}\vec{0}$ voor willekeurige $\vec{x} \in V$.

Voor het bepalen van de λ's en $\vec{v}$'s waarvoor vgl. (12) waar is, hebben we (wederom) het inprodukt op V nodig. Als de verzameling $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ een basis voor V is, dan weten we dat we de vector $\vec{v}$ kunnen schrijven als een lineaire combinatie van basisvectoren: $\vec{v} = \sum_i c_i \vec{e}_i$. Vullen we dit in in vgl. (12), dan staat er

$$\hat{A} \sum_i c_i \vec{e}_i = \sum_i c_i (\hat{A} \vec{e}_i) = \lambda \sum_i c_i \vec{e}_i. \tag{15}$$

Nemen we weer het inprodukt met een willekeurige basisvector $\vec{e}_j$, dan kunnen we dit dus herschrijven tot

$$\sum_i \langle \vec{e}_j | \hat{A} \vec{e}_i \rangle c_i = \lambda \sum_i \langle \vec{e}_j | \vec{e}_i \rangle c_i. \tag{16}$$

Als we de expansiecoëfficiënten c_i weer in een kolomvector $\mathbf{c}$ schikken, ons de definitie van de matrix $\mathbf{S}$ herinneren, en de matrix $\mathbf{A}$ definiëren met elementen $A_{ji} = \langle \vec{e}_j | \hat{A} \vec{e}_i \rangle$:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle \vec{e}_1 | \hat{A} \vec{e}_1 \rangle & \cdots & \langle \vec{e}_1 | \hat{A} \vec{e}_n \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \vec{e}_n | \hat{A} \vec{e}_1 \rangle & \cdots & \langle \vec{e}_n | \hat{A} \vec{e}_n \rangle \end{pmatrix},$$

dan kunnen we vgl. (16) herschrijven tot de matrix vergelijking

$$\mathbf{Ac} = \lambda \mathbf{Sc}, \tag{17}$$

ofwel

$$(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}_{n \times 1}. \tag{18}$$

Dit geeft alleen een niet-triviale (triviaal: $c_1 = \ldots = c_n = 0$) oplossing als de determinant van $\mathbf{A} - \lambda \mathbf{S}$ nul is.[4] Dan kunnen we dus die waarden van λ zoeken waarvoor de determinant nul is. Uitschrijven van de determinant levert een n-de graads polynoom op, en er bestaan dus n eigenwaarden λ_i, $i = 1 \ldots n$.[5] Terug invullen van een λ_i in vgl. (18) levert een stelsel van

[4] Als de determinant van $\mathbf{A} - \lambda \mathbf{S}$ niet nul is, is deze matrix inverteerbaar. Dan kunnen we dus beide zijden van de vergelijking vermenigvuldigen met die inverse, zodat

$$(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{S})^{-1} (\mathbf{A} - \lambda \mathbf{S}) \mathbf{c} = (\mathbf{A} - \lambda \mathbf{S})^{-1} \mathbf{0}_{n \times 1},$$

ofwel $\mathbf{c} = \mathbf{0}_{n \times 1}$.

[5] Merk op dat twee eigenwaarden hetzelfde kunnen zijn, en dat de eigenwaarden voor een willekeurige operator niet noodzakelijk reëel hoeven zijn.

vergelijkingen op. Oplossen van dit stelsel levert ons de bijbehorende vector $\mathbf{c}_i$, op een arbitraire voorfactor na, zie vgl. (13). Merk op dat uit vgl. (14) volgt dat als eenzelfde eigenwaarde meermalen voorkomt (*ontaarding*), de bijbehorende eigenvectoren niet eenduidig bepaald zijn. Wel is het zo dat als λ_i een multipliciteit g_i heeft, we in de praktijk g_i lineair onafhankelijke eigenvectoren kunnen kiezen.

5 Hermitische operatoren

Stel V is een lineaire ruimte, en $\hat{A}$ is een operator op V. Het is dan te bewijzen dat er een unieke operator $\hat{A}^\dagger$ bestaat, zodanig dat voor elke twee vectoren $\vec{x}, \vec{y} \in V$ geldt dat

$$\langle \vec{x} | \hat{A}\vec{y} \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \vec{x} | \vec{y} \rangle. \tag{19}$$

Meer specifiek geldt dus voor de basisvectoren

$$\langle \hat{A}^\dagger \vec{e}_i | \vec{e}_j \rangle = \langle \vec{e}_j | \hat{A}^\dagger \vec{e}_i \rangle^* = \langle \vec{e}_i | \hat{A}\vec{e}_j \rangle \tag{20}$$

zodat voor de elementen van de matrix van $\hat{A}^\dagger$ ten opzichte van de basis $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ geldt dat $(A^\dagger)^*_{ji} = A_{ij}$, of andersom $(A^\dagger)_{ij} = A^*_{ji}$. We kunnen de matrix van $\hat{A}^\dagger$ dus krijgen door de rijen en kolommen van $\mathbf{A}$ te verwisselen, en complex te conjugeren. Omdat vgl. (19) voor willeurige vectoren uit V geldt, kunnen we voor het operatorprodukt $\hat{A}\hat{B}$ schrijven

$$\langle \vec{x} | \hat{A}\hat{B}\vec{y} \rangle = \langle \vec{x} | \hat{A}(\hat{B}\vec{y}) \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \vec{x} | \hat{B}\vec{y} \rangle = \langle \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \vec{x} | \vec{y} \rangle, \tag{21}$$

zodat de Hermitisch geconjugeerde van $\hat{A}\hat{B}$ wordt gegeven door

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger. \tag{22}$$

Een *Hermitische operator* $\hat{H}$ is een operator waarvoor geldt dat

$$\hat{H}^\dagger = \hat{H}. \tag{23}$$

We weten dan dus onmiddellijk dat voor de matrixelementen van $\hat{H}$ moet gelden dat $H_{ij} = H^*_{ji}$. Stel nu dat λ een eigenwaarde van een Hermitische operator is, en $\vec{v}$ de bijbehorende eigenvector. Dan geldt

$$\langle \vec{v} | \hat{H}\vec{v} \rangle = \langle \vec{v} | \lambda \vec{v} \rangle = \lambda \langle \vec{v} | \vec{v} \rangle, \tag{24}$$

maar ook

$$\langle \vec{v}|\hat{H}\vec{v}\rangle = \langle \hat{H}^\dagger \vec{v}|\vec{v}\rangle = \langle \hat{H}\vec{v}|\vec{v}\rangle = \langle \lambda\vec{v}|\vec{v}\rangle = \lambda^* \langle \vec{v}|\vec{v}\rangle, \tag{25}$$

zodat geldt $\lambda = \lambda^*$, ofwel, eigenwaarden van een Hermitische operator zijn reëel. Stel verder dat $\vec{v}'$ een andere eigenvector van $\hat{H}$ is, bij een eigenwaarde λ'. Dan geldt

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}'|\hat{H}\vec{v}\rangle = & \qquad\qquad \langle \vec{v}'|\lambda\vec{v}\rangle & = \lambda\langle \vec{v}'|\vec{v}\rangle, \quad (26) \\ \langle \vec{v}'|\hat{H}\vec{v}\rangle = & \ \langle \hat{H}^\dagger \vec{v}'|\vec{v}\rangle = \langle \hat{H}\vec{v}'|\vec{v}\rangle = \langle \lambda'\vec{v}'|\vec{v}\rangle & = \lambda'\langle \vec{v}'|\vec{v}\rangle, \quad (27) \end{aligned}$$

waarbij we gebruikt hebben dat λ' reëel is. Dan zijn er twee mogelijkheden:

- $\lambda \neq \lambda'$, maar dan moet gelden $\langle \vec{v}'|\vec{v}\rangle = 0$, ofwel eigenvectoren van een Hermitische operator bij verschillende eigenwaarden staan altijd loodrecht op elkaar.

- $\lambda = \lambda'$. In dat geval vertelt vgl. (14) ons dat elke lineaire combinatie van $\vec{v}'$ en $\vec{v}$ ook een eigenvector is van $\hat{H}$ bij dezelfde eigenwaarde. Dan kunnen we dus ook twee lineaire combinaties maken die loodrecht op elkaar staan (bijvoorbeeld $\vec{v}$ en $\vec{v}' - \vec{v}\frac{\langle \vec{v}|\vec{v}'\rangle}{||\vec{v}||^2}$).

6 Even terug naar de chemie

Wat heeft dit alles nu met chemie te maken? In de quantummechanica proberen we voor een molecuul met N_e electronen en N_k kernen de Schrödinger vergelijking

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_{N_k}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_{N_k}, t)}{\partial t} \tag{28}$$

op te lossen, waar $\mathbf{r}_i$ de positie van electron i is, en $\mathbf{R}_\alpha$ de positie van kern α. De golffunctie Ψ is op elk tijdstip t een element van een lineaire ruimte, ofwel een vector (deze ruimte heeft nog enige andere eigenschappen die hem tot een *Hilbert*-ruimte maken, maar daar gaan we hier niet op in). De Hamiltoniaan $\hat{H}$ is een Hermitische operator op deze ruimte. Als de Hamiltoniaan niet van de tijd afhangt, dan hangen zijn eigenwaarden en eigenvectoren ook niet van de tijd af (maar wél van alle plaatscoördinaten). Aangezien we voor een Hermitische operator op een n-dimensionale lineaire ruimte n orthogonale (en dus lineair onafhankelijke) vectoren kunnen construeren, vormen de eigenvectoren van $\hat{H}$ een basis voor de ruimte waarin Ψ leeft. Verder kunnen we de voorfactor bij elke basisfunctie zo kiezen dat deze genormeerd is, zodat we een orthonormale basis krijgen. Hiermee kunnen we de totale golffunctie Ψ op elk tijdstip uitrekenen, als we Ψ op een bepaald tijdstip t_0 kennen. Noteer namelijk de eigenvectoren van $\hat{H}$ als $\phi_i,\ i = 1 \ldots n$, en expandeer $\Psi(t)$ in termen van deze functies met tijdsafhankelijke coëfficiënten (we vergeten even de plaatscoördinaten er bij te schrijven):

$$\Psi(t) = \sum_i c_i(t)\phi_i. \tag{29}$$

Dan wordt de Schrödinger vergelijking

$$\sum_i c_i(t)\hat{H}\phi_i = \sum_i c_i(t)\epsilon_i\phi_i = i\hbar \sum_i \frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t}\phi_i, \tag{30}$$

waar ϵ_i de eigenwaarde van $\hat{H}$ bij de eigenvector ϕ_i is. Nemen we dan het inprodukt met een bepaalde eigenfunctie ϕ_j, dan wordt dit

$$\sum_i c_i(t)\epsilon_i\langle\phi_j|\phi_i\rangle = i\hbar \sum_i \frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t}\langle\phi_j|\phi_i\rangle, \tag{31}$$

en aangezien de basis orthonormaal is geldt $\langle\phi_j|\phi_i\rangle = \delta_{ji}$, zodat

$$\epsilon_j c_j(t) = i\hbar \frac{\mathrm{d}c_j(t)}{\mathrm{d}t}, \tag{32}$$

ofwel

$$c_j(t) = c_j(t_0)e^{-i\epsilon_j(t-t_0)/\hbar}. \tag{33}$$

De oplossing van de Schrödinger vergelijking met een tijdsonafhankelijke Hamiltoniaan wordt dus gegeven door

$$\Psi(t) = \sum_i c_i(t_0)e^{-i\epsilon_i(t-t_0)/\hbar}\phi_i. \tag{34}$$

Dit is dus géén eigenfunctie van de Hamiltoniaan. Het is ook niet iets meetbaars: de golffunctie is complex.

7 Directe produkten

In het vorige stukje hebben we gezien dat de de Hamiltoniaan-eigenfuncties in het algemeen afhangen van meer dan een coördinaat. Stel dat we een functie $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ van de plaats van twee deeltjes (1) en (2) hebben, en dat we die functie kunnen schrijven als een produkt van twee functies die ieder van de plaats van maar één deeltje afhangt:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2). \tag{35}$$

We kunnen dit dan noteren in direkt produkt notatie als

$$\psi = \phi \otimes \chi. \tag{36}$$

Wat bedoelen we hier nu eigenlijk mee? Neem aan dat we vectoren $\vec{v}$ hebben, die leven in een lineaire ruimte van dimensie n, en vectoren $\vec{w}$ in een (niet noodzakelijk dezelfde) ruimte van dimensie m. Dan vormen alle lineaire combinaties van paren $\vec{v} \otimes \vec{w}$ die voldoen aan

1. $(c\vec{v}) \otimes \vec{w} = \vec{v} \otimes (c\vec{w}) = c(\vec{v} \otimes \vec{w})$,
2. $\vec{v} \otimes (\vec{w} + \vec{w}') = \vec{v} \otimes \vec{w} + \vec{v} \otimes \vec{w}'$, en
3. $(\vec{v} + \vec{v}') \otimes \vec{w} = \vec{v} \otimes \vec{w} + \vec{v}' \otimes \vec{w}$,

een lineaire ruimte van dimensie $n \times m$. Met andere woorden, de ψ uit vgl. (36) leeft dan ook in een lineaire ruimte, en is dus ook een vector. Als nu $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ een basis is voor de eerste vectorruimte, en $\{\vec{f}_1, \ldots, \vec{f}_m\}$ een basis voor de tweede ruimte[6], dan vormt de verzameling

$$\{\vec{e}_i \otimes \vec{f}_j,\ i = 1 \ldots n,\ j = 1 \ldots m\}$$

een basis voor de produktruimte. Het eerstvolgende dat we dan willen doen op de nieuwe lineaire ruimte is het maken van een inprodukt. Dit kan gedefinieerd worden in termen van de inprodukten van de lineaire ruimtes waar één-deeltjes functies in leven:

$$\langle \vec{v} \otimes \vec{w} | \vec{v}' \otimes \vec{w}' \rangle = \langle \vec{v} | \vec{v}' \rangle \langle \vec{w} | \vec{w}' \rangle. \tag{37}$$

Nu we een basis en een inprodukt hebben gedefinieerd op de produkt ruimte kunnen we een willekeurige vector $\vec{x} = \vec{v} \otimes \vec{w}$ expanderen in deze basis. Hiertoe gaan we op exact dezelfde manier te werk als in hoofdstuk 3:

$$\vec{x} = \vec{v} \otimes \vec{w} = \sum_{ij} c_{ij} \vec{e}_i \otimes \vec{f}_j, \tag{38}$$

[6] In veel gevallen zijn de twee verzamelingen $\{\vec{e}_i\}$ en $\{\vec{f}_j\}$ gelijk, bijvoorbeeld in het geval dat we het ruimtelijk deel van een twee-elektron golffunctie willen schrijven als een direct produkt van (één-elektron) orbitalen. Dit hoeft echter niet het geval te zijn, als we bijvoorbeeld baan- en spindeel van een golffunctie vermenigvuldigen construeren we een direct product tussen een vector uit de baanruimte en een vector uit de spinruimte.

neem aan beide kanten het inprodukt met $\vec{e}_k \otimes \vec{f}_l$, zodat

$$\langle \vec{e}_k \otimes \vec{f}_l | \vec{v} \otimes \vec{w} \rangle = \sum_{ij} \langle \vec{e}_k \otimes \vec{f}_l | \vec{e}_i \otimes \vec{f}_j \rangle c_{ij}, \tag{39}$$

definieer de kolomvector $\mathbf{x}$ met elementen

$$x_{kl} = \langle \vec{e}_k \otimes \vec{f}_l | \vec{v} \otimes \vec{w} \rangle = \langle \vec{e}_k | \vec{v} \rangle \langle \vec{f}_l | \vec{w} \rangle,$$

zet de coeëfficiënten c_{ij} onder elkaar in een vector $\mathbf{c}$, en definieer de overlap matrix $\mathbf{S}$ met elementen

$$S_{kl,ij} = \langle \vec{e}_k \otimes \vec{f}_l | \vec{e}_i \otimes \vec{f}_j \rangle = \langle \vec{e}_k | \vec{e}_i \rangle \langle \vec{f}_l | \vec{f}_j \rangle,$$

dan krijgen we precies dezelfde matrix vergelijking als vgl. (7):

$$\mathbf{Sc} = \mathbf{x}. \tag{40}$$

Ook voor operatoren is alles precies analoog. Als $\hat{A}$ een operator is op de eerste één-deeltjes ruimte, en $\hat{B}$ een operator op de tweede ruimte dan is $\hat{A} \otimes \hat{B}$ een operator op de produktruimte, met als werking

$$(\hat{A} \otimes \hat{B})(\vec{v} \otimes \vec{w}) = (\hat{A}\vec{v}) \otimes (\hat{B}\vec{w}). \tag{41}$$

De Hermitisch geconjugeerde van een dergelijke operator kunnen we berekenen door te kijken naar de definitie:

$$\langle \vec{v} \otimes \vec{w} | (\hat{A} \otimes \hat{B})(\vec{v}' \otimes \vec{w}') \rangle = \langle (\hat{A} \otimes \hat{B})^\dagger (\vec{v} \otimes \vec{w}) | \vec{v}' \otimes \vec{w}' \rangle. \tag{42}$$

Uitwerken van de linkerkant van deze vergelijking geeft

$$\begin{aligned} \langle \vec{v} \otimes \vec{w} | (\hat{A} \otimes \hat{B})(\vec{v}' \otimes \vec{w}') \rangle &= \langle \vec{v} \otimes \vec{w} | (\hat{A}\vec{v}') \otimes (\hat{B}\vec{w}') \rangle \\ &= \langle \vec{v} | \hat{A}\vec{v}' \rangle \langle \vec{w} | \hat{B}\vec{w}' \rangle \\ &= \langle \hat{A}^\dagger \vec{v} | \vec{v}' \rangle \langle \hat{B}^\dagger \vec{w} | \vec{w}' \rangle \\ &= \langle (\hat{A}^\dagger \otimes \hat{B}^\dagger)(\vec{v} \otimes \vec{w}) | \vec{v}' \otimes \vec{w}' \rangle, \end{aligned} \tag{43}$$

en aangezien dit geldt voor willekeurige $\vec{v}$'s en $\vec{w}$'s schrijven we

$$(\hat{A} \otimes \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger \otimes \hat{B}^\dagger. \tag{44}$$

Ook vermenigvuldigen van twee produktoperatoren is simpel genoeg. Omdat voor willekeurige $\vec{v}$ en $\vec{w}$ geldt

$$\begin{aligned} (\hat{A} \otimes \hat{B})(\hat{C} \otimes \hat{D})(\vec{v} \otimes \vec{w}) &= (\hat{A} \otimes \hat{B})[(\hat{C}\vec{v}) \otimes (\hat{D}\vec{w})] \\ &= (\hat{A}\hat{C}\vec{v}) \otimes (\hat{B}\hat{D}\vec{w}) \\ &= (\hat{A}\hat{C} \otimes \hat{B}\hat{D})(\vec{v} \otimes \vec{w}), \end{aligned} \tag{45}$$

kunnen we schrijven $(\hat{A} \otimes \hat{B})(\hat{C} \otimes \hat{D}) = \hat{A}\hat{C} \otimes \hat{B}\hat{D}$. De matrix van het operatorprodukt $\hat{A} \otimes \hat{B}$ wordt op dezelfde manier als in hoofdstuk 4 gedefinieerd, nl. door het inprodukt te nemen van de basisvectoren met het beeld van de basisvectoren. Dus voor de elementen van de produkt matrix $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$ schrijven we

$$\begin{aligned}
(A \otimes B)_{kl,ij} &= \langle \vec{e}_k \otimes \vec{f}_l | (\hat{A} \otimes \hat{B})(\vec{e}_i \otimes \vec{f}_j) \rangle \\
&= \langle \vec{e}_k \otimes \vec{f}_l | \hat{A}\vec{e}_i \otimes \hat{B}\vec{f}_j \rangle \\
&= \langle \vec{e}_k | \hat{A}\vec{e}_i \rangle \langle \vec{f}_l | \hat{B}\vec{f}_j \rangle \\
&= A_{ki} B_{lj},
\end{aligned}$$

waarbij $\mathbf{A}$ de representatie van $\hat{A}$ ten opzichte van de basis $\{\vec{e}_1, \ldots, \vec{e}_n\}$ is, en $\mathbf{B}$ de representatie van $\hat{B}$ ten opzichte van $\{\vec{f}_1, \ldots, \vec{f}_m\}$. Bedenk nu zelf hoe de matrix eigenwaarde vergelijking (17) er voor $\hat{A} \otimes \hat{B}$ er in de basis $\{\vec{e}_i \otimes \vec{f}_j\}$ uit ziet.

Tenslotte: het gehele hierboven beschreven proces kan natuurlijk gemakkelijk gegeneraliseerd worden tot systemen van meer deeltjes, door het directe produkt te nemen van de produktfunctie $\psi = \phi \otimes \chi$ met een derde, een vierde. enz. één-deeltjes functie.

8 Eén-elektron spin operatoren

Een beschrijving van een molekuul zonder de spin van verschillende deeltjes mee te nemen blijkt in de praktijk niet volledig te zijn. Daarom zullen we er hier wat meer op ingaan, in dit hoofdstukje alleen voor één elektron, in het volgende hoofdstuk voor meer elektronen.

De één-elektron spinoperatoren $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ en $\hat{s}_z$ zijn Hermitische operatoren die "zich gedragen als impulsmoment operatoren", in de zin dat ze aan dezelfde commutatierelaties voldoen. We zullen daarom beginnen met iets over de commutatierelaties van de impulsmoment operatoren te bekijken. Het impulsmoment $\vec{l}$ van een deeltje kunnen we schrijven als

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}, \tag{46}$$

waar $\vec{r}$ de plaats van het deeltje is, en $\vec{p}$ zijn impuls. In de quantummechanica werken we met operatoren, dus schrijven we

$$\hat{\vec{l}} = \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix}. \tag{47}$$

De componenten van $\vec{\hat{l}}$ zijn Hermitisch. Bereken bijvoorbeeld de Hermitisch geconjugeerde van $\hat{l}_x$:

$$\hat{l}_x^\dagger = (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)^\dagger = \hat{p}_z^\dagger \hat{y}^\dagger - \hat{p}_y^\dagger \hat{z}^\dagger = \hat{p}_z\hat{y} - \hat{p}_y\hat{z} = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \hat{l}_x, \tag{48}$$

waarbij we gebruikt hebben dat de plaats en impuls Hermitisch zijn, en dat $[\hat{y}, \hat{p}_z] = [\hat{z}, \hat{p}_y] = 0$. Als we nu de commutator van bijvoorbeeld $\hat{l}_x$ en $\hat{l}_y$ uitschrijven, zien we dat

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\
&= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\
&= \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z - \hat{y}\hat{p}_z\hat{x}\hat{p}_z + \hat{x}\hat{p}_z\hat{y}\hat{p}_z \\
&\quad - \hat{z}\hat{p}_y\hat{z}\hat{p}_x + \hat{z}\hat{p}_x\hat{z}\hat{p}_y + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y.
\end{aligned} \tag{49}$$

We gebruiken weer dat de coördinaten x, y en z onafhankelijk zijn, zodat we voor ongelijke coördinaten $\rho \neq \sigma$ $(\rho, \sigma = x, y, z)$ kunnen schrijven

$$[\hat{\rho}, \hat{\sigma}] = [\hat{\rho}, \hat{p}_\sigma] = [\hat{p}_\rho, \hat{p}_\sigma] = 0, \tag{50}$$

ofwel $\hat{\rho}\hat{\sigma} = \hat{\sigma}\hat{\rho}$, enz. Dan kunnen vgl. (49) dus herschrijven als

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= [\hat{z}, \hat{p}_z](\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\
&= -i\hbar(\hat{z}\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z}\hat{z})\hat{l}_z \\
&= -i\hbar(\hat{z}\frac{\partial}{\partial z} - [1 + \hat{z}\frac{\partial}{\partial z}])\hat{l}_z \\
&= i\hbar\hat{l}_z.
\end{aligned} \tag{51}$$

Uitschrijven van de andere commutatoren levert op dat we x, y en z cyclisch mogen verwisselen, zodat we hebben

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z, \qquad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x, \qquad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y. \tag{52}$$

Als we dan verder nog de operator $\hat{l}^2$ definiëren als

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \tag{53}$$

en we rekenen de commutator daarvan met bijvoorbeeld $\hat{l}_x$ uit, dan krijgen we

$$\begin{aligned}
[\hat{l}^2, \hat{l}_x] &= [\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \hat{l}_x] \\
&= \hat{l}_y\hat{l}_y\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_y\hat{l}_y + \hat{l}_z\hat{l}_z\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_z\hat{l}_z \\
&= -i\hbar\hat{l}_y\hat{l}_z + \hat{l}_y\hat{l}_x\hat{l}_y - i\hbar\hat{l}_z\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x\hat{l}_y + i\hbar\hat{l}_z\hat{l}_y + \hat{l}_z\hat{l}_x\hat{l}_z + i\hbar\hat{l}_y\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}_x\hat{l}_z \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{54}$$

Hetzelfde resultaat krijgen we als we $\hat{l}_x$ vervangen door $\hat{l}_y$ of $\hat{l}_z$. Omdat $\hat{l}^2$ commuteert met $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ en $\hat{l}_z$ kunnen we gemeenschappelijk eigenfuncties maken van $\hat{l}^2$ en één van de drie andere. De conventionele keus hiervoor is $\hat{l}_z$. Bij overgaan op bolcoördinaten (r, θ, ϕ) blijken de operatoren $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ en dus ook $\hat{l}^2$ alleen van de hoeken θ en ϕ af te hangen. De eigenfuncties zijn dan de spherisch harmonische functies $Y_m^l(\theta, \phi)$, waarvoor we kunnen schrijven

$$\hat{l}^2 Y_m^l(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_m^l(\theta, \phi), \tag{55}$$

$$\hat{l}_z Y_m^l(\theta, \phi) = \hbar m Y_m^l(\theta, \phi), \tag{56}$$

of in meer abstracte ket-notatie (we zullen deze later meer gebruiken)

$$\hat{l}^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle, \qquad \hat{l}_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle. \tag{57}$$

De spherisch harmonische functies zijn genormeerd en orthogonaal:

$$\langle lm|l'm'\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{58}$$

Op grond van een geometrisch argument, namelijk dat de golffunctie op $\phi + 2\pi$ gelijk moet zijn aan de golffunctie op ϕ, volgt dat m en l gehele getallen moeten zijn. Verder kun je met behulp van de ladderoperatoren $\hat{l}_\pm = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$ laten zien dat $-l \leq m \leq l$.

Wat heeft dit alles met spin te maken? Als gezegd, de spin-operatoren $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ en $\hat{s}_z$ gedragen zich op dezelfde manier als de corresponderende impulsmoment operatoren. Het ligt dan ook voor de hand om soortgelijke eigenfuncties $|sm_s\rangle$ te definiëren, waarvoor geldt dat

$$\hat{s}^2|sm_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)|sm_s\rangle, \qquad \hat{s}_z|sm_s\rangle = \hbar m_s|sm_s\rangle. \tag{59}$$

Het verschil met de impulsmoment eigenfuncties ligt in het feit dat niet langer meer geldt dat s en m_s gehele getallen hoeven zijn. We kunnen dit als volgt aanpraten: de golffunctie zelf is niet een fysisch ding. Wat wel meetbaar, en dus fysisch is, is de absolute waarde van het kwadraat van de golffunctie, zodat

$$|\Psi(\phi + 2\pi)|^2 = |\Psi(\phi)|^2 \tag{60}$$

ofwel[7]

$$\Psi(\phi + 2\pi) = \pm\Psi(\phi). \tag{61}$$

[7] Strict genomen is dit natuurlijk niet waar: aangezien Ψ complex is, gaat vgl. (60) op als $\Psi(\phi + 2\pi) = c\Psi(\phi)$ voor elke willekeurige c op de complexe eenheidscirkel.

Nemen we dit als eis, dan volgt daaruit dat

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots \qquad m_s = -s, -s+1, \ldots, s. \tag{62}$$

Het blijkt dat voor een elektron geldt dat $s = \frac{1}{2}$. We hebben dus twee mogelijke eigenfuncties van $\hat{s}^2$ en $\hat{s}_z$, namelijk

$$\alpha \equiv |\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle \qquad \text{en} \qquad \beta \equiv |\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle,$$

met

$$\hat{s}^2\alpha = \frac{3\hbar^2}{4}\alpha \qquad \hat{s}^2\beta = \frac{3\hbar^2}{4}\beta, \tag{63}$$

$$\hat{s}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha \qquad \hat{s}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta. \tag{64}$$

Aangezien dit alle eigenfuncties van $\hat{s}^2$ en $\hat{s}_z$ zijn, vormen deze twee functies een basis voor de spinruimte van één elektron, een feit dat we straks kunnen gebruiken bij het construeren van een basis voor de spinruimte van meer elektronen. Ook deze functies zijn genormeerd en orthogonaal, zodat

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1, \qquad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0. \tag{65}$$

Tenslotte zullen we in het volgende hoofdstuk de ladderoperatoren $\hat{s}_\pm$ nodig hebben. Deze zijn gedefinieerd door

$$\hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y. \tag{66}$$

Aangezien zowel $\hat{s}_x$ als $\hat{s}_y$ Hermitisch zijn, volgt hieruit dat de Hermitisch geconjugeerde van $\hat{s}_\pm = \hat{s}_\mp$. Verder volgt uit (wederom) de commutatierelaties dat

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_\pm] = 0, \qquad [\hat{s}_z, \hat{s}_\pm] = \pm\hbar\hat{s}_\pm. \tag{67}$$

Maar dan geldt dus dat

$$\hat{s}^2\hat{s}_\pm|sm_s\rangle = \hat{s}_\pm\hat{s}^2|sm_s\rangle = \hbar^2 s(s+1)\hat{s}_\pm|sm_s\rangle \tag{68}$$

en

$$\hat{s}_z\hat{s}_\pm|sm_s\rangle = \hat{s}_\pm(\hat{s}_z \pm \hbar\hat{1})|sm_s\rangle = \hbar(m_s \pm 1)\hat{s}_\pm|sm_s\rangle, \tag{69}$$

zodat de functies $\hat{s}_\pm|sm_s\rangle$ óók eigenfuncties zijn van $\hat{s}^2$ en $\hat{s}_z$, bij dezelfde s maar bij een andere $m_s' = m_s \pm 1$. Dan kunnen we dus schrijven

$$\hat{s}_\pm|sm_s\rangle = c_{\pm,s,m_s}|s\ m_s \pm 1\rangle. \tag{70}$$

De coëfficiënten $c_{\pm,s,m_s}$ kunnen we uitrekenen door het inprodukt van $\hat{s}_\pm|sm_s\rangle$ met zichzelf uit te rekenen:

$$\langle\hat{s}_\pm sm_s|\hat{s}_\pm sm_s\rangle = |c_{\pm,s,m_s}|^2\langle s\ m_s \pm 1|s\ m_s \pm 1\rangle = |c_{\pm,s,m_s}|^2. \tag{71}$$

Maar we weten ook dat

$$\langle\hat{s}_\pm sm_s|\hat{s}_\pm sm_s\rangle = \langle\hat{s}_\pm^\dagger\hat{s}_\pm sm_s|sm_s\rangle, = \langle\hat{s}_\mp\hat{s}_\pm sm_s|sm_s\rangle. \tag{72}$$

Uitwerken van de operator $\hat{s}_\mp\hat{s}_\pm$ levert

$$\hat{s}_\mp\hat{s}_\pm = (\hat{s}_x \mp i\hat{s}_y)(\hat{s}_x \pm i\hat{s}_y) = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 \pm i[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = \hat{s}^2 - \hat{s}_z^2 \mp \hbar\hat{s}_z, \tag{73}$$

zodat

$$\begin{aligned}\langle\hat{s}_\pm sm_s|\hat{s}_\pm sm_s\rangle &= \langle(\hat{s}^2 - \hat{s}_z^2 \mp \hbar\hat{s}_z)sm_s|sm_s\rangle \\ &= \hbar^2[s(s+1) - m(m\pm 1)]\langle sm_s|sm_s\rangle \\ &= \hbar^2[s(s+1) - m(m\pm 1)]. \end{aligned}\tag{74}$$

Maar dat is gelijk aan $|c_{\pm,s,m_s}|^2$. Kiezen we dus $c_{\pm,s,m_s}$ reëel en positief, dan volgt daaruit

$$\hat{s}_\pm|sm_s\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m\pm 1)}|s\ m_s \pm 1\rangle. \tag{75}$$

Voor het elektron komt dat neer op

$$\hat{s}_+\alpha = 0 \qquad \hat{s}_-\alpha = \hbar\beta \tag{76}$$

$$\hat{s}_+\beta = \hbar\alpha \qquad \hat{s}_-\beta = 0 \tag{77}$$

9 Meer-elektron spin operatoren

Het werken met spin voor meer elektronen is niet wezenlijk veel moeilijker dan voor één elektron. De spin-operatoren $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ en $\hat{S}_z$ zijn namelijk gewoon sommen van spin-operatoren die op één elektron werken en de andere ongemoeid laten. We kunnen dit wat formeler opschrijven, bijvoorbeeld in het geval van twee elektronen:

$$\hat{S}_\rho = \hat{s}_\rho \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_\rho, \qquad \rho = x, y, z. \tag{78}$$

Aangezien zowel de eenheidsoperator $\hat{1}$ als de $\hat{s}_\rho$ Hermitisch zijn, zijn de $\hat{S}_\rho$ dat ook. Zij hebben ook dezelfde commutatierelaties als de impulsmomentoperatoren van vgl. (51), immers

$$\begin{aligned}
[\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= (\hat{s}_x \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_x)(\hat{s}_y \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_y) \\
&\quad - (\hat{s}_y \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_y)(\hat{s}_x \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_x) \\
&= \hat{s}_x\hat{s}_y \otimes \hat{1} + \hat{s}_x \otimes \hat{s}_y + \hat{s}_y \otimes \hat{s}_x + \hat{1} \otimes \hat{s}_x\hat{s}_y \\
&\quad - \hat{s}_y\hat{s}_x \otimes \hat{1} - \hat{s}_y \otimes \hat{s}_x - \hat{s}_x \otimes \hat{s}_y - \hat{1} \otimes \hat{s}_y\hat{s}_x \\
&= [\hat{s}_x, \hat{s}_y] \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes [\hat{s}_x, \hat{s}_y] \\
&= i\hbar(\hat{s}_z \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_z) \\
&= i\hbar\hat{S}_z.
\end{aligned} \tag{79}$$

Uitschrijven van de andere commutatoren leert ons dat we weer cyclisch mogen verwisselen. Uit $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ en $\hat{S}_z$ kunnen we weer een operator $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ bakken, en met de commutatierelaties [zie vgl. (54)] volgt dan onmiddellijk dat

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0. \tag{80}$$

Merk op dat $\hat{S}^2$ níet gelijk is aan $\hat{s}^2 \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}^2$. Uitschrijven geeft immers

$$\begin{aligned}
\hat{S}^2 &= (\hat{s}_x \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_x)^2 + (\hat{s}_y \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_y)^2 + (\hat{s}_z \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_z)^2 \\
&= \hat{s}_x^2 \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_x^2 + 2\hat{s}_x \otimes \hat{s}_x + \hat{s}_y^2 \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_y^2 + 2\hat{s}_y \otimes \hat{s}_y \\
&\quad + \hat{s}_z^2 \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_z^2 + 2\hat{s}_z \otimes \hat{s}_z \\
&= \hat{s}^2 \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}^2 + 2(\hat{s}_x \otimes \hat{s}_x + \hat{s}_y \otimes \hat{s}_y + \hat{s}_z \otimes \hat{s}_z).
\end{aligned} \tag{81}$$

Aangezien de twee-elektron spin operatoren zich op dezelfde manier gedragen als de één-elektron spin operatoren, verwachten we dat we weer eigenfuncties $|SM_S\rangle$ van $\hat{S}^2$ en $\hat{S}_z$ kunnen maken, die voldoen aan

$$\hat{S}^2|SM_S\rangle = \hbar^2 S(S+1)|SM_S\rangle, \qquad \hat{S}_z|SM_S\rangle = \hbar M_S|SM_S\rangle. \tag{82}$$

Deze eigenfuncties liggen ergens in de directe productruimte van twee één-elektron spinruimtes. Aangezien de functies α en β een basis voor de één-elektron spin ruimte vormen, wordt een basis voor de twee-elektron spinruimte gegeven door

$$\{\alpha \otimes \alpha, \alpha \otimes \beta, \beta \otimes \alpha, \beta \otimes \beta\}.$$

Met behulp van de definitie van het inprodukt in de direct produkt ruimte, vgl. (37), en de orthonormaliteit van de één-elektron spinfuncties vgl.

(65), zien we dat ook dit een orthonormale basis is. Al deze functies zijn eigenfuncties van $\hat{S}_z$. Neem bijvoorbeeld de functies $\alpha \otimes \alpha$, dan zien we dat

$$\hat{S}_z \alpha \otimes \alpha = (\hat{s}_z \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_z)(\alpha \otimes \alpha) = \frac{\hbar}{2}\alpha \otimes \alpha + \alpha \otimes \frac{\hbar}{2}\alpha = \hbar(\alpha \otimes \alpha). \quad (83)$$

Op dezelfde manier vinden we

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \alpha \otimes \beta &= 0, & (84)\\ \hat{S}_z \beta \otimes \alpha &= 0, & (85)\\ \hat{S}_z \beta \otimes \beta &= -\hbar(\beta \otimes \beta). & (86) \end{aligned}$$

Als we echter met $\hat{S}^2$ op de basisfuncties willen gaan werken, krijgen we een probleem. We weten immers niet wat $\hat{s}_x$ en $\hat{s}_y$ op de één-elektron functies doen. Hoewel we dit wel kunnen uitrekenen, kiezen we hier voor een alternatieve aanpak. We definiëren opnieuw ladderoperatoren $\hat{S}_\pm$ als

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y = \hat{s}_\pm \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_\pm, \quad (87)$$

en van de $\hat{s}_\pm$ weten we wel wat ze op α en β doen. Aangezien de twee-elektron spin operatoren aan dezelfde commutatierelaties voldoen als de corresponderende één-elektron operatoren kunnen we nu vgl. (73) omschrijven tot

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z & (88)\\ &= \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar\hat{S}_z. & (89) \end{aligned}$$

In deze vorm kunnen we wel uitrekenen wat S^2 op de basisfuncties doet:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha \otimes \alpha &= (\hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z)\alpha \otimes \alpha \\ &= \hat{S}_-(\hat{s}_+ \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_+)(\alpha \otimes \alpha) + (\hbar^2 + \hbar^2)\alpha \otimes \alpha \\ &= \hat{S}_-(0 + 0) + 2\hbar^2 \alpha \otimes \alpha \\ &= 2\hbar^2 \alpha \otimes \alpha & (90)\\ \hat{S}^2 \alpha \otimes \beta &= (\hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z)\alpha \otimes \beta \\ &= \hat{S}_-(\hat{s}_+ \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_+)(\alpha \otimes \beta) + 0 + 0 \\ &= (\hat{s}_- \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{s}_-)(0 + \hbar\alpha \otimes \alpha) \\ &= \hbar^2(\beta \otimes \alpha + \alpha \otimes \beta) & (91) \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\hat{S}^2\beta\otimes\alpha &= (\hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z)\beta\otimes\alpha \\
&= \hat{S}_-(\hat{s}_+\otimes\hat{1} + \hat{1}\otimes\hat{s}_+)(\beta\otimes\alpha) + 0 + 0 \\
&= (\hat{s}_-\otimes\hat{1} + \hat{1}\otimes\hat{s}_-)(\hbar\alpha\otimes\alpha + 0) \\
&= \hbar^2(\beta\otimes\alpha + \alpha\otimes\beta) \qquad (92) \\
\hat{S}^2\beta\otimes\beta &= (\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar\hat{S}_z)\beta\otimes\beta \\
&= \hat{S}_+(\hat{s}_-\otimes\hat{1} + \hat{1}\otimes\hat{s}_-)(\beta\otimes\beta) + (\hbar^2 + \hbar^2)\beta\otimes\beta \\
&= \hat{S}_-(0+0) + 2\hbar^2\beta\otimes\beta \\
&= 2\hbar^2\beta\otimes\beta \qquad (93)
\end{aligned}
$$

Uit vgl. (90) en (93) blijkt dat $\alpha\otimes\alpha$ en $\beta\otimes\beta$ al eigenfuncties zijn van $\hat{S}^2$, met eigenwaarde $S(S+1) = 2$, zodat voor deze functies het quantumgetal $S = 1$. Het enige probleem ligt dus bij de functies $\alpha\otimes\beta$ en $\beta\otimes\alpha$. Uit vgl. (84) en (85) weten we dat ze beide dezelfde eigenwaarde bij $\hat{S}_z$ hebben. Maar dan weten we ook dat iedere lineaire combinatie van $\alpha\otimes\beta$ en $\beta\otimes\alpha$ een eigenfunctie van $\hat{S}_z$ is, bij dezelfde eigenwaarde. De kunst is dus nu twee lineaire combinaties te vinden die lineair onafhankelijk zijn, én eigenfuncties van $\hat{S}^2$. Een manier om dat te doen is het eigenwaarde probleem

$$
\mathbf{S}^2\mathbf{c} = S(S+1)\mathbf{c} \qquad (94)
$$

op te lossen in de basis $\{\alpha\otimes\beta, \beta\otimes\alpha\}$, waar $\mathbf{S}^2$ de matrix van $\hat{S}^2$ in deze basis is (en dus níet het kwadraat van de overlap matrix. Deze laatste komt in de vergelijking niet voor omdat de basis orthonormaal is). We kunnen de goede lineaire combinaties in dit geval echter ook meteen raden: zowel $\hat{S}^2\alpha\otimes\beta$ als $\hat{S}^2\beta\otimes\alpha$ zijn gelijk aan $\hbar^2(\alpha\otimes\beta + \beta\otimes\alpha)$. Als we dus de som en het verschil van beide functies pakken, dan zien we meteen

$$
\begin{aligned}
\hat{S}^2(\alpha\otimes\beta + \beta\otimes\alpha) &= 2\hbar^2(\alpha\otimes\beta + \beta\otimes\alpha), \qquad (95) \\
\hat{S}^2(\alpha\otimes\beta - \beta\otimes\alpha) &= 0, \qquad (96)
\end{aligned}
$$

waarbij de eerste functies dus een $S = 1$ heeft, en de tweede functie $S = 0$. We kunnen deze functies nog normeren met een voorfactor $1/\sqrt{2}$. Dan hebben we uiteindelijk vier orthonormale twee-elektron eigenfuncties van zowel $\hat{S}^2$ als $\hat{S}_z$ geconstrueerd die voldoen aan vgl. (82):

$$
\begin{aligned}
|11\rangle &\equiv \alpha\otimes\alpha \\
|10\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\otimes\beta + \beta\otimes\alpha) \\
|1\ -1\rangle &\equiv \beta\otimes\beta \\
|00\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\otimes\beta - \beta\otimes\alpha)
\end{aligned}
$$

De eerste drie functies horen bij $S = 1$, en bijbehorende $M_S = -1$, 0 of 1. Omdat het er drie zijn worden ze ook wel *triplet*-functies genoemd. De laatste functie heeft $S = 0, M_S = 0$, en is een *singlet*-functie. We zien dat alle triplet-functies symmetrisch zijn onder verwisseling van beide elektronen. Aangezien het *Pauli-postulaat* eist dat de totale golffunctie antisymmetrisch is onder verwisseling van twee identieke fermionen, hoort hier dus een antisymmetrisch baangedeelte bij. De singlet-functie is antisymmetrisch onder verwisseling van de beide elektronen, en hoort dus bij een symmetrisch baangedeelte.

Voor meer elektronen is het verhaal in principe hetzelfde: construeer spin-operatoren als een som van spin-operatoren die maar op één elektron werken, maak een basis voor de spinruimte door directe produkten te nemen van één-elektron spinfuncties, en zoek in deze basis eigenfuncties van $\hat{S}^2$ en $\hat{S}_z$.

10 Slater-determinanten

Het Pauli-postulaat eist dat een golffunctie antisymmetrisch is onder verwisseling van twee identieke fermionen. Aangezien elektronen fermionen zijn, en we voornamelijk problemen met elektronen behandelen moeten we dus een manier verzinnen om golffuncties antisymmetrisch te houden. Voor twee elektronen is dit nog met de hand te doen, voor meer elektronen wordt dit al gauw moeilijk. Een overzichtelijke manier om toch golffuncties te maken die aan het Pauli-postulaat voldoen, is ze te schrijven als een *Slater-determinant*. Dit is een lineaire combinatie van directe produkten van *spin-orbitalen*. Een spin-orbitaal is één-elektron functie, die een direct produkt is van een baangedeelte en een spinfunctie. Voor een elektron i kunnen we dus bij één bepaalde ruimte-orbitaal $\phi(\mathbf{r}_i)$ twee spinorbitalen maken, nl. $\phi(\mathbf{r}_i)\alpha(i)$ en $\phi(\mathbf{r}_i)\beta(i)$. Als we dan n van dit soort spin-orbitalen $\phi_i \otimes s_i,\ i = 1\ldots n,\ s = \alpha, \beta$ hebben, dan is de genormeerde Slater-determinant gegeven door

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)s_1(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)s_2(1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1)s_n(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)s_1(2) & \phi_2(\mathbf{r}_2)s_2(2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_2)s_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)s_1(n) & \phi_2(\mathbf{r}_n)s_2(n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n)s_n(n) \end{vmatrix}. \tag{97}$$

Verschillende rijen in deze determinant geven dus verschillende elektronen aan, terwijl de verschillende kolommen de spin-orbitalen bevatten. Dat deze golffunctie antisymmetrisch is onder het verwisselen van twee elektronen, volgt onmiddelijk uit het feit dat een determinant antisymmetrisch is onder het verwisselen van twee rijen, m.a.w.

$$\begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)s_1(1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1)s_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_i)s_1(i) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_i)s_n(i) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_j)s_1(j) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_j)s_n(j) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)s_1(n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n)s_n(n) \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)s_1(1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1)s_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_j)s_1(j) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_j)s_n(j) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_i)s_1(i) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_i)s_n(i) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)s_1(n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n)s_n(n) \end{vmatrix}. \quad (98)$$

Een andere eigenschap van determinanten is dat ze óók van teken wisselen als we twee kolommen in de determinant omwisselen. Maar als we twee gelijke spin-orbitalen in de Slater-determinant stoppen, en we wisselen de kolommen bij die spin-orbitalen om, dan krijgen we natuurlijk dezelfde determinant terug. Dit kan alleen als de determinant dan nul is, ofwel, we kunnen niet twee elektronen in dezelfde spin-orbitaal stoppen. Deze regel wordt ook wel het *Pauli uitsluitings principe* genoemd.

Aangezien we weten dat in elke rij van de Slater determinant dezelfde spin-orbitalen staan, kunnen we die ook korter opschrijven door alleen de diagonaal van de determinant op te schrijven:

$$\frac{1}{\sqrt{n!}}|\phi_1(\mathbf{r}_1)s_1(1) \quad \phi_2(\mathbf{r}_2)s_2(2) \quad \cdots \quad \phi_n(\mathbf{r}_n)s_n(n)|. \quad (99)$$

We kunnen dit nog verder inkorten, want we weten dat de i-de rij altijd bij elektron i hoort, zodat we de elektronlabel ook wel weg kunnen laten, en we alleen de spin-orbitalen overhouden:

$$\frac{1}{\sqrt{n!}}|\phi_1 \otimes s_1 \quad \phi_2 \otimes s_2 \quad \cdots \quad \phi_n \otimes s_n|. \quad (100)$$

Tenslotte weten we voor elektronen dat er maar twee mogelijk functies voor s_i zijn, namelijk $s_i = \alpha$ of $s_i = \beta$. Dan kunnen we de determinant nóg verder inkorten door alleen het baandeel van de spinorbitaal te schrijven als de bijbehorende spinfunctie α is, en het baandeel met een streep er boven als het spindeel β is. Een (ongenormeerde) drie-elektron golffunctie als

$$\begin{vmatrix} \phi(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \chi(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \\ \phi(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \chi(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \\ \phi(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \phi(\mathbf{r}_3)\beta(3) & \chi(\mathbf{r}_3)\alpha(3) \end{vmatrix} =$$

$$\begin{aligned} &\phi(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\phi(\mathbf{r}_2)\beta(2)\chi(\mathbf{r}_3)\alpha(3) + \phi(\mathbf{r}_1)\beta(1)\chi(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\phi(\mathbf{r}_3)\alpha(3) \\ &+ \chi(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\phi(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\phi(\mathbf{r}_3)\beta(3) - \chi(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\phi(\mathbf{r}_2)\beta(2)\phi(\mathbf{r}_3)\alpha(3) \\ &- \phi(\mathbf{r}_1)\beta(1)\phi(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\chi(\mathbf{r}_3)\alpha(3) - \phi(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\chi(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\phi(\mathbf{r}_3)\beta(3) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)\chi(\mathbf{r}_3)[\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \\ &+ \phi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_3)[\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)] \\ &+ \chi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_3)[\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \end{aligned}$$

wordt dan simpelweg geschreven als

$$|\phi \;\; \overline{\phi} \;\; \chi|, \tag{101}$$

wat misschien een beetje obscuur, maar in ieder geval een stuk korter is. Controleer zelf of deze functie oneven is onder het verwisselen van welke twee elektronen dan ook.

11 Symmetrie

Onder een symmetrie-operator zullen we in dit hoofdstuk een *unitaire* operator verstaan, die commuteert met de Hamiltoniaan. Met unitair bedoelen we dat als we een operator $\hat{A}$ loslaten op twee willekeurige vectoren ϕ en χ, het inprodukt tussen die twee gelijk blijft:

$$\langle \hat{A}\phi | \hat{A}\chi \rangle = \langle \phi | \chi \rangle. \tag{102}$$

Aangezien we weten dat

$$\langle \hat{A}\phi | \hat{A}\chi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \hat{A}\phi | \chi \rangle$$

en vgl. (102) opgaat voor willekeurige ϕ en χ, kunnen we dus concluderen dat voor een unitaire operator geldt

$$\hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{1} \qquad \Rightarrow \qquad \hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1}. \tag{103}$$

Om de discussie niet al te ingewikkeld te maken zullen we alleen tweetallige symmetrie-operatoren bekijken. Dit zijn operatoren die, als je ze twee keer loslaat op een vector, de originele vector opleveren. Anders geschreven:

$$\hat{A}\hat{A} = \hat{1} \qquad \Rightarrow \qquad \hat{A} = \hat{A}^{-1}. \tag{104}$$

Voor tweetallige symmetrieën is het leven dus erg simpel: de bijbehorende operator is Hermitisch, en gelijk aan zijn inverse:

$$\hat{A} = \hat{A}^{\dagger} = \hat{A}^{-1}. \tag{105}$$

Stel, ϕ is een eigenvector van de tweetallige symmetrie-operator $\hat{A}$, en λ is de bijbehorende eigenwaarde. Als we dan $\hat{A}$ twee keer loslaten op ϕ krijgen we

$$\begin{aligned} \hat{A}(\hat{A}\phi) &= \hat{A}(\lambda\phi) = \lambda(\hat{A}\phi) = \lambda^2\phi & (106)\\ &= (\hat{A}\hat{A})\phi = \hat{1}\phi = \phi, & (107) \end{aligned}$$

zodat $\lambda^2 = 1$, ofwel $\lambda = \pm 1$. Neem nu een willekeurige ϕ uit je lineaire ruimte, en laat er de operator $\hat{1} \pm \hat{A}$ op los. Dan is het resultaat altijd een eigenfunctie van $\hat{A}$, want

$$\begin{aligned} \hat{A}[(\hat{1} \pm \hat{A})\phi] &= [\hat{A}(\hat{1} \pm \hat{A})]\phi = (\hat{A} \pm \hat{A}\hat{A})\phi = (\hat{A} \pm \hat{1})\phi \\ &= \pm 1(\hat{1} \pm \hat{A})\phi. & (108) \end{aligned}$$

We hebben dan dus twee verschillende soorten functies, $(\hat{1}+\hat{A})\phi$ die hetzelfde blijven als we er $\hat{A}$ op los laten, en $(\hat{1} - \hat{A})\phi$ die van teken wisselen onder de symmetrie-operatie. Als ϕ_e nu een *even*, ofwel symmetrische, functie is, en ϕ_o is een *oneven*, ofwel anti-symmetrische functie, dan staan deze twee functies loodrecht op elkaar. Immers

$$\langle \hat{A}\phi_e | \hat{A}\phi_o \rangle = \langle \phi_e | -\phi_o \rangle = -\langle \phi_e | \phi_o \rangle, \tag{109}$$

maar aangezien $\hat{A}$ unitair is, weten we ook dat $\langle \hat{A}\phi_e | \hat{A}\phi_o \rangle = \langle \phi_e | \phi_o \rangle$, zodat

$$-\langle \phi_e | \phi_o \rangle = \langle \phi_e | \phi_o \rangle \qquad \Rightarrow \qquad \langle \phi_e | \phi_o \rangle = 0. \tag{110}$$

We hadden nog een tweede eis gesteld aan een symmetrie-operator, namelijk dat hij commuteert met de Hamiltoniaan, dus $\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}$. Waarom zou een mens dat doen? Stel weer dat ϕ_e een even functie is, en ϕ_o een oneven functie. Omdat vgl. (102) geldt voor willekeurige vectoren weten we dat

$$\langle \hat{A}\phi_e | \hat{A}(\hat{H}\phi_o) \rangle = \langle \phi_e | \hat{H}\phi_o \rangle. \tag{111}$$

Maar uitwerken van de linkerkant van deze vergelijking levert ons

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A}\phi_e | \hat{A}(\hat{H}\phi_o)\rangle &= \langle \hat{A}\phi_e | (\hat{A}\hat{H})\phi_o\rangle \\
&= \langle \hat{A}\phi_e | (\hat{H}\hat{A})\phi_o\rangle \\
&= \langle \hat{A}\phi_e | \hat{H}(\hat{A}\phi_o)\rangle \\
&= \langle \phi_e | \hat{H}(-\phi_o)\rangle \\
&= -\langle \phi_e | \hat{H}\phi_o\rangle, \qquad (112)
\end{aligned}$$

met ander woorden, als $\hat{A}$ en $\hat{H}$ commuteren, dan zijn matrix elementen van de Hamiltoniaan tussen even en oneven functies ook nul. Stel nu dat we een basis $\{\phi_i\}$ van even en oneven functies hebben, en dat we ze zo sorteren dat de eerste n_e functies even zijn, en dat de overige n_o functies oneven zijn onder $\hat{A}$:

$$\hat{A}\phi_i = \begin{cases} \phi_i \text{ als } & 1 \leq i \leq n_e \\ -\phi_i \text{ als } & n_e + 1 \leq i \leq n_e + n_o \end{cases} . \qquad (113)$$

Als we niet al een dergelijke basis hebben, dan kunnen we hem maken door de operatoren $\hat{1} \pm \hat{A}$ op de bestaande basisfuncties los te laten.[8] Dan volgt uit vgl. (112) dat alle elementen H_{ij} van de $\mathbf{H}$-matrix waarvoor geldt dat $i \leq n_e$ en $j > n_e$, of andersom, nul zijn. Hetzelfde verhaal volgt uit vgl. (110) voor de elementen van de $\mathbf{S}$-matrix, zodat de matrix eigenwaarde vergelijking (17) er uit komt te zien als

$$\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{H}_e & \mathbf{0}_{n_e \times n_o} \\ \hline \mathbf{0}_{n_o \times n_e} & \mathbf{H}_o \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} \mathbf{c}_e \\ \hline \mathbf{c}_o \end{array}\right) = \lambda \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{S}_e & \mathbf{0}_{n_e \times n_o} \\ \hline \mathbf{0}_{n_o \times n_e} & \mathbf{S}_o \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} \mathbf{c}_e \\ \hline \mathbf{c}_o \end{array}\right). \qquad (114)$$

Als we iets beter naar vlg. (114) kijken, zien we dat er eigenlijk twee matrix vergelijkingen staan:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_e\mathbf{c}_e &= \lambda\mathbf{S}_e\mathbf{c}_e, \qquad (115) \\
\mathbf{H}_o\mathbf{c}_o &= \lambda\mathbf{S}_o\mathbf{c}_o. \qquad (116)
\end{aligned}$$

Daarbij hoeft het niet zo te zijn dat als λ een eigenwaarde is bij de eerste vergelijking, hij dat ook is bij de tweede. Toch moeten we aan beide vergelijkingen voldoen. Een manier om dat op te lossen is om voor de coëfficiënten

[8] Daarbij moeten we natuurlijk wel een beetje opppassen dat we geen lineaire afhankelijkheden introduceren. Immers als we eerst N basis functies hadden, en we laten zowel $\hat{1} + \hat{A}$ als $\hat{1} - \hat{A}$ los op deze basis, dan krijgen we $2N$ nieuwe functies terug. Als de ruimte eindig dimensionaal is, zijn dat er dus altijd meer dan het grootste aantal lineair onafhankelijke vectoren. Merk op dat lineaire afhankelijkheden alleen kunnen optreden binnen een verzameling functies met dezelfde symmetrie, deze staan immers loodrecht op alle functies met de andere symmetrie.

van de oneven basisfuncties dan nullen te schrijven: $\mathbf{c}_o = \mathbf{0}_{n_o \times 1}$. De totale eigenvector ziet er dan dus uit als

$$\mathbf{c} = \left(\frac{\mathbf{c}_e}{\mathbf{0}_{n_0 \times 1}} \right). \tag{117}$$

Op dezelfde manier schrijven we voor een oplossing van de oneven vergelijking nullen voor de coëfficiënten van de even basisfuncties. Door symmetrie te gebruiken kunnen we dus, in plaats van één groot probleem op te moeten lossen, het probleem splitsen in een aantal kleinere problemen.

Als we meer dan één symmetrie-operator voor ons systeem kunnen verzinnen, dan kunnen we de hele procedure eerst met de ene, en vervolgens met de andere uitvoeren. Als de symmetrie van de vectoren in bra en ket t.o.v. tenminste één van de symmetrie-operatoren anders is, zijn het corresponderende overlap- en Hamilton-matrix element nul. Voor twee symmetrie-operatoren splitst het probleem dus in vier blokken, voor drie in acht, etc.