Συναρτήσεις spin συστήματος 2 ηλεκτρονίων

Έστω $\vec{\hat{S}}_1 = (\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}, \hat{S}_{1z})$, $\vec{\hat{S}}_2 = (\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}, \hat{S}_{2z})$

και το συνολικό:

$$\vec{\hat{S}} = (\vec{\hat{S}}_1 + \vec{\hat{S}}_2) = (\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}, \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})$$

$$\rightarrow \hat{S}^2 = (\vec{\hat{S}}_1 + \vec{\hat{S}}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\vec{\hat{S}}_1 \cdot \vec{\hat{S}}_2 =$$

$$= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + 2\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + 2\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}$$

Αντικαθιστώντας: $\hat{S}_x = \dfrac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}$ και $\hat{S}_y = \dfrac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$

$$\rightarrow \underline{\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}}$$

Επίσης έχουμε: $\underline{\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}}$

Τα δυνατά γινόμενα συναρτήσεων spin:

$$\alpha(1)\alpha(2), \ \beta(1)\beta(2), \ \alpha(1)\beta(2), \ \beta(1)\alpha(2)$$

Η δράση των $\hat{S}^2$ και $\hat{S}_z$ επ' αυτών δίνει:

$$\hat{S}^2 \alpha(1)\alpha(2) = 1(1+1)\hbar^2 \alpha(1)\alpha(2) \qquad s=1$$

$$\hat{S}_z \alpha(1)\alpha(2) = 1\cdot\hbar\, \alpha(1)\alpha(2) \qquad m_s=+1$$

$$\hat{S}^2 \beta(1)\beta(2) = 1(1+1)\hbar^2 \beta(1)\beta(2) \qquad s=1$$

$$\hat{S}_z \beta(1)\beta(2) = -1\cdot\hbar\, \beta(1)\beta(2) \qquad m_s=-1$$

$$\hat{S}^2 \alpha(1)\beta(2) = \hbar^2\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} \qquad s=;$$

$$\hat{S}_z \alpha(1)\beta(2) = 0 \qquad m_s=0$$

$$\hat{S}^2 \beta(1)\alpha(2) = \hbar^2\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} \qquad s=;$$

$$\hat{S}_z \beta(1)\alpha(2) = 0 \qquad m_s=0$$

Δηλ. οἱ δύο τελευταῖες δὲν εἶναι ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ $\hat{S}^2$. Ἂν πάρουμε τοὺς συνδυασμούς:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\}$$

καὶ $$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\}$$

τότε:

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} = 1(1+1)\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\}$$

$(s=1)$

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\} = 0 \qquad (s=0)$$

Έτσι συνοπτικά θα έχουμε:

<u>$s=1$ $(2s+1=3$, triplet$)$</u>

$$\alpha(1)\alpha(2) \qquad m_s=1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} \qquad m_s=0$$

$$\beta(1)\beta(2) \qquad m_s=-1$$

και

<u>$s=0$ $(2s+1=1$, Singlet$)$</u>

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\} \qquad m_s=0$$

Ὅπως ἦταν ἀναμενόμενο ἡ σύζευξη δύο στροφορμῶν μὲ $s_1=\frac{1}{2}$, $s_2=\frac{1}{2}$ ἔδωσε

$$|s_1-s_2| \leq s \leq s_1+s_2 \longrightarrow s=0,1$$

Γιὰ περισσότερα ἠλεκτρόνια ἡ κατάσταση γίνεται περίπλοκη ἀλλά ὑπάρχουν συστηματικοί τρόποι κατασκευῆς συναρτήσεων spin.

Παρατηροῦμε ὅτι οἱ συναρτήσεις τῆς triplet εἶναι συμμετρικές ἐνῶ τῆς singlet ἀντισυμμετρικές. Μᾶς ἐνδιαφέρει ἡ συνολική κυματοσυνάρτηση ἡ ὁποία πρέπει νὰ εἶναι ἀντισυμμετρική.

Θὰ δοῦμε στὴ συνέχεια τί γίνεται μὲ ὁρίζουσες Slater ποὺ ἐξασφαλίζουν τὴν ἀντισυμμετρία.

Ἔστω πάλι δύο ἠλεκτρόνια τὰ ὁποῖα μποροῦν νὰ κατανεμηθοῦν σὲ δύο χωρικὲς συναρτήσεις ϕ_1 καὶ ϕ_2. Προκύπτουν 4 spin-τροχιακά:

$$\varphi_1 = \phi_1 \alpha \qquad \varphi_2 = \phi_2 \alpha$$

$$\bar{\varphi}_1 = \phi_1 \beta \qquad \bar{\varphi}_2 = \phi_2 \beta$$

μὲ δυνατὲς ὁρίζουσες Slater:

$$|\varphi_1 \bar{\varphi}_1|, |\varphi_2 \bar{\varphi}_2|, |\varphi_1 \varphi_2|, |\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2|, |\bar{\varphi}_1 \varphi_2|, |\varphi_1 \bar{\varphi}_2|$$

$$|\varphi_1 \bar{\varphi}_1| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_1(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_1(2)\phi_1(1)\beta(1)\alpha(2)\right] =$$

$$= \phi_1(1)\phi_1(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right\}$$

δηλ. <u>singlet</u> μὲ $S=0$

Τὸ ἴδιο θὰ ἰσχύει καὶ γιὰ τὴν $|\varphi_2 \bar{\varphi}_2|$.

Γενικῶς ὁρίζουσες μὲ ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια "ζευγαρωμένα" (στὸ ἴδιο χωρικὸ τροχιακὸ) λέγονται closed-shell καὶ ἔχουν $S=0, m_s=0$.

Θεωρῶ τὶς συναρτήσεις:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| + |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\} \text{ καὶ } \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\}$$

Προκύπτει:

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| + |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\} = 1\,(1+1)\,\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| + |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\}$$

$s = 1$, $m_s = 0$

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\} = 0 \qquad s = 0\,,\ m_s = 0$$

Ἔτσι συνοπτικά:

$|\varphi_1\bar{\varphi}_1|$, $|\varphi_2\bar{\varphi}_2|$ $\quad s = 0$, $m_s = 0$

$$\left.\begin{array}{c} |\varphi_1\varphi_2| \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| + |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\} \\ |\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2| \end{array}\right\} s = 1 \quad \begin{array}{l} m_s = 1 \\ m_s = 0 \\ m_s = -1 \end{array}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\right\} \quad s = 0\,,\ m_s = 0$$

Γενικῶς γιὰ νὰ κατασκευάσουμε σωστές spin -

$$|\varphi_1 \varphi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_2(2)\alpha(1)\alpha(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\alpha(1)\alpha(2)\right] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$= |\phi_1 \phi_2|\,\alpha(1)\alpha(2) \qquad s=1,\ m_s=+1$$

Ομοίως

$$|\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2| = |\phi_1 \phi_2|\,\beta(1)\beta(2) \qquad s=1,\ m_s=-1$$

Τώρα:

$$|\varphi_1 \bar{\varphi}_2| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_2(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\beta(1)\alpha(2)\right]$$

$$\hat{S}^2|\varphi_1 \bar{\varphi}_2| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right]\hbar^2\left\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right\}$$

$$|\bar{\varphi}_1 \varphi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_2(2)\beta(1)\alpha(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\alpha(1)\beta(2)\right]$$

$$\hat{S}^2|\bar{\varphi}_1 \varphi_2| = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right]}_{=|\phi_1 \phi_2|}\hbar^2\left\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right\}$$

functions σε κάποιες περιπτώσεις χρειαζόμαστε γραμμικό συνδυασμό οριζουσών Slater.

Δίδονται παρακάτω οἱ ἐκφράσεις τῶν τελεστῶν $\hat{S}^2$ καὶ $\hat{S}_z$ ὅπως αὐτοὶ δροῦν σὲ μία ὁποιαδήποτε ὁρίζουσα Slater N ἠλεκτρονίων.

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \left\{ \sum_P \hat{P}_{\alpha\beta} + \frac{1}{4}\left[(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta\right] \right\}$$

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}(n_\alpha - n_\beta)$$

Ὅπου $\hat{P}_{\alpha\beta}$ εἶναι ὅλες οἱ δυνατές ἀντιμεταθέσεις μεταξὺ ἠλεκτρονίων α καὶ β, καὶ n_α, n_β οἱ ἀριθμοί ἠλεκτρονίων α καὶ β ἀντίστοιχα.