En operator $\hat{A}$ har egenverdiligning

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n \qquad \left(\hat{H}\psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm},\ H\text{-atom} \quad E_n = -\frac{E_0}{n^2} \quad E_0 = -13{,}6\,eV \right)$$

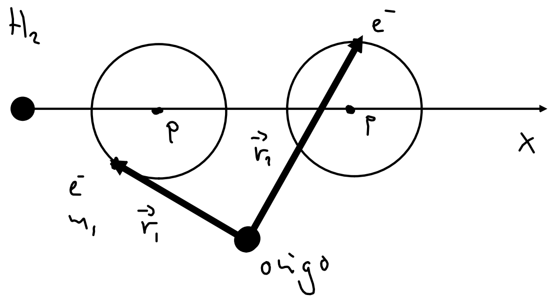
n indekserer tilstanden

hovedkvantetallet

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm} = \underbrace{\hbar^2 l(l+1)}_{L_l^2} \psi_{nlm}$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm} = \underbrace{\hbar m}_{L_{z_m}} \psi_{nlm}$$

SL for to partikler



Bølgefunksjonen for to partikler er

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

med tidsutviklingen bestemt av SL

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

hvor Hamiltonoperatoren er gitt ved

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Sannsynligheten for å finne partikkel 1 i volumet $d^3\vec{r}_1$ rundt $\vec{r}_1$ og partikkel 2 i volumet $d^3\vec{r}_2$ rundt $\vec{r}_2$ er

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

og Ψ er normert slik at

$$\iint |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = 1$$

Akkurat som for en partikkel kan vi finne stasjonære tilstander $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$
hvor $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tilfredsstiller TUSL

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\psi + V\psi = E\psi$$

Bosoner & fermioner

Anta at partikkel 1 er i tilstanden ψ_a og den andre i ψ_b, da kan vi i noen tilfeller skrive dette på separabel form

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\,\psi_b(\vec{r}_2)$$

dersom partiklene kan adskilles. (f.eks. et proton og et elektron)

NB! Det finnes tilstander for adskillbare partikler som ikke kan skrives på separabel form. F.eks. singletten $\chi_\downarrow \chi_\uparrow - \chi_\uparrow \chi_\downarrow$.

For partikler som ikke kan adskilles kan vi konstruere

$$\psi_\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A\left[\psi_a(\vec{r}_1)\,\psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_b(\vec{r}_1)\,\psi_a(\vec{r}_2)\right]$$

som beskriver at vi kan bytte om på partiklene slik at $\boxed{\psi_\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm\,\psi_\pm(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}$ (absoluttverdikvadratet er uendret).

ψ_+ beskriver bosoner og ψ_- beskriver fermioner

Konsekvens: To identiske fermioner kan ikke være i samme tilstand (<u>Paulis eksklusjonsprinsipp</u>). Om $\psi_a = \psi_b$ er

$$\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A\left[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_1)\right] = 0$$

Eksempel: He-atom med to elektroner. Disse må ha $m_s = \frac{1}{2}$ og $m_s = -\frac{1}{2}$ i laveste energitilstand.

Generalisering til ikke-separable tilstander:

Definerer <u>ombyttingsoperatoren</u> $\hat{P}$

$$\hat{P}\,\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Da er $\underline{\hat{P}^2\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}$, og hvis a er egenverdien til $\hat{P}$, $\hat{P}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a\,\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, så er $\underline{\hat{P}^2\psi = a^2\psi}$ og vi må ha $a^2 = 1$ og $a = \pm 1$

For identiske partikler må $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ siden $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ og $m_1 = m_2$, det vil si at vi kan finne samtidige egenfunksjoner. Disse må ha

$$\boxed{\psi_\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm\,\psi_\pm(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}$$

H_2-atomet

La oss regne i en dimensjon (x).

Anta elektronene er i tilstandene ψ_a og ψ_b hvor ψ_a og ψ_b er ortonormale,

det vil si: $$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_a^* \psi_b \, dx = \delta_{ab}.$$

Adskilbare partikler: $\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$

~~Bosoner~~: symmetrisk romdel $$\psi_+(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)\right]$$

~~Fermioner~~: anti-symmetrisk romdel $$\psi_-(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)\right]$$

Vi ser på forventningsverdien til avstanden $(x_1 - x_2)^2$:

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 - 2x_1x_2 + x_2^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle - 2\langle x_1 x_2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle$$

Adskillbare: $$\langle x_1^2 \rangle = \iint x_1^2 |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 = \int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \underbrace{\int |\psi_b(x_2)|^2 dx_2}_{1} = \int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \equiv \langle x^2 \rangle_a$$

$$\langle x_2^2 \rangle = \int x_2^2 |\psi_b(x_2)|^2 dx_2 \equiv \langle x^2 \rangle_b$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \underbrace{\int x_1 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1}_{\langle x \rangle_a} \underbrace{\int x_2 |\psi_b(x_2)|^2 dx_2}_{\langle x \rangle_b} = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$

Identiske partikler:

$$\langle x_1^2\rangle = \frac{1}{2}\Big[\underline{\int x_1^2|\psi_a(x_1)|^2dx_1}\overbrace{\int|\psi_b(x_2)|^2dx_2}^{1} \pm \int x_1^2\psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1)dx_1\overbrace{\int\psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2)dx_2}^{0}$$

$$\pm\int x_1^2\psi_a(x_1)\psi_b^*(x_1)dx_1\underbrace{\int\psi_b(x_2)\psi_a^*(x_2)dx_2}_{0} + \underline{\int x_1^2|\psi_b(x_1)|^2dx_1}\underbrace{\int|\psi_a(x_2)|^2dx_2}_{1}\Big]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\langle x^2\rangle_a + \langle x^2\rangle_b\right]$$

$$\langle x_2^2\rangle = \frac{1}{2}\left[\langle x^2\rangle_a + \langle x^2\rangle_b\right]$$

$$\langle x_1x_2\rangle = \frac{1}{2}\Big[\int x_1|\psi_a(x_1)|^2dx\int x_2|\psi_b(x_2)|^2dx_2 \pm \overbrace{\int x_1\psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1)dx_1}^{\langle x\rangle_{ab}}\overbrace{\int x_2\psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2)dx_2}^{\langle x\rangle_{ba}}$$

$$\pm\int x_1\psi_a(x_1)\psi_b^*(x_1)dx_1\int x_2\psi_b(x_2)\psi_a^*(x_2)dx_2 + \int x_1|\psi_b(x_1)|^2dx_1\int x_2|\psi_a(x_2)|^2dx_2\Big]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b \pm \langle x\rangle_{ab}\langle x\rangle_{ba} \pm \langle x\rangle_{ba}\langle x\rangle_{ab} + \langle x\rangle_b\langle x\rangle_a\right]$$

$$= \langle x\rangle_a\langle x\rangle_b \pm |\langle x\rangle_{ab}|^2 \quad \text{fordi: } \langle x\rangle_{ab}^* = \langle x\rangle_{ba}$$

$$\langle(x_1-x_2)^2\rangle = \langle x^2\rangle_a + \langle x^2\rangle_b - 2\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b \mp 2|\langle x\rangle_{ab}|^2$$

$$\langle(x_1-x_2)^2\rangle = \langle x^2\rangle_a + \langle x^2\rangle_b - 2\langle x\rangle_a\langle x\rangle_b \quad \text{(adskillbare)}$$

Bosoner har mindre avstand enn fermioner (i snitt)!

Kalles for exchange-vekselvirkning, ren fermion/boson forskjell, ingen kraft.

Konsekvens : <u>kovalent binding</u>

men elektroner er fermioner ?

Det som skal være anti-symmetrisk er <u>hele</u> bølgefunksjonen

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,\underline{\chi(m_{s_1}, m_{s_2})} = -\,\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\,\chi(m_{s_2}, m_{s_1})$$

slik at om <u>spindelen</u> er anti-symmetrisk så må romdelen være symmetrisk. <u>Da må χ være singlett-tilstanden</u>, $j=0$, $m_j=0$.