

HOOFDSTUK VI ANTISYMMETRIE / SPIN

Spin

Bij de beschrijving van het gedrag van deeltjes, zowel kernen als elektronen, treden niet alleen ruimtelijke coördinaten op. Er blijkt nog een vierde, niet ruimtelijke coördinaat, te zijn, die te maken heeft met het magnetische gedrag van de deeltjes. Uhlenbeck en Goudsmit suggereerden in 1925, bij de verklaring van atomaire spectra, dat het elektron een intrinsiek impulsmoment met quantumgetal $s=\frac{1}{2}$ bezit, zodat het in twee richtingen kan staan (\uparrow of \downarrow). Deze spin komt automatisch uit de door Dirac in 1928 opgestelde relativistische Schrödinger vergelijking voor het waterstof-atoom. Voor dit college hebben we de magnetische eigenschappen van de elektronenspin niet expliciet nodig; de Hamiltoniaan bevat geen magnetische termen (zie echter Elektron Spin Resonantie).

Impulsmomenten

Spin is een bijzonder geval van impulsmoment ("angular momentum") is en hiervoor kun je de algemene theorie voor impulsmomenten gebruiken. Deze is eerder gebruikt voor het karakteriseren van Atomic Orbitals, d.i. het baan-impulsmoment (deeltje op een bol, zie Atkins, Physical Chemistry) met de kwantumgetallen l en m_l . Het baan-impulsmoment is een vector $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$; De relevante operatoren zijn die voor het kwadraat van de absolute waarde van het impulsmoment en de projectie op de z-as, respectievelijk L^2 en L_z . De bijbehorende quantumgetallen, zijn l en m_l en de bijbehorende eigenwaarden respectievelijk $l(l+1)\hbar^2$ en $m_l\hbar$. De grootte van het baan-impulsmoment is dan $\sqrt{l(l+1)}\hbar$. Hierbij geldt dat bij het quantumgetal l voor het totale impulsmoment de impulsmoment-vector $2l+1$ richtingen (projecties op de z-as) kan hebben. Zo is er één s-orbital ($l=0, m_l=0$), er zijn drie p-orbitals ($l=1, m_l=-1,0,+1$) etc.

Wanneer we meerdere elektronen hebben, dan kunnen de impulsmomenten voor de individuele elektronen volgens bepaalde regels gekoppeld worden. Het resultaat kan weer weergegeven worden met een quantumgetal (L) voor het totale impulsmoment, met $2L+1$ mogelijke richtingen ($M_L=-L,-L+1, \dots, L-1,L$).

Het spin-impulsmoment

De (hermitische) spin operator \hat{s} is eveneens een vector-operator, dus hij heeft 3 componenten: $\hat{s} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)$. De bijbehorende operator voor de grootte van het spin moment is de operator \hat{s}^2 . De operator \hat{s} is een vector operator en \hat{s}^2 is dus gedefinieerd als (inproduct):

$$\hat{s}^2 = (\hat{s} \cdot \hat{s}) = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2. \quad (1)$$

De eigenwaarden van deze operator zijn $s(s+1)\hbar^2$. We verwachten bij een kwantumgetal s , analoog aan het voorgaande, $2s+1$ mogelijkheden; Aangezien er experimenteel 2 mogelijkheden gezien worden, suggereert dit $s = \frac{1}{2}$ en een eigenwaarde $\frac{3}{4}\hbar^2$ voor \hat{s}^2 .

De elektronen spin kan (in een homogeen magneetveld) in twee richtingen georiënteerd zijn, die gekarakteriseerd worden door de projectie op de z-as (= de richting van het veld). De bijbehorende operator voor de projectie op de z-as, \hat{s}_z , heeft dus twee eigenwaarden ($+\frac{1}{2}\hbar$ en $-\frac{1}{2}\hbar$) en twee eigenfuncties. Deze spinfuncties, van ongespecificeerde vorm en een niet nader bepaalde spin-coördinaat, worden aangeduid met α en β .

$$\begin{aligned}\hat{s}_z\alpha &= +\frac{1}{2}\hbar\alpha \\ \hat{s}_z\beta &= -\frac{1}{2}\hbar\beta\end{aligned}\tag{2a}$$

Deze spinfuncties worden gekarakteriseerd door een kwantumgetal $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

De spinfuncties zijn *geen* eigenfuncties van de x- en y-component van \hat{s} :¹

$$\begin{aligned}\hat{s}_x\alpha &= +\frac{1}{2}\hbar\beta & \hat{s}_y\alpha &= +i\frac{1}{2}\hbar\beta \\ \hat{s}_x\beta &= +\frac{1}{2}\hbar\alpha & \hat{s}_y\beta &= -i\frac{1}{2}\hbar\alpha\end{aligned}\tag{2b}$$

<1>

Laat zien dat α en β eigenfuncties zijn van \hat{s}^2 en verifieer de eigenwaarde.

De aldus gedefinieerde spin-operatoren en spinfuncties voldoen derhalve geheel aan de normale regels voor impulsmoment operatoren. Het enige aparte is dat de elektronenspin gekarakteriseerd wordt door een quantumgetal s , dat niet heeltallig is doch dat voor een enkel elektron slechts $\frac{1}{2}$ kan zijn.

De spinfuncties α en β vormen een volledig orthonormaal stelsel :

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle = 0\end{aligned}\tag{3}$$

<2>

Toon aan dat α en β orthogonaal op elkaar zijn.

Hint: maak gebruik van de hermiticiteit van \hat{s}_z .

¹Merk op dat \hat{s}_y een i tot gevolg heeft ($i^2 = -1$).

Moleculaire Spin Orbitals

Een elektron wordt beschreven door zowel een ruimte- als een spinfunctie. De gecombineerde functies (van ruimte- en spin-coördinaten) heten spinorbitals (voor moleculen: Molecular Spin Orbitals (MSO's)). Ze worden als volgt genoteerd[†] :

$$\begin{aligned} \text{ruimte functie } \phi(i); \text{ spinfunctie } \alpha(i) = \alpha_i &\Rightarrow \phi(i)\alpha_i \equiv \phi(i) \\ \text{ruimte functie } \phi(i); \text{ spinfunctie } \beta(i) = \beta_i &\Rightarrow \phi(i)\beta_i \equiv \overline{\phi(i)} \end{aligned} \quad (4)$$

Antisymmetrie

Omdat de elektronen in een molecule identiek zijn, zijn ze ononderscheidbaar. Dat betekent, dat de nummering van de elektronen in feite kunstmatig is. In de Hamiltoniaan (II.1) blijkt dit uit het feit dat $H(1,2,\dots,N)$ niet verandert als de elektronen anders genummerd worden. Voor een aantal identieke deeltjes kan wel de kans berekend worden dat op een zekere tijd één deeltje op een bepaalde plaats is en een ander op een andere plaats, maar op de vraag welk deeltje waar is, is geen antwoord mogelijk. Ononderscheidbaarheid betekent dat alle fysische en chemische eigenschappen invariant moeten zijn voor verwisselingen (\equiv permutaties) van identieke deeltjes¹. Als dit niet zo was, zou er immers een mogelijkheid aanwezig zijn om de deeltjes van elkaar te onderscheiden. De ononderscheidbaarheid van de elektronen komt ook tot uiting in de golffuncties.

Beschouw b.v. de elektronendichtheid van een 2-elektronen systeem dat beschreven wordt door een reële golffunctie $\psi(1,2)$. De dichtheid $\psi^2(1,2)$ mag niet van waarde veranderen wanneer de elektronen verwisseld worden:

$$\psi^2(1,2) = \psi^2(2,1) \quad (5)$$

Hieruit volgt als eis voor de golffunctie:

$$\psi(1,2) = + \psi(2,1) \quad (6)$$

∂f

$$\psi(1,2) = - \psi(2,1) \quad (7)$$

[†] Merk op dat we de electron labels voor de spinfunctie vaak als subscript noteren; Met slechts α en β als functies is er geen gevaar voor verwarring.

¹ Een verwisseling van twee deeltjes 1 en 2 houdt in dat in de golffunctie de coördinaten (x_1, y_1, z_1, \dots) vervangen worden door (x_2, y_2, z_2, \dots) en omgekeerd.

De ononderscheidbaarheid der elektronen leidt dus tot golffuncties die symmetrisch (6) òf antisymmetrisch (7) zijn onder verwisseling van twee elektronen. Eenzelfde eis blijkt te moeten worden opgelegd aan complexe golffuncties. Dit resultaat kan uitgebreid worden tot verwisselingen van elk willekeurig paar elektronen bij golffuncties van drie of meer elektronen. In feite is bovenstaande beschouwing van toepassing op elke functie die het gedrag van een aantal identieke deeltjes moet beschrijven.

Empirisch blijkt een correcte beschrijving van de natuur slechts mogelijk te zijn indien men altijd golffuncties kiest die:

- **antisymmetrisch zijn onder verwisseling van elk paar identieke deeltjes met half-tallige spin (*fermionen*):**

of

- **symmetrisch zijn onder verwisseling van elk paar identieke deeltjes met heeltallige spin (*bosonen*).**

Aan de voor ons belangrijke elektronengolffuncties blijkt de eis van antisymmetrie te moeten worden opgelegd; Elektronen zijn fermionen.

<3>

Beschouw de 2-elektron functies $\psi(1,2) = a(1)a(2)$ en $\psi(1,2) = a(1)b(2)$, waarin a en b verschillende spinorbitals zijn. Motiveer waarom deze functies beide ongeschikt zijn om een 2-elektron systeem correct te beschrijven.

Slater-determinant golffuncties

De antisymmetrie eis kan gecombineerd worden met de in §IV-1 ingevoerde orbital benadering. Een produkt van spinorbitals

$$\psi(1,2,\dots,n) = a(1)b(2)\dots k(n) \tag{8}$$

voldoet niet aan de eis van antisymmetrie. Het is echter mogelijk om door lineaire combinatie van dergelijke produkten een functie te verkrijgen die wel antisymmetrisch is. Neem b.v. het eenvoudige geval van een 2-elektron systeem waarin de beide elektronen in de orbital benadering de spinorbitals a en b bezetten. De produktfuncties $a(1)b(2)$ en $a(2)b(1)$ zijn elk evenzeer van belang bij een beschrijving van de toestand van het systeem. Wil men rekening houden met de eis van antisymmetrie, dan is de enig mogelijke functie:

$$\psi(1,2) = N\{a(1)b(2) - a(2)b(1)\} \quad (9)$$

waarin N een normeringsconstante is.

<4>

Laat zien dat de antisymmetrische functie (9) dezelfde energie heeft als één van de produktfuncties wanneer als Hamiltoniaan een som van 1-elektron operatoren gebruikt wordt. Neem aan dat de orbitals orthonormaal zijn en geen eigenfuncties.

Bij systemen met meer elektronen verloopt de redenering langs dezelfde lijnen. In een n-elektronen systeem verkrijgen we n! produktfuncties van het type (9), door de n elektronen op alle mogelijke manieren te permuteren over de n spinorbitals. Het probleem is nu deze n! functies zodanig linear te combineren dat een functie ontstaat die antisymmetrisch is onder verwisseling van elk willekeurig paar elektronen. Aan deze eisen voldoet de Slater-determinant golf functie, die voor een n-elektron systeem met spinorbitals a,b,.....k er als volgt uitziet :

$$\Psi = N \begin{vmatrix} a(1) & b(1) & \dots & \dots & \dots & k(1) \\ a(2) & b(2) & \dots & \dots & \dots & k(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a(n) & b(n) & \dots & \dots & \dots & k(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

<5>

Verifieer dat de golf functie (10) antisymmetrisch is. Bedenk wat de gevolgen zijn als in een determinant twee kolommen of twee rijen verwisseld worden.

<6>

Ga na dat de golf functie (9) als determinant te schrijven is.

<7>

Men heeft een 3-elektronensysteem beschreven door de antisymmetrische functie $\psi(1,2,3)$.

- Welk verband bestaat er tussen $\psi(3,1,2)$ en $\psi(1,2,3)$.
- Stel nu dat $\psi(1,2,3)$ de gedaante van een Slater-determinant heeft. Verifieer de tekens van de hierin voorkomende produktfuncties en bepaal de normeringsconstante.
(De orbitals zijn orthonormaal)



De determinant notatie laat zien dat twee elektronen nooit kunnen voorkomen in dezelfde spinorbital, want dan had de determinant twee gelijke kolommen en dit levert nul op. Anders geformuleerd in het Pauli-verbod (1925):

twee elektronen in een atoom kunnen nooit in alle quantumgetallen overeenstemmen.

We kunnen ook zeggen: wanneer twee elektronen beschreven worden door dezelfde baanfunctie, moeten ze een tegengestelde spin hebben. In de orbital benadering leidt de antisymmetrie eis dus automatisch tot het Pauli-verbod.

Een symmetrische golffunctie zal niet aan het Pauli-verbod voldoen en geen met de werkelijkheid overeenstemmend resultaat opleveren. Als symmetrische golffunctie voor het lithium-atoom voldoet b.v. $\psi(1,2,3) = a(1)a(2)a(3)$, waarin aan elk elektron dezelfde spinorbital a is toegekend. Wanneer we voor deze spinorbital de functie $1s$ (met α spin) nemen, kunnen we met variatierekening een veel lagere energie voorspellen voor de grondtoestand van het Li-atoom dan experimenteel gevonden is. Dit is echter in strijd met het variatietheorema, zodat kennelijk symmetrische elektronengolffuncties niet bruikbaar zijn.

Vaak gebruikt men voor (10) een verkorte notatie door alleen het produkt van de diagonaalelementen op te geven:

$$\Psi = |a(1)b(2)\dots\dots\dots k(n)| \quad (11)$$

of nog korter

$$\Psi = |a \ b \ \dots\dots\dots k| \quad (12)$$

*De normeringsconstante zit in deze notatie besloten!
Bij orthonormale spinorbitals is $N = (n!)^{-1/2}$ (zie som 8).*

Determinant functies Wanneer de spinorbitals overeenkomstig (4) als produkt van een baan- en spinstuk geschreven worden, dan blijkt dat in elke baanfunctie maximaal 2 elektronen ondergebracht kunnen worden (met tegengestelde spin). De elektronenconfiguratie $\phi_a^2 \phi_b^2$ wordt dan beschreven met de determinantfunctie

$$\Psi = |\phi_a \bar{\phi}_a \ \phi_b \bar{\phi}_b| \quad (13)$$

Dergelijke configuraties worden closed shells genoemd.

Wanneer niet alle ruimte-orbitals dubbel bezet zijn spreekt men van een "open shell" configuratie. Deze kunnen, in tegenstelling tot closed shells, niet altijd door één determinant beschreven worden, hoewel elke determinant op zich wel een antisymmetrische functie is (zie bijvoorbeeld bij som <22>).

<8>

Beschouw een 2-elektron systeem met dubbelbezette ruimte-orbital a.

- Geef de determinantfunctie en bereken de normeringsconstante (orbital a is genormeerd).
- Laat zien dat de determinantfunctie geschreven kan worden als produkt van een symmetrische baanfunctie en een antisymmetrische spinfunctie.

Opmerking: Determinantfuncties voor 3 of meer elektronen kunnen doorgaans niet geschreven worden als produkt van een baan- en een spinfunctie.

<9>

Een He-atoom in zijn grondtoestand heeft de elektronenconfiguratie $1s^2$. Laat zien dat het voor de verwachtingswaarde van de energie,

$$E = \langle \psi(1,2) | H | \psi(1,2) \rangle$$

niet uitmaakt of de bijbehorende golffunctie $\psi(1,2)$ geschreven wordt in de produktvorm $1s(1)\overline{1s(2)}$, dan wel als Slater-determinant $|1s(1)\overline{1s(2)}|$. De integralen over H hoeven niet uitgewerkt te worden.

Gebruik de volledige Hamiltoniaan; gebruik <8>.

Opmerking: Voor systemen met meer dan 2 elektronen levert de determinantfunctie een andere energie dan de produktfunctie.

2-elektron spinfuncties

Aangezien de Hamiltoniaan geen termen bevat, die op spinfuncties werken, commuteert de Hamiltoniaan met de (2-elektron) spin-operatoren $\hat{S}^2_{(1,2)}$ en $\hat{S}_z_{(1,2)}$. Deze worden gegeven door :

$$\hat{S}_z_{(1,2)} = \hat{s}_z_{(1)} + \hat{s}_z_{(2)}$$

$$\hat{S}_{(1,2)} = \hat{s}_{(1)} + \hat{s}_{(2)}$$

(14)

$$\hat{S}^2_{(1,2)} = [\hat{S}_{(1,2)} \cdot \hat{S}_{(1,2)}] = \hat{s}_x^2_{(1,2)} + \hat{s}_y^2_{(1,2)} + \hat{s}_z^2_{(1,2)}$$

Dat deze operatoren met \hat{H} commuteren heeft tot gevolg dat de eigenfuncties van \hat{H} ook eigenfuncties van \hat{S}_z en \hat{S}^2 zijn. Derhalve heeft het nut eerst deze functies apart te bepalen.

Met twee enkel bezette orbitals kun je de spin-functies $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2$ en $\beta_1\beta_2$ krijgen. Als we $\hat{S}_z(1,2)$ op de spinfunctie $\alpha_1\beta_2$ laten werken, krijgen we :

$$\begin{aligned}\hat{S}_z(1,2) \alpha_1\beta_2 &= [\hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)] \alpha_1\beta_2 \\ &= \beta_2 \hat{s}_z(1) \alpha_1 + \alpha_1 \hat{s}_z(2) \beta_2 \\ &= \beta_2 \frac{1}{2} \alpha_1 - \alpha_1 \frac{1}{2} \beta_2 \\ &= 0 \cdot \alpha_1\beta_2\end{aligned}\tag{15}$$

$\alpha(1)\beta(2)$ is derhalve een eigenfunctie van $\hat{S}_z(1,2)$ met eigenwaarde 0. De genoemde spinfuncties zijn alle eigenfuncties van $\hat{S}_z(1,2)$ met $M_s = 1, 0, 0$ en -1

<10>

Laat zien dat $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2$ en $\beta_1\beta_2$ eigenfuncties van $\hat{S}_z(1,2)$ zijn en bepaal de eigenwaarden.

We hebben al gezien dat de standaard theorie voor impuls-momenten zegt, dat bij een quantum-getal S, M_s -waarden van $-S, -S+1, \dots$ tot $+S$ kunnen voorkomen. Dit wordt een multiplet genoemd, met $2S+1$ componenten.

Bij $S=1$, verwacht je nu drie componenten, nl. met $M_s = +1, 0$ en -1 . Deze set van 3 eigenfuncties met quantumgetal $S=1$ vormt een **triplet**; Dan is er nog één functie van de vier over met M_s waarde 0, en dus $S=0$, een **singlet**. We zullen dit in het volgende (voor twee elektronen) verifiëren.

Niet alle bovengenoemde spinfuncties zijn eigenfuncties van S^2 , hoewel ze alle eigenfunctie van S_z zijn. Er zijn (minstens) twee manieren om de goede functies te vinden, d.w.z. eigenfuncties van \hat{S}^2 en \hat{S}_z ; Één methode is om gebruik te maken van de eigenschappen van de spin-operatoren, zoals hieronder gebeurt. Een andere is door gebruik te maken van variatie-rekening, zoals verderop beoefend kan worden.

Indien we $\hat{S}^2(1,2)$ op een andere manier dan (14) uitwerken krijgen we:

$$\hat{S}^2_{(1,2)} = [\hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)}][\hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)}] = \hat{S}^2_{(1)} + \hat{S}^2_{(2)} + 2[\hat{S}^{(1)}, \hat{S}^{(2)}] \quad (16a)$$

De laatste term is het inproduct van \hat{S}_1 en \hat{S}_2

$$[\hat{S}^{(1)}, \hat{S}^{(2)}] = \hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + \hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + \hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} \quad (16b)$$

<11>

Laat zien dat (16) hetzelfde is als (14).

De functies $\alpha_1\alpha_2$ en $\beta_1\beta_2$ zijn geen probleem (waarom?). We concentreren ons daarom eerst op de $\alpha\beta$ termen. We laten eerst de 1-elektron operatoren op $\alpha_1\beta_2$ werken (zie som <1>):

$$\hat{S}^2_{(1)} \alpha_1\beta_2 = \frac{3}{4}\alpha_1\beta_2 \quad \hat{S}^2_{(2)} \alpha_1\beta_2 = \frac{3}{4}\alpha_1\beta_2 \quad (17)$$

De 2-elektron operatoren geven (zie (1) en (2) voor de werking van $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$):

$$\begin{aligned} \hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)}\alpha_1\beta_2 &= \hat{S}_x^{(1)}\alpha_1\hat{S}_x^{(2)}\beta_2 = \frac{1}{4}\beta_1\alpha_2 \\ \hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)}\alpha_1\beta_2 &= \hat{S}_y^{(1)}\alpha_1\hat{S}_y^{(2)}\beta_2 = \frac{1}{4}\beta_1\alpha_2 \\ \hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}\alpha_1\beta_2 &= \hat{S}_z^{(1)}\alpha_1\hat{S}_z^{(2)}\beta_2 = -\frac{1}{4}\alpha_1\beta_2 \end{aligned} \quad (18)$$

Alles optellend vinden we :

$$\hat{S}^2_{(1,2)}\alpha_1\beta_2 = \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2 \quad (19a)$$

Evenzo kun je vinden :

$$\hat{S}^2_{(1,2)}\beta_1\alpha_2 = \beta_1\alpha_2 + \alpha_1\beta_2 \quad (19b)$$

De produktfuncties zijn dus geen eigenfuncties, maar *subtiel* gekozen lineaire combinaties voldoen wel :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2_{(1,2)} (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) &= \mathbf{2} (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \\ \hat{S}^2_{(1,2)} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) &= \mathbf{0} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (20)$$

De **+** combinatie heeft eigenwaarde $S(S+1) = 2$, en is dus (deel van) een **triplet** terwijl de **-** combinatie met kwantumgetal $S = 0$ het **singlet** is.

Voor de andere componenten van het triplet geldt :

$$\begin{aligned}\hat{S}^2_{(1,2)} \alpha_1 \alpha_2 &= 2 \alpha_1 \alpha_2 \\ \hat{S}^2_{(1,2)} \beta_1 \beta_2 &= 2 \beta_1 \beta_2\end{aligned}\tag{21}$$

<12>

$$\text{Laat zien dat : } \hat{s}_{(1)} \hat{s}_{(2)} \beta_1 \alpha_2 = \frac{1}{2} \alpha_1 \beta_2 - \frac{1}{4} \beta_1 \alpha_2$$

<13>

Laat zien dat $\alpha_1 \alpha_2$ en $\beta_1 \beta_2$ eigenfuncties van \hat{S}_z en \hat{S}^2 zijn en verifieer de eigenwaarden.

<14>

Toon aan dat de functies $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2)$ en $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2)$ eigenfuncties van \hat{S}_z en \hat{S}^2 zijn en geef de eigenwaarden. Waartoe dient de faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$?

Determinant functies

In het voorgaande zijn uitsluitend de spinfuncties beschouwd. In werkelijkheid wordt de golf functie opgebouwd uit antisymmetrische combinaties van spin en ruimte orbitals (MSO's). Het is nu heel eenvoudig om vanuit de spinfuncties de bijbehorende determinanten met MSO's te genereren. Beschouw een systeem met twee enkel bezette (orthonormale) ruimte-orbitals a en b. Derhalve zijn er 4 spinorbitals, a, \bar{a}, b en \bar{b} . Met de spinfuncties $\alpha_1 \alpha_2, \beta_1 \beta_2, \alpha_1 \beta_2$ en $\beta_1 \alpha_2$ corresponderen dan de determinanten $|ab|, |\bar{a}\bar{b}|, |a\bar{b}|$ en $|\bar{a}b|$. Je verkrijgt dus de determinanten door iedere α door de corresponderende spinorbital met α -spin te vervangen en evenzo voor β .

Wanneer we nu (20) en (21) vertalen krijgen we voor het triplet de functies

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= |ab| \\ \Psi_2 &= (|a\bar{b}| + |\bar{a}b|) / \sqrt{2} \\ \Psi_3 &= |\bar{a}\bar{b}|\end{aligned}\tag{22}$$

en voor het singlet

$$\Psi_4 = (|a\bar{b}| - |\bar{a}b|) / \sqrt{2}\tag{23}$$

De 3 triplet functies hebben dezelfde energie. We kunnen dit als volgt inzien. Het is mogelijk deze functies te schrijven als producten van ruimtelijke en spin gedeelten, bv.

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)(a_{(1)}b_{(2)} - b_{(1)}a_{(2)}) \quad (24)$$

Wanneer we dit voor alle 4 functies doen, dan blijkt dat de drie triplet functies hetzelfde ruimtelijke deel bevatten, nl. $a_{(1)}b_{(2)} - b_{(1)}a_{(2)}$. Omdat de Hamiltoniaan geen spin-operatoren bevat, leveren deze functies dezelfde energie op. Het ruimtelijke deel van de singlet functie is echter : $a_{(1)}b_{(2)} + b_{(1)}a_{(2)}$. Deze functie levert een andere energie dan het triplet. We zien hieraan dat **de energie van de spin afhangt, ondanks het feit dat de Hamiltoniaan geen spin operatoren bevat**. We zullen verder in dit hoofdstuk hier nog meer in detail op ingaan.

Tenzij er op de spin werkende operatoren in de Hamiltoniaan zijn (dit is bijv. het geval als er een magneet-veld aangelegd is) is het totaal spin-moment van een systeem een behouden grootheid ("wet van behoud van impulsmoment"). Je kunt dus bijvoorbeeld een systeem niet zonder meer van een singlet naar een triplet spintoestand laten gaan. Dit heeft consequenties in de spectroscopie (spin verboden overgangen, vgl. hfdstk IX) en voor de reactiviteit van verbindingen. Zo zijn de triplet en singlet toestanden van zuurstof geheel verschillende stoffen, qua reactiviteit.

Wanneer we een open shell systeem hebben, dan moeten we dus om een singlet toestand te kunnen beschrijven met een lineaire combinatie van determinanten werken i.p.v. met een enkele determinant. Voor closed shell systemen is dit niet nodig, omdat de twee determinanten dan hetzelfde opleveren. In dit geval hebben we n.l.:

$$\Psi = |a\bar{a}| = a_{(1)}a_{(2)}[\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2]/\sqrt{2} \quad (25)$$

en dit is de enige mogelijkheid voor het kiezen van het spingedeelte vanwege het Pauli-verbod.

<15>

Vertaal de triplet functie in (20) naar determinanten voor het geval, dat er één ruimte-orbital a is. Hoe zie je hier het Pauli-verbod functioneren?

Voor een 2-elektron systeem is de Hamiltoniaan (in atomaire eenheden; zie hoofdstuk IV):

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

De verwachtingswaarde van het triplet (24) is

$$\begin{aligned} E_2 &= \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle a(1)b(2) - b(1)a(2) | H | a(1)b(2) - b(1)a(2) \rangle \langle \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2 | \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle a(1)b(2) - b(1)a(2) | H | a(1)b(2) - b(1)a(2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle a(1)b(2) | H | a(1)b(2) \rangle + \langle b(1)a(2) | H | b(1)a(2) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle a(1)b(2) | H | b(1)a(2) \rangle - \langle b(1)a(2) | H | a(1)b(2) \rangle \right) \\ &= \langle a(1)b(2) | H | a(1)b(2) \rangle - \langle a(1)b(2) | H | b(1)a(2) \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

In de voorlaatste regel zijn de termen 2 aan 2 gelijk (verwisselen van integratie variabelen verandert de waarde van de integraal niet), waardoor (26) tot 2 termen gereduceerd kan worden.

<16>

Verifieer de opmerking hierboven.

<17>

Voer de spin-integratie in (26) uit en controleer zo de overgang van de tweede naar de derde regel.

We gaan nu de twee termen uit (26) uitwerken.

$$\begin{aligned} \langle a(1)b(2) | h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle &= \\ \langle a(1)b(2) | h(1) | a(1)b(2) \rangle + \langle a(1)b(2) | h(2) | a(1)b(2) \rangle + \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle &= \\ \langle a(1) | h(1) | a(1) \rangle \langle b(2) | b(2) \rangle + \langle b(2) | h(2) | b(2) \rangle \langle a(1) | a(1) \rangle + \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle &= \\ \langle a | h | a \rangle + \langle b | h | b \rangle + \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle &= \\ h_{aa} + h_{bb} + (aa|bb) \end{aligned} \quad (27)$$

Hierin is de volgende notatie gebruikt :

$$1\text{-elektronintegraal : } h_{ab} = \langle a|h|b \rangle = \int a^*(1)h(1)b(1)d\tau_1 \quad (28)$$

$$2\text{-elektron(repulsie)integraal}^1 (ab|cd) = \iint a^*(1)b(1)\frac{1}{r_{12}}c^*(2)d(2)d\tau_1d\tau_2$$

Evenzo vinden wij

$$\langle a_{(1)}b_{(2)}|h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}|b_{(1)}a_{(2)} \rangle = (ab|ba) \quad (29)$$

<18>

Bewijs (29)

Totaal vinden we dus

$$E_{\text{triplet}} = h_{aa} + h_{bb} + (aalbb) - (ablba) \quad (30)$$

Evenzo kun je voor het singlet vinden :

$$E_{\text{singlet}} = h_{aa} + h_{bb} + (aalbb) + (ablba) \quad (31)$$

De integraal (aalbb) stelt de gemiddelde repulsie tussen elektron 1 in orbital a en elektron 2 in b voor, d.w.z. tussen de ladingsdichtheden $\alpha^*(1)\alpha(1)$ en $\beta^*(2)\beta(2)$. Deze integraal wordt daarom een **Coulomb** integraal genoemd en vaak voorgesteld door de letter J.

De integraal (ablba) verschilt daarvan doordat 1 en 2 in de "ongesterde" orbitals van plaats verwisseld zijn. Deze integraal wordt daarom een **exchange** integraal genoemd en krijgt vaak de letter K. Dergelijke integralen treden op doordat we antisymmetrische functies gebruiken.

¹In de notatie (ab|cd) staan links in de integraal de functies voor electron 1, en rechts die voor electron 2; De $1/r_{12}$ is impliciet (mulliken notatie). (Voor spinorbitals bestaat in de literatuur nog een andere notatie (Dirac notatie), <ac|bd>, waarin de volgorde van de electron-coördinaten 1,2,1,2 is)

Het feit dat singlet en triplet in energie verschillen komt dus zuiver door de antisymmetrie-eis. Aangezien J en K beide positief zijn, ligt het triplet lager dan het singlet, wat aanleiding geeft tot de regel van Hund¹. Ook de regel van Hund blijkt dus uit de antisymmetrie-eis voort te komen.

Het scheiden van spin en baanfunctie, kan feitelijk alleen voor simpele golf functies, zoals hier gebruikt. In het algemene geval zal de spin integratie per afzonderlijke integraal uitgevoerd moeten worden.

<19>

Beredeneer het resultaat in formule 31, aan de hand van de afleiding voor de triplet energie.

<20>

Waarom zijn de Coulomb en de Exchange integraal beide positief ?

(neem voor het gemak enkel s-orbitals)

Tenslotte kunnen we de singlet en triplet functies ook vinden door variatie-rekening te doen. De determinanten $|ab\bar{a}\bar{b}|$ en $|\bar{a}\bar{b}ab|$ zijn al zuivere triplet functies. We hebben dus nog twee functies.

Deze functies zijn niet afzonderlijk in een spin en een baanfunctie te splitsen

$$\Phi_1 = |ab\bar{a}\bar{b}|, \Phi_2 = |\bar{a}\bar{b}ab| \quad (32)$$

<21>

Laat zien dat de functies in (32) orthonormaal zijn als de orbitals a en b orthonormaal zijn.

<22>

a. De verwachtingswaarden voor de energie van Φ_1 en Φ_2 zijn gelijk aan

$$H_{11} = H_{22} = h_{aa} + h_{bb} + (aalbb)$$

Laat zien dat

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle = - (ablba)$$

b. We kunnen variatierekening gebruiken om de eigenfuncties van H in de basis Φ_1, Φ_2 te berekenen. Stel de bijbehorende secularvergelijkingen op en bereken de eigenwaarden en de eigenvectoren.

¹Aannemend dat de orbitals in singlet en triplet gelijk zijn.

- c. Verifieer dat je inderdaad een singlet en de ontbrekende component van het triplet gevonden hebt.

Spinmogelijkheden voor meer dan twee elektronen

De eigenfuncties voor S^2 voor een willekeurig aantal elektronen zien er nogal ingewikkeld uit. We zullen de uitdrukkingen dan ook niet expliciet afleiden. Hierover zijn hele boeken volgeschreven. Een globaal inzicht in wat je kunt verwachten kun je als volgt krijgen.

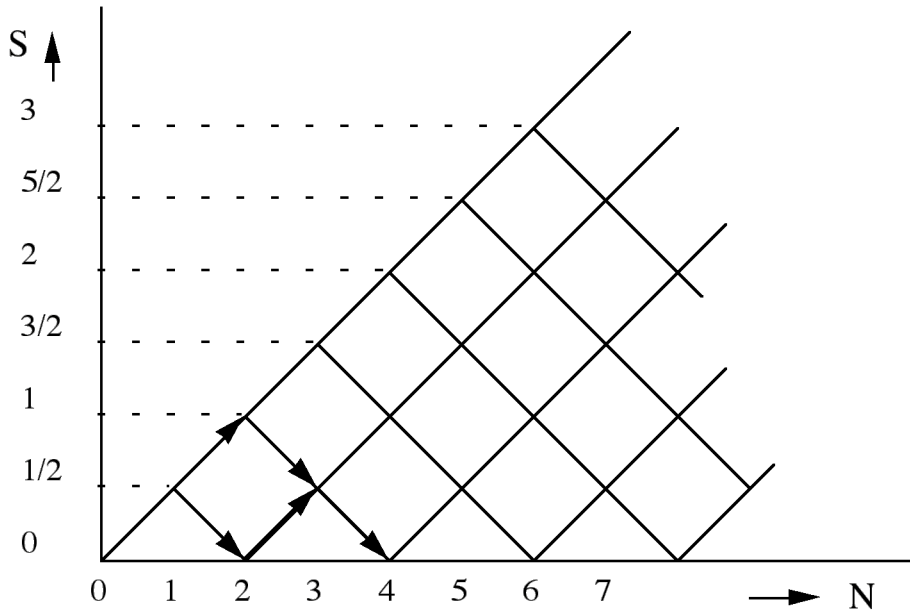
Als we het twee elektron-systeem weer beschouwen, zien we 4 onafhankelijke spinfuncties, die gecombineerd worden tot weer 4 eigenfuncties van S^2 . Aangezien bijv. de functie $\alpha\alpha$ $M_s=1$ heeft moet het ook $S=1$ hebben en dus een onderdeel van een triplet zijn ($M_s=-S, -S+1, \dots, S$), samen met $\beta\beta$ en een combinatie van $\alpha\beta$ en $\beta\alpha$. Er zal dan nog één combinatie van $\alpha\beta$ en $\beta\alpha$ overblijven wat dus een singlet is ($S=0$).

<23>

Welke spin-functies kunnen gevonden worden met 3 ongepaarde elektronen en welke met 4 ongepaarde elektronen?

Een formelere weg om bovenstaande af te leiden is via zgn. Branching Diagram functies. Deze kunnen ook gebruikt worden om de functies zelf te vinden, maar dat voert nu wat ver. We bouwen de functies op elektron voor elektron, waarbij alleen de enkel bezette orbitals beschouwd hoeven te worden[†]. We gaan uit van een toestand met N elektronen en spin kwantum getal S . Hieruit kunnen we door het toevoegen van 1 elektron ($N+1$)-elektron functies maken met spin kwantum getal $S+1/2$ of $S-1/2$ (één stap omhoog of één stap omlaag, waarbij onder $S=0$ niet toegestaan is). De verschillende mogelijkheden zijn hieronder weergegeven.

[†] De dubbel bezette staan aan het begin van het branching diagram, singlet gekoppeld.



We kunnen hieraan zien dat we met 2 elektronen de mogelijkheden $S = 1/2 - 1/2 = 0$ (singlet) of $S = 1/2 + 1/2 = 1$ (triplet) hebben. Voor 3 elektronen zijn er ook twee mogelijkheden voor S , nl. $S = 1/2$ (op twee manieren en dus twee functies) of $S = 3/2$.

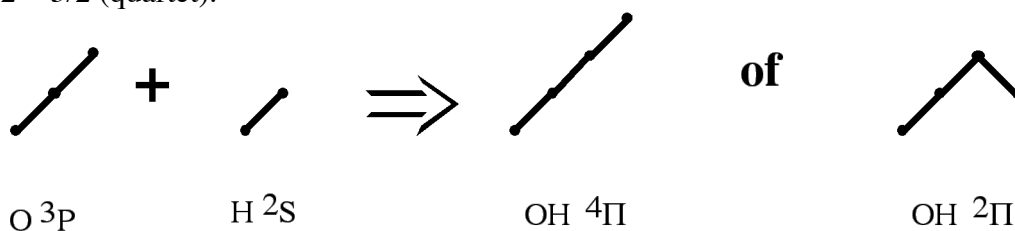
<24>

Gebruik de branching diagram methode om te bepalen hoeveel spin-functies van elk soort (singlet, doublet, etc) gevonden kunnen worden met 3 ongepaarde elektronen en met 4 ongepaarde elektronen. Vergelijk je antwoord met dat op de vorige som.

<25>

Als je een computer ter beschikking hebt, schrijf een procedure om het aantal spinfuncties te berekenen voor een willekeurige S waarde bij een willekeurig aantal enkel bezette orbitals. Bereken het aantal functies voor een triplet en 8,9,..16 enkel bezette orbitals. Conclusie ?

We kunnen dit schema bv. als volgt gebruiken. De grondtoestand van een O - atoom is een triplet ($S=1$). Wanneer we dit met een H - atoom ($S=1/2$) combineren, dan kunnen we 2 toestanden voor het OH radicaal maken, een met $S = 1 - 1/2 = 1/2$ (doublet) en een met $S = 1 + 1/2 = 3/2$ (quartet).



Dit betekent dat we twee verschillende OH radicalen kunnen maken (wat spin betreft), een doublet en een quartet. Als we het doublet voor het OH - radicaal met nog een H - atoom combineren, dan kunnen we een hieruit o.a. een singlet ($S=0$) toestand maken wat met de grondtoestand van water overeenkomt. Het is dus mogelijk om met een zuurstof atoom en twee waterstof atomen een water-molecuul te maken zonder eerst naar een aangeslagen toestand over te gaan of de spin om te klappen. Als we echter met de $S=3/2$ toestand van het OH - radicaal verder zouden gaan, dan is de grondtoestand van H_2O onbereikbaar.

<26>

Laat met behulp van branching diagrams zien dat het onmogelijk is om met een zuurstof molecule ($^3\Sigma_g^-$) en een waterstof molecule water te maken, zonder de spin te veranderen. Suggereer een mogelijk mechanisme om toch water te maken.

Shift Operatoren

We hebben nu gezien dat er bij bijv. een triplet drie met elkaar samenhangende spinfuncties zijn, die een zelfde S delen maar een verschillende M_S hebben. Dit is een algemeen verschijnsel bij eigenfuncties van hoekmoment (angular momentum) operator en zul je ook bij p orbitals zien, waar je een p_1 , p_0 en p_{-1} orbital aantreft. Waar de p_0 orbital de p_z orbital is zijn de p_1 en p_{-1} orbitals complexe combinaties van de p_x en p_y orbitals. Nu kun je met eenvoudige operatoren, de shift operatoren, door een multiplet reizen. We zullen dit voor de spinfuncties demonstreren, maar voor andere hoekmomenten werkt het net zo. Aan het begin van dit hoofdstuk hebben in (2a) en (2b) gezien wat de diverse elementaire spinoperatoren doen.

Beschouw nu de 1-elektron operatoren :

$$\begin{aligned}\hat{s}_+ &= \hat{s}_x + i\hat{s}_y \\ \hat{s}_- &= \hat{s}_x - i\hat{s}_y\end{aligned}\tag{33}$$

Deze operatoren, veranderen niet de eigenwaarde van s^2 , maar wel de eigenwaarde van s_z (m_s). Zoals de naam suggereert maakt s_+ een functie met een m_s , die 1 hoger is.

<27>

- Demonstreer de werking van s_+ en s_- op α en β . Gebruik atomaire eenheden.
- Verklaar het effect van s_+ op α .

Zoals bij elke uit 1-elektron operatoren opgebouwde operator (verg. hoofdstuk IV en 2-elektron spinfuncties), is de totale operator voor alle elektronen de som van de individuele operatoren;

$$\begin{aligned}\hat{S}_+(1,2,3,\dots) &= \hat{s}_+(1) + \hat{s}_+(2) + \hat{s}_+(3) + \dots \\ \hat{S}_-(1,2,3,\dots) &= \hat{s}_-(1) + \hat{s}_-(2) + \hat{s}_-(3) + \dots\end{aligned}\tag{34}$$

Laten we even alle triplet en singlet spinfuncties voor 2 elektronen genereren. We beginnen met $S=1, M_S=1$, de triplet component met de hoogste M_S .

$$\Psi_1 = \alpha\alpha\tag{35}$$

De andere componenten krijgen we door 1x en 2x de shift down operator toe te passen

$$\begin{aligned}S_-\alpha\alpha &= (s_1(1) + s_1(2))\alpha_1\alpha_2 = \beta\alpha + \alpha\beta \\ S_-(\beta\alpha + \alpha\beta) &= (0 + \beta\beta + \beta\beta + 0) = 2\beta\beta \\ S_-\beta\beta &= 0\end{aligned}\tag{36}$$

De shift operator genereert dus alle componenten van een multiplet. Merk op dat de resulterende functies niet genormeerd zijn.

<28>

In (36) staat één component van het triplet met $M_S=0$ (en natuurlijk $S=1$); De singlet component ($S=0, M_S=0$) kan gevonden worden door hem orthogonaal op deze functie te kiezen.

- a. Bepaal de 2-elektron singlet functie
- b. Gebruik de shift operatoren om aan te tonen, dat deze functie inderdaad alleen is en dus een singlet is.

Door subtiel gebruik van shift operatoren en het combineren van deel-spinfuncties kunnen alle spinfuncties, ook voor moeilijke gevallen gegenereerd worden. Beschouw bijv. 4 enkel bezette orbitals. Uit de branching diagrammen kun je zien dat er één quintet, 3 triplets en 2 singlets zullen zijn. De mogelijkheden zijn hieronder uitgeschreven voor de hoogste M_S waarde voor elk multiplet. De andere componenten kunnen met de shift operatoren verkregen worden. Alle 16 functies zijn orthogonaal. Zonder spin-baan koppeling hebben alle componenten van een multiplet dezelfde energie (gedegeneerd) en zijn er dus 6 toestanden.

$$\begin{aligned} S=2: & \text{ quintet (enige mogelijkheid) } M_S=2 \\ & \alpha\alpha\alpha\alpha \\ S=1: & \text{ triplet } (M_S=1) \text{ uit singlet } \otimes \text{ triplet} \\ & (\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha\alpha \\ & \alpha\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha) \\ & \alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)\alpha \\ S=0: & \text{ singlet } (M_S=0) \text{ uit singlet } \otimes \text{ singlet of triplet } \otimes \text{ triplet} \\ & (\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha) \\ & 2\alpha\alpha\beta\beta + 2\beta\beta\alpha\alpha - (\alpha\beta + \beta\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha) \end{aligned} \tag{37}$$

<29>

- Probeer de functies in (37) en hun omschrijvingen met de branching diagrammen in verband te brengen.
 - Toon voor een triplet en een singlet aan, dat dit inderdaad tripletten en singletten zijn.
 - Laat zien de spin-functies inderdaad orthogonaal zijn, voor niet triviale gevallen.
-