

Spin Electrónico

1. Operadores de Spin

Hemos descrito el spin electrónico utilizando la base completa, $\{\alpha(\omega), \beta(\omega)\}$.

Hasta ahora, hemos trabajado con estados de capa cerrada, con **orbitales espaciales doblemente ocupados**. En consecuencia, el número de electrones tipo α y tipo β es el mismo, y la configuración de spin del sistema es siempre **SINGLETE**. En general los estados pueden no ser capa cerrada, y esto significa que **no siempre los orbitales espaciales ocupados estarán todos doblemente ocupados**. Por lo tanto, es importante conocer su spin, determinar si está bien definido y generar las correspondientes **CONFIGURACIONES Spin-Adaptadas** que son aquellas para las cuales el estado es **autofunción de spin** (es decir autofunción de S^2)

-Cuáles son los operadores de spin que utilizamos?

El operador de spin de un electrón es

$$\vec{s} = s_x \vec{i} + s_y \vec{j} + s_z \vec{k}$$

escrito en coordenadas cartesianas y su cuadrado

$$s^2 = \vec{s} \cdot \vec{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$$

Recordemos las relaciones de conmutación, que ya son conocidas

$$[s_x, s_y] = i s_z, \quad [s_y, s_z] = i s_x, \quad [s_z, s_x] = i s_y$$

Las autofunciones de spin de un electrón deben ser autofunciones de s^2 y s_z ,

$$s^2 |s, m_s\rangle = s(s+1) |s, m_s\rangle$$

$$s_z |s, m_s\rangle = m_s |s, m_s\rangle$$

Los autovalores m_s , toman **2s+1** valores: **-s, -s+1, -s+2, ..., s-1, s**.

Se cumple:

$$s^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}|\alpha\rangle, \quad s^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}|\beta\rangle$$

$$s_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle, \quad s_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

Los operadores s_+ y s_- son más útiles que s_x y s_y ,

$$s_+ = s_x + is_y$$

$$s_- = s_x - is_y$$

$$s_+|\alpha\rangle = 0, \quad s_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle$$

$$s_-|\beta\rangle = 0, \quad s_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle$$

y

$$s^2 = s_+s_- - s_z + s_z^2$$

$$s^2 = s_-s_+ + s_z + s_z^2$$

Por lo tanto, se utilizan (s_z , s_+ , s_-) como operadores de spin.

2. Spin de un estado de N electrones

$$S = \sum_{i=1}^N s(i), \quad S_z = \sum_{i=1}^N s_z(i), \quad S^2 = \sum_{i=1}^N s^2(i)$$

$$S^2 = S_+S_- - S_z + S_z^2 = S_-S_+ + S_z + S_z^2$$

Las relaciones de conmutación también valen para el spin del estado de N electrones

$$[\mathcal{H}, \mathcal{S}^2] = 0 = [\mathcal{H}, \mathcal{S}_z] \quad \text{con autovalores de spin}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^2|\Phi\rangle &= S(S+1)|\Phi\rangle \\ \mathcal{S}_z|\Phi\rangle &= M_S|\Phi\rangle \end{aligned}$$

Describen al estado *unideterminantal* de spin $S=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$, con proyección $M_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S-1, S$, que corresponden a estados *singlete, doblete, triplete, ...etc.*

Para cualquier determinante

$$\mathcal{S}_z|\chi_i\chi_j \cdots \chi_k\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)|\chi_i\chi_j \cdots \chi_k\rangle = M_S|\chi_i\chi_j \cdots \chi_k\rangle$$

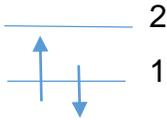
Podemos pedir que para cualquier estado se cumpla?

$\mathcal{S}^2|\Phi\rangle = S(S+1)|\Phi\rangle$, es decir que **todos sean** autofunciones de spin?

NO, *no todos los determinantes* son autofunciones de \mathcal{S}^2 ,

veamos el ejemplo del sistema de 2 electrones

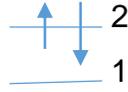
Ejemplo: sistema de 2 electrones en base mínima:



$$|\psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

$$S = M_S = 0$$

Fundamental HF



$$|\psi_{2\bar{2}}\rangle = |2\bar{2}\rangle$$

$$S = M_S = 0$$

excitación doble

-Estos estados son ambos **SINGLETE**, y autofunciones de S^2 (calcular como ejercicio la energía de cada uno.)

-Hay 4 estados más que son las 4 excitaciones simples del estado de menor energía.

Cuáles son? Mostrar sus diagramas y encontrar sus energías.

-**Dos** de estas excitaciones simples son autofunciones S^2 , una con

$S = M_S = 1$, y la otra con $S = 1, M_S = -1$, ambas **triplete**.

-Las 2 restantes, no son autofunciones de S^2 . **Probarlo.**

Entonces, hay que encontrar las 2 configuraciones que sí son autofunciones de S^2 . Necesitamos que las 6 configuraciones sean autofunciones de spin. Más adelante veremos que las 2 configuraciones (las 2 excitaciones simples) que no son autofunciones de S^2 , se reemplazan por una combinación de esas mismas excitaciones simples unideterminantales de 2 electrones, y esas nuevas configuraciones sí son autofunciones de S^2 , son **Configuraciones Spin Adaptadas**.

Es conveniente trabajar siempre con autoestados de spin. Todos los determinantes son autofunciones de S_z , y para aquellos que no sean autofunciones de S^2 , hay que encontrar las correspondientes configuraciones **Spin Adaptadas**.

$$S^2 \Phi^{S, M_s}(s_1, s_2, s_3, \dots, s_N) = S(S + 1) \Phi^{S, M_s}(s_1, s_2, s_3, \dots, s_N)$$

$$S_z \Phi^{S, M_s}(s_1, s_2, s_3, \dots, s_N) = M_s \Phi^{S, M_s}(s_1, s_2, s_3, \dots, s_N)$$

$$M_s = -S, -S + 1, -S + 2, \dots, S - 1, S$$

$$M_s = \frac{1}{2}(N_\alpha - N_\beta)$$

El resultado final que se obtendrá para el sistema de 2 electrones mencionado (ej. H₂, ej. átomo de He) utilizando base mínima es

Autofunciones	M_s	$S(S + 1)$
$ 1\bar{1}\rangle$	0	0
$ 2\bar{2}\rangle$	0	0
$ 12\rangle$	1	2
$ \bar{1}\bar{2}\rangle$	-1	2
$\frac{1}{\sqrt{2}}(1\bar{2}\rangle + 2\bar{1}\rangle)$	0	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(1\bar{2}\rangle - 2\bar{1}\rangle)$	0	2

3. *Determinantes restrictos* (RHF, capa cerrada)

Como ya hemos visto en el caso de capa cerrada se trabaja en general con orbitales espaciales doblemente ocupados, tal que

$$\chi_{2i-1}(\mathbf{r}, \omega) = \Psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) = \Psi_i$$

$$\chi_{2i}(\mathbf{r}, \omega) = \Psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) = \bar{\Psi}_i$$

$$|\Psi\rangle = \left| \Psi_1 \bar{\Psi}_1 \Psi_2 \bar{\Psi}_2 \dots \Psi_N \bar{\Psi}_N \right\rangle$$

$$S^2 |\Psi\rangle = 0(0+1) \left| \Psi_1 \bar{\Psi}_1 \Psi_2 \bar{\Psi}_2 \dots \Psi_N \bar{\Psi}_N \right\rangle = 0 \quad \text{para todos los}$$

estados de capa cerrada, RHF.

4. Determinantes irrestrictos

5. (UHF)

Si queremos representar por medio de un determinante un estado de capa abierta, por ejemplo, un sistema de 3 electrones como podría ser el átomo de Li, y pensamos que conocemos RHF con orbitales espaciales doblemente ocupados, la intuición nos diría que el determinante que representa a ese estado es del tipo

$|^2\Psi_{\text{RHF}}\rangle = |\psi_{1s}\bar{\psi}_{1s}\psi_{2s}\rangle$ 2 electrones en el orbital espacial $|1s\rangle$ con spines antiparalelos $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$, y el tercer electrón en un orbital espacial $|2s\rangle$, por ejemplo, se trata de un estado doblete $(2S+1)=2$, como se indica en el exponente a la izquierda de $|^{2s+1}\Psi\rangle$.

Obligar a que 2 electrones compartan un orbital espacial es una **restricción** respecto a la búsqueda variacional del estado de menor energía, ya que necesariamente aparece una interacción de intercambio entre uno de esos 2 electrones y el que está en el orbital $|2s\rangle$ con spin paralelo. De hecho el electrón $|2s\rangle$ polariza el orbital espacial Ψ_{1s} y, por lo tanto, los 2 electrones en ese orbital **sienten** interacciones diferentes, por lo cual es intuitivo pensar que en **la búsqueda de la mínima energía prefieran ocupar orbitales espaciales diferentes**, y de hecho veremos más adelante que así sucede. Los 3 electrones prefieren

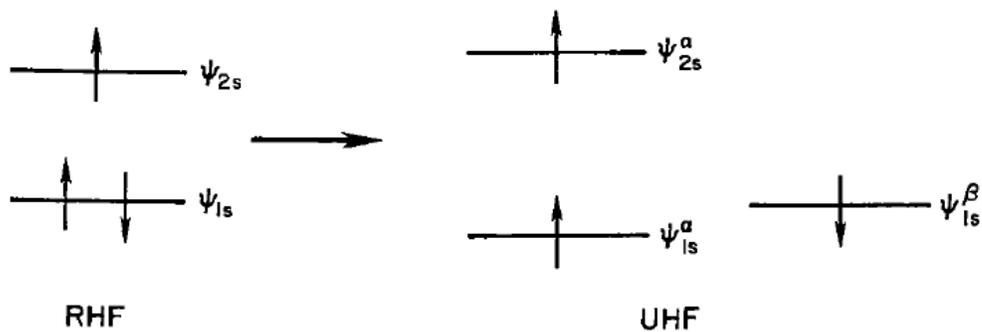
ocupar orbitales espaciales diferentes, y ese estado se llama de **Hartree-Fock irrestricto (UHF)**:

$$|\psi^{UHF}\rangle = |\psi_{1s}^{\alpha} \psi_{1s}^{\beta} \psi_{2s}^{\beta}\rangle$$

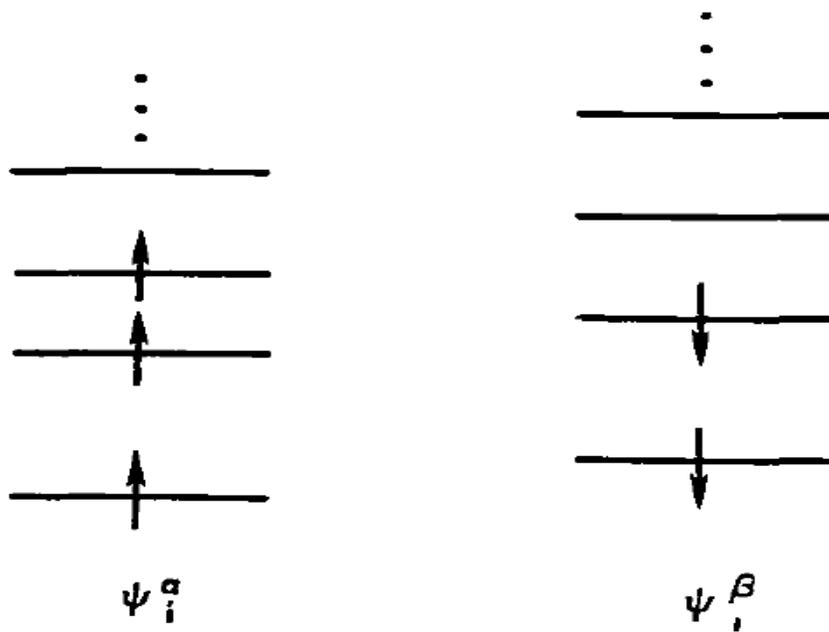
(aproximadamente doblete, veremos más adelante si es o no, autofunción de S^2)

Átomo de Litio

Relajación:

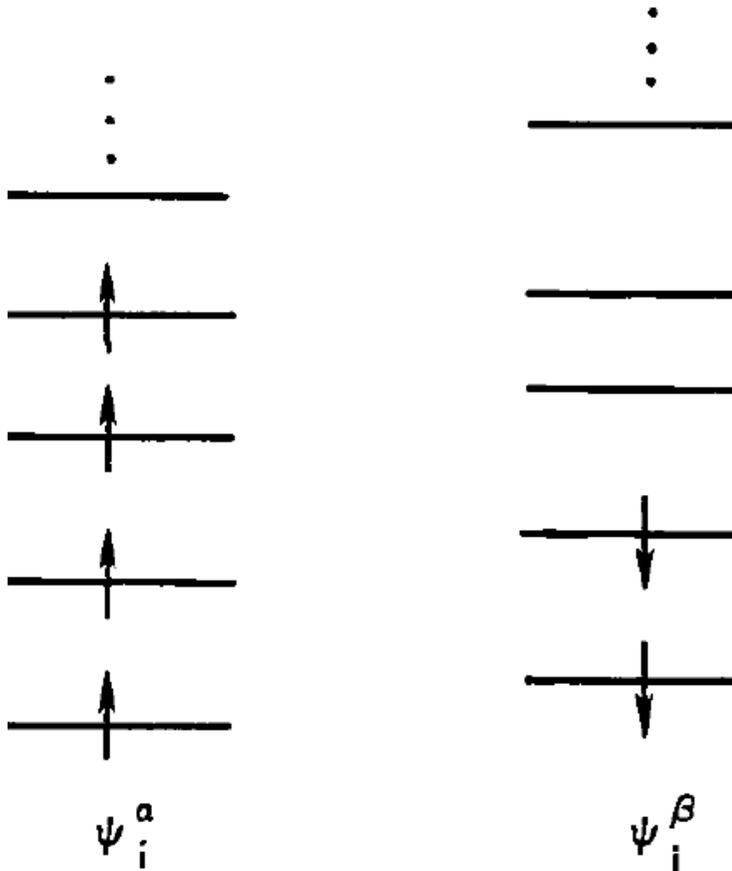


Otros ejemplos de determinantes irrestrictos:



$$|^2\Psi\rangle = |\psi_1^\alpha \overline{\psi_1^\beta} \psi_2^\alpha \overline{\psi_2^\beta} \psi_3^\alpha\rangle$$

aproximadamente doblete.



$$|{}^3\Psi\rangle = |\psi_1^\alpha \overline{\psi_1^\beta} \psi_2^\alpha \overline{\psi_2^\beta} \psi_3^\alpha \psi_4^\alpha\rangle$$

Aproximadamente triplete.

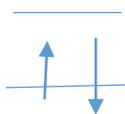
Los **estados UHF**, unideterminantales, **no son autofunción de S^2** .

Mostrarlo en alguno de los ejemplos que parecen en los diagramas previos, por ejemplo, el caso del Li que tiene 3 electrones y las cuentas son manejables.

6. Expresiones útiles para trabajar con el spin de muchos electrones

- a- Conviene separar la función de onda en su parte espacial y su parte de spin

Ejemplo: sistema de 2 electrones en base mínima. Consideremos el estado RHF:



$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_1\bar{\Psi}_1\rangle = \Psi_1(1)\Psi_1(2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \\ = \Phi(r, \omega)$$

Escrita como el producto de una función espacial de 2 electrones y una función de spin de 2 electrones. De manera similar se separan en su parte espacial y de spin las otras 5 configuraciones excitadas, spin adaptadas.

b-Función de onda spin adaptada para n electrones:

$$\Phi^{(S, M_s)}$$

$$S^2 \Phi^{(S, M_s)}(s_1, s_2, \dots, s_n) = S(S + 1) \Phi^{(S, M_s)}(s_1, s_2, \dots, s_n)$$

$$S_z \Phi^{(S, M_s)}(s_1, s_2, \dots, s_n) = M_s \Phi^{(S, M_s)}(s_1, s_2, \dots, s_n)$$

$$M_s = -s, -s + 1, -s + 2, \dots, s - 1, s$$

$$S^+ \Phi^{(S, M_s)}(s_1, s_2, \dots, s_n) = [(S + M + 1)(S - M)]^{\frac{1}{2}} \Phi^{(s, M+1)}$$

$$S^- \Phi^{(S, M_s)}(s_1, s_2, \dots, s_n) = [(S - M + 1)(S + M)]^{\frac{1}{2}} \Phi^{(s, M-1)}$$

c-Adaptaciones de spin más frecuentes

$$(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))/\sqrt{2} \quad (S=M=0) \text{ singlete}$$

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (S=M=1) \text{ triplete}$$

$$\beta(1)\beta(2) \quad (S=1; M=-1) \text{ triplete}$$

LECTURA RECOMENDADA

SPIN ELECTRÓNICO

1. Methods of Molecular Quantum Mechanics. R. Mc Weeney and B. T. Sutcliffe. Academic Press, New York (1992).

4 Spin and Permutation Symmetry

$$\begin{aligned} S^2 \Theta^{(S,M)}(s_2, s_1, \dots, s_N) &= S(S+1) \Theta^{(S,M)}(s_2, s_1, \dots, s_N), \\ S_z \Theta^{(S,M)}(s_2, s_1, \dots, s_N) &= M \Theta^{(S,M)}(s_2, s_1, \dots, s_N), \end{aligned}$$

En particular sección: (pp106)

4.2 METHODS FOR CONSTRUCTING SPIN EIGENFUNCTIONS

Ejemplos en sistemas de diferente número de electrones.

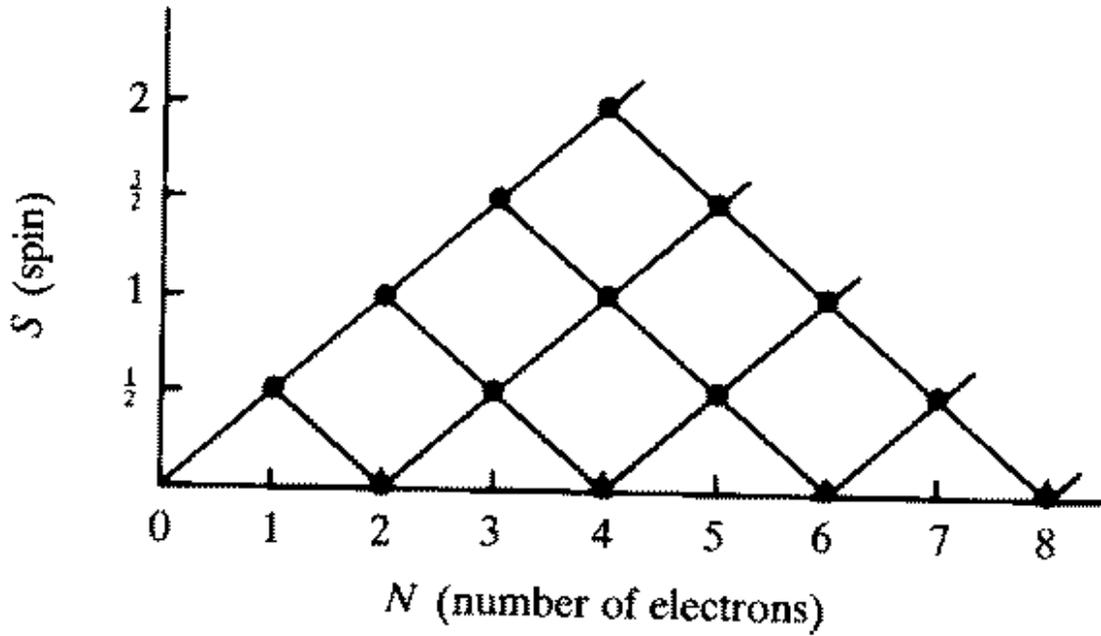


Fig. 4.1 The branching diagram.

- Cada intersección en el diagrama indica un estado de spin **S**.
- Cada rama en la diagonal hacia arriba; derecha, indica spin **S+1/2**.
- Cada rama en la diagonal hacia abajo, indica spin **S-1/2**.