

# Opgaven bij het college Kwantummechanica 2

## Week 7

### Opgave 12: Het twee-elektron systeem!!!

Beschouw een systeem bestaande uit twee spin-1/2 elektronen. De toestandsfuncties die dit systeem beschrijven moeten dus antisymmetrisch zijn onder de bijbehorende verwisselingsoperator  $\hat{P}_{12}$ . Neem aan dat de Hamilton-operator van het systeem niet alleen met  $\hat{P}_{12}$  commuteert, maar ook met de totale spinoperator  $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ . Dit is bijvoorbeeld het geval wanneer  $\hat{H}$  spinonafhankelijk is. Het is dan verstandig voor de energie-eigenfuncties simultane eigenfuncties van  $\hat{H}$ ,  $\hat{P}_{12}$ ,  $\hat{S}^2$  en  $\hat{S}_z$  bij de eigenwaarden  $E$ ,  $-1$ ,  $S(S+1)\hbar^2$  respectievelijk  $m_s\hbar$  te gebruiken. In de plaatsrepresentatie vinden we dan

$$\psi_E(q_1, q_2) = \psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{S, m_s}(\sigma_1, \sigma_2) ,$$

waarbij de ruimtelijke golffuncties  $\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  oplossingen zijn van

$$\hat{H} \psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) .$$

Verder is  $S$  de behouden totale spin van het twee-elektron systeem en  $m_s$  het bijbehorende behouden magnetische kwantumgetal voor projectie langs de  $z$ -as. Er zijn vier onafhankelijke spinfuncties  $\chi_{S, m_s}(\sigma_1, \sigma_2)$ : een zogenaamde spin-singlet toestand voor  $S = m_s = 0$ ,

$$\chi_{0,0}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_2) - \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_2) \right] ,$$

en de zogenaamde spin-triplet toestanden voor  $S = 1$ ,

$$\chi_{1, m_s}(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_2) & \text{als } m_s = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_2) + \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(\sigma_2) \right] & \text{als } m_s = 0 \\ \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_1) \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\sigma_2) & \text{als } m_s = -1 \end{cases} ,$$

met  $\chi_{\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}}(\sigma_1)$  en  $\chi_{\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}}(\sigma_2)$  de gebruikelijke 1-deeltjes spinvectoren van de elektronen.

- (i) Waarom is  $\hat{S}$  een acceptabele twee-elektron observabele?
- (ii) Waarom moet de ruimtelijke golffunctie  $\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  symmetrisch zijn voor de spin-singlet toestand en antisymmetrisch voor de spin-triplet toestanden?
- (iii) Laat aan de hand van de werking op de basistoestanden  $\chi_{S, m_s}(\sigma_1, \sigma_2)$  zien dat

$$\hat{P}_{12} \xrightarrow{\text{spinruimte}} \hat{P}_{12}^{\text{spin}} = \frac{1}{2} \left( \hat{1} + \frac{4}{\hbar^2} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \right) = \frac{1}{2} \left( \hat{1} + \frac{2}{\hbar^2} [\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2] \right) .$$

Neem vervolgens aan dat de deeltjes geen onderlinge interactie hebben en niet in dezelfde 1-deeltjestoestand zitten. Dan kunnen we de ruimtelijke golffuncties schrijven als

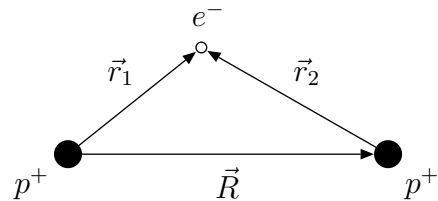
$$\psi_E^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) \pm \psi_B(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) \right],$$

waarbij het bovenste (onderste) teken bedoeld is voor de spin-singlet (triplet) toestanden. De labels  $A$  en  $B \neq A$  representeren complete sets ruimtelijke kwantumgetallen.

- (iv) Beredeneer aan de hand van de waarschijnlijkheidsdichtheid  $|\psi_E^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \vec{r}_1)|^2$  dat de spin-triplet elektronen de neiging hebben elkaar ruimtelijk te vermijden, terwijl de spin-singlet elektronen nou juist een verhoogde waarschijnlijkheid hebben om dicht bij elkaar te zitten vergeleken met een behandeling waarbij de elektronen als onderscheidbaar worden beschouwd.
- (v) Uitdaging: beschouw nu het geval dat  $\psi_A(\vec{r})$  verwaarloosbaar is buiten het ruimtelijke gebied  $A$  en dat  $\psi_B(\vec{r})$  verwaarloosbaar is buiten het ruimtelijke gebied  $B$  dat ver van gebied  $A$  verwijderd ligt. Leg uit dat in dit geval van gelocaliseerde elektronen de identiteitsvraag en de daarmee samenhangende antisymmetrisatie geen rol spelen. Hint: geef het gelocaliseerde elektron in gebied  $A$  dan wel  $B$  aan met  $\vec{r}_A$  dan wel  $\vec{r}_B$ .

### Opgave 13: Covalente binding voor het $\text{H}_2^+$ -molecuul (deels numerieke opgave)

Beschouw een  $\text{H}_2^+$ -molecuul onder verwaarlozing van de elektronmassa  $m_e$  ten opzichte van de protonmassa. Laat  $\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{R}_1$  en  $\vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{R}_2$  de plaatsvector van het elektron zijn ten opzichte van de posities  $\vec{R}_{1,2}$  van de twee waterstofkernen (protonen) en geef de internucleaire plaatsvector die de twee waterstofkernen met elkaar verbindt aan met  $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$  (zie schematisch plaatje). Deze internucleaire plaatsvector beschrijft de onderlinge bewegingen van de waterstofkernen. In overeenstemming met de Born–Oppenheimer benadering, die in hoofdstuk 4 van het collegedictaat zal worden geïntroduceerd, worden  $\vec{R}_{1,2}$  hier behandeld als vaste externe parameters die de Hamilton-operator van het elektronsysteem beïnvloeden. De twee protonen zijn hiermee feitelijk gelocaliseerd, zodat de antisymmetrisatie-procedure voor identieke fermionen effectief achterwege kan worden gelaten (zie opgave 12). Voor het elektronsysteem geldt bij verwaarlozing van spininteracties de volgende Hamilton-operator in de plaatsrepresentatie:



$$\hat{H} \stackrel{\text{plaatsrepr.}}{=} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 - \alpha \hbar c \left( \frac{1}{|\vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{R}|} \right).$$

- (i) Leg uit waarom bovenstaande Hamilton-operator invariant moet zijn onder de verwisselingsoperator  $\hat{P}_{12}$  die de coördinaten van de twee protonen verwisselt.

- (ii) Waarom kunnen we dan de energie-eigenfuncties  $\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  van het elektronsysteem zoeken tussen de functies die symmetrisch dan wel antisymmetrisch zijn onder de verwisseling van de relatieve elektroncoördinaten  $\vec{r}_1$  en  $\vec{r}_2$ ?

Op basis van een testfunctie met  $R \equiv |\vec{R}|$  als variatieparameter zal nu worden bewezen dat de grondtoestandsenergie  $E_{\text{grond}}$  van dit systeem lager kan liggen dan de grondtoestandsenergie  $E_1 = -13.6$  eV van een neutraal waterstofatoom plus een vrij proton, zodat een moleculaire binding mogelijk is. Beschouw hiertoe als grondtoestandstestfuncties

$$\phi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_1) \pm \psi_0(\vec{r}_2) = \exp(-|\vec{r}_1|/a_0) \pm \exp(-|\vec{r}_2|/a_0) ,$$

met  $a_0$  de Bohr-straal van een waterstofatoom en  $\psi_0(\vec{r})$  de bijbehorende ongenormeerde grondtoestandsfunctie met energie  $E_1 = -13.6$  eV. In termen van de dimensieloze variabele  $\kappa \equiv R/a_0$  worden de energieverwachtingswaarden van deze testfuncties gegeven door

$$E[\phi_{\pm}] \equiv \frac{\langle \phi_{\pm} | \hat{H} | \phi_{\pm} \rangle}{\langle \phi_{\pm} | \phi_{\pm} \rangle} = E_1 - \frac{2E_1}{\kappa} \frac{(1 + \kappa) \exp(-2\kappa) \pm (1 - 2\kappa^2/3) \exp(-\kappa)}{1 \pm (1 + \kappa + \kappa^2/3) \exp(-\kappa)} \geq E_{\text{grond}} .$$

- (iii) Werk de volgende onderdelen numeriek uit:

- plot het verschil  $E[\phi_{\pm}] - E_1$  en leg uit dat er een moleculaire binding mogelijk is voor een grondtoestandsfunctie die symmetrisch is onder de verwisseling van de relatieve elektroncoördinaten  $\vec{r}_1$  en  $\vec{r}_2$ ;
- maak een numerieke schatting voor de  $\kappa$ -waarde waarvoor de binding het sterkst is en bepaal de bijbehorende bindingsenergie;
- laat zien dat in geval van binding de elektronwaarschijnlijkheidsdichtheid maximaal is op de as die door beide kernen heengaat, met een voorkeur voor het gebied tussen beide kernen in.

- (iv) Voeg nog een tweede elektron toe, waardoor uiteindelijk een  $\text{H}_2$ -molecuul ontstaat. Ook dit elektron zit in geval van een binding bij voorkeur tussen beide kernen in. Beredeneer dat de elektronen dan het liefst in een spin-singlet toestand zullen zitten.

*We hebben hier te maken met een zogenaamde covalente binding, waarbij atomen aan elkaar binden tot moleculen door middel van een elektronaccumulatie in het gebied tussen de atomen in.*