

Werkcollege QCB II

Opgave 3

De Hamiltoniaan H van een twee-elektron systeem wordt gegeven door

$$H(q_1, q_2) = h_{\text{eff}}(q_1) + h_{\text{eff}}(q_2),$$

$h_{\text{eff}}(q_1)$ en $h_{\text{eff}}(q_2)$ zijn effectieve één-elektron operatoren. De totale golffunctie $\Phi(q_1, q_2)$ wordt geschreven als:

$$\Phi(q_1, q_2) = \phi_1(q_1)\phi_2(q_2),$$

waarbij ϕ_1 en ϕ_2 eigenfuncties zijn van de één-elektron operator h_{eff} , dus:

$$h_{\text{eff}}(q_i)\phi_k(q_i) = \epsilon_k\phi_k(q_i); \quad k = 1, 2, \quad i = 1, 2$$

Opgave 3.1 Bewijs dat:

$$H(q_1, q_2)\Phi(q_1, q_2) = E\Phi(q_1, q_2), \quad (1)$$

met eigenwaarde $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$.

Opgave 3.2 We definiëren de *permutatie operator* P_{12} als de operator die de coördinaten van elektron 1 met de coördinaten van elektron 2 verwisselt:

$$P_{12}\Phi(q_1, q_2) = \Phi(q_2, q_1). \quad (2)$$

De operatoren $h_{\text{eff}}(q_1)$ en $h_{\text{eff}}(q_2)$ hebben dezelfde vorm. Laat zien dat de totale Hamiltoniaan $H(q_1, q_2)$ commuteert met P_{12} .

Opgave 3.3 Bewijs dat ook de Slater determinant

$$\Psi(q_1, q_2) = \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \phi_2(q_1) \\ \phi_1(q_2) & \phi_2(q_2) \end{vmatrix} \quad (3)$$

eigenfunctie is van $H(q_1, q_2)$, met dezelfde eigenwaarde $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$.

Opgave 4

Gegeven zijn de regels voor rekenen met spinfuncties en spinoperatoren. Voor één-elektron spin operatoren:

$$\begin{aligned}
 [s_x, s_y] &= i\hbar s_z \\
 s^2 |sm_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |sm_s\rangle \\
 s_z |sm_s\rangle &= \hbar m_s |sm_s\rangle \\
 s_{\pm} |sm_s\rangle &= \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |sm_s \pm 1\rangle \\
 s_{\pm} &= s_x \pm i s_y \\
 \langle s' m'_s | sm_s \rangle &= \delta_{s's} \delta_{m'_s m_s}
 \end{aligned}$$

Voor twee-elektron spin operatoren:

$$S_{\rho} = s_{\rho}(1) + s_{\rho}(2); \quad \rho = x, y, z, +, -$$

Opgave 4.1 Laat zien dat de singlet-functie

$$\Psi(q_1, q_2) = [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

eigenfunctie is van de twee-elektron spin operatoren S_z en S^2 met eigenwaarden M_S en $S(S+1)$, waarbij $S = M_S = 0$. De operator S^2 is gedefinieerd door:

$$\begin{aligned}
 S^2 &= [\vec{S}(1) + \vec{S}(2)] \cdot [\vec{S}(1) + \vec{S}(2)] \\
 &= S_- S_+ + S_z^2 + \hbar S_z
 \end{aligned}$$

Opgave 4.2 Bewijs hetzelfde voor de triplet-functies

$$\begin{aligned}
 \Psi_1(q_1, q_2) &= [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \times [\alpha(1)\alpha(2)] \\
 \Psi_2(q_1, q_2) &= [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \times [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
 \Psi_3(q_1, q_2) &= [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \times [\beta(1)\beta(2)]
 \end{aligned}$$

met spin-eigenwaarden $S = 1$ en $M_S = 1, 0, -1$.

Opgave 5

Het is handig om een verkorte notatie in te voeren voor determinant-functies (zie ook het dictaat “Aantekeningen bij het college chemische binding I” van Gé Vissers). In deze notatie schrijven we alleen de diagonaal elementen van de matrix onder het determinant teken op, bijvoorbeeld:

$$\begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \phi_2\alpha(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \phi_2\alpha(2) \\ \phi_1\alpha(3) & \phi_1\beta(3) & \phi_2\alpha(3) \end{vmatrix} \equiv |\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\phi_2\alpha(3)|.$$

Deze notatie kan nog verder worden ingekort. Ten eerste kunnen we de elektron labels weglaten omdat de volgorde daarvan vastligt binnen de determinant. Ten tweede merken we op dat er maar twee mogelijke één-elektron spinfuncties zijn (α en β). We noteren alleen het baandeel van een spinorbitaal voor een functie met α -spin en zetten een streepje boven het baandeel voor een functie met β -spin. De determinant uit het voorbeeld wordt dan geschreven als:

$$|\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\phi_2\alpha(3)| \equiv |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2|.$$

Voor een systeem met 3 elektronen in 3 verschillende ruimte-orbitalen, ϕ_1 , ϕ_2 en ϕ_3 , bekijken we de volgende twee golffuncties:

$$\begin{aligned} \Psi_I &= 2|\phi_1\alpha(1)\phi_2\alpha(2)\phi_3\beta(3)| \\ &\quad - |\phi_1\alpha(1)\phi_2\beta(2)\phi_3\alpha(3)| - |\phi_1\beta(1)\phi_2\alpha(2)\phi_3\alpha(3)| \end{aligned}$$

$$\Psi_{II} = |\phi_1\alpha(1)\phi_2\beta(2)\phi_3\alpha(3)| - |\phi_1\beta(1)\phi_2\alpha(2)\phi_3\alpha(3)|.$$

Dit zijn lineaire combinaties van determinant-functies (die tevens spin-eigenfuncties zijn met $S = M_S = \frac{1}{2}$). Bewijs dat van Ψ_I en Ψ_{II} slechts één enkele determinant-functie overblijft wanneer de ruimte-orbitalen ϕ_1 en ϕ_2 identiek zijn: $\phi_1 \equiv \phi_2$. Welke determinant-functie is dit en wat wordt de coëfficiënt?