Prof. D. Egorova

WS 2011/2012
Blatt 5
20.12.2011

Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie: Quantenmechanik

Elektonenspin

1. Die Spineigenfunktionen $|\chi_i\rangle = |\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem und stellen damit eine Basis für den Hilbertraum $\mathcal{H}_s$ des Spins dar. Für Spin $s = \frac{1}{2}$ ist dieser Raum 2-dimensional, weshalb sich die in $\mathcal{H}_s$ wirkenden Operatoren als 2×2-Matrizen schreiben lassen.

   (a) Bestimmen Sie die Matrixdarstellungen von $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$, indem Sie die Matrixelemente $\sigma_{ij} = \langle\chi_i|\hat{\sigma}|\chi_j\rangle$ berechnen.

   (b) Die Leiteroperatoren $\hat{s}_+$ und $\hat{s}_-$ sind definiert durch

   $$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y \qquad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$$

   und erfüllen die Gleichung

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

   Berechnen Sie die Matrixdarstellung von $\hat{s}_+$ und $\hat{s}_-$. Benutzen Sie diese Matrizen anschließend zur Bestimmung der Matrixdarstellungen von $\hat{s}_x$ und $\hat{s}_y$. (Die Matrizen s_x, s_y und s_z entsprechen bis auf einen konstanten Faktor den Pauli'schen Spinmatrizen.)

   (c) Zeigen Sie, daß $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ Eigenzustände von $\hat{s}_x^2$ aber keine Eigenzustände von $\hat{s}_x$ sind.

2. Wir betrachten nun die Spineigenfunktionen eines Zweielektronensystems. Die Komponenten des gesamten Spinoperators sind dann definiert als $\hat{S}_j = (\hat{s}_1)_j + (\hat{s}_2)_j$, wobei $(\hat{s}_1)_j$ auf die Spineigenfunktionen $|\alpha_1\rangle$ und $|\beta_1\rangle$ des ersten Elektrons wirkt und $(\hat{s}_2)_j$ auf die Spineigenfunktionen $|\alpha_2\rangle$ und $|\beta_2\rangle$ des zweiten Elektrons. Der Aufsteigeoperator des Gesamtspin ist definiert als $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ und der entsprechende Absteigeoperator als $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$.

   (a) Sind $|\alpha_1\rangle|\alpha_2\rangle$, $|\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle$, $|\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle$ und $|\beta_1\rangle|\beta_2\rangle$ Eigenfunktionen von $\hat{S}_z$? Wenn ja, zu welchen Eigenwerten?

   (b) Was ergibt sich bei Anwendung von $\hat{S}_+$ und $\hat{S}_-$ auf diese 4 Funktionen?

   (c) $\hat{S}^2$ läßt sich durch $\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+)$ ausdrücken. Untersuchen Sie mit Hilfe dieser Darstellung, ob die vier Funktionen aus Aufgabenteil (a) Eigenfunktionen zu $\hat{S}^2$ sind.

   (d) Bilden Sie schließlich die vier Eigenfunktionen zu $\hat{S}^2$ und $\hat{S}_z$ und geben Sie die Eigenwerte S und M_S an.

3. Gegeben seien die normierten $1s$- und $2s$-Raumorbitale Ψ_{1s}, Ψ_{2s}.

   (a) Bilden Sie aus diesen zwei Raum-Orbitalen die vier Spin-Orbitale $\Psi_{1s\alpha}$, $\Psi_{2s\alpha}$, $\Psi_{1s\beta}$, $\Psi_{2s\beta}$.

   (b) Betrachten Sie nun die folgenden Slater-Determinanten für die $1s^2$- bzw. $1s2s$-Konfiguration des Heliumatoms

   $$\Psi_a(1,2) = N\begin{vmatrix} \Psi_{1s\alpha}(1) & \Psi_{1s\beta}(1) \\ \Psi_{1s\alpha}(2) & \Psi_{1s\beta}(2) \end{vmatrix}, \qquad \Psi_b(1,2) = N\begin{vmatrix} \Psi_{1s\alpha}(1) & \Psi_{2s\beta}(1) \\ \Psi_{1s\alpha}(2) & \Psi_{2s\beta}(2) \end{vmatrix}$$

   Bestimmen Sie die Normierungskonstante N. Zeigen Sie, daß $\Psi_a(1,2)$ und $\Psi_b(1,2)$ orthogonal sind.

   (c) Sind $\Psi_a(1,2)$ und $\Psi_b(1,2)$ Eigenfunktionen von $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$? Begründen Sie Ihre Antwort.

   (d) Welche drei weiteren Slater-Determinante kann man für die Konfiguration $1s2s$ bilden?

   (e) In der Vorlesung wurden Ihnen die genäherten Wellenfunktionen für die $1s^2$- und $1s2s$-Konfiguration des Heliumatoms vorgestellt. Zeigen Sie, daß sich alle fünf Wellenfunktionen als Linearkombinationen von Slater-Determinanten schreiben lassen.