Kapittel 13:

MULTIPARTIKKEL SCHRÖDINGER LIKNING

Sentralt i kapitlet:

Vi konstruerer en bølgefunksjon som inneholder informasjon om alle partiklene.
Ekstra spesielt, i tilfeller med identiske partikler:
Bølgefunksjonen blir enten uforandret eller multiplisert med -1 hvis to partikler blir byttet om; det sistnevnte medfører Paulis eksklusjonsprinsipp.

13.1 Bølgefunksjon for identiske partikler

Betrakt to partikler, med $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.
Sannsynlighet for å finne dem i små volumer:

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

der $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ er en to-partikkel bølgefunksjon:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E\,\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)} \quad SL$$

Siden
$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$
$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$
blir en intuitiv analogi til situasjonen for en partikkel at det blir avhengighet av 6 istedenfor 3 koordinater.

Eksempel 13.1

Interpretasjon: 2 partikler i ∞ 1D firkantbrønn; hva blir sannsynligheten for å finne begge i venstre halvdel samtidig?

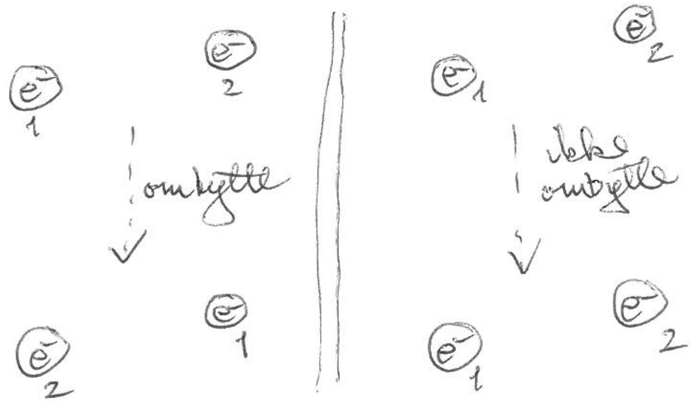
$$\psi(x_1,x_2) = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right)$$

$$P = \int_{x_1=0}^{a/2}\int_{x_2=0}^{a/2} \frac{4}{a^2}\sin^2\left(\frac{\pi x_1}{a}\right)\sin^2\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) dx_1\, dx_2$$

$$= \frac{4}{a^2}\left\{\frac{x_1}{2} - \frac{a}{4\pi}\sin\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right)\right\}_{x_1=0}^{a/2}\left\{\frac{x_2}{2} - \frac{a}{4\pi}\sin\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right)\right\}_{x_1=0}^{a/2}$$

$$= \underline{\underline{\frac{1}{4}}}$$

Hva hvis de to partiklene ikke kan skjelnes fra hverandre?



Hvis partiklene er "identiske", kan det ikke avgjøres om de er byttet om!

Innfør en <u>ombytteoperator</u> $\mathcal{E}_{12}$

$$\mathcal{E}_{12}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)$$

som vi skal finne egenverdien til:

$$\mathcal{E}_{12}\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\gamma\,\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

ANTA I HELE RESTEN AV KAPITLET AT DETTE HOLDER:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Lett å sjekke direkte, eller i oppgave 13.1, at}\\ \quad [H,\mathcal{E}_{12}]=0\\ \text{såfremt}\\ \quad V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=V(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\end{array}}$$

Potenzialkravet holder f.eks. for elektronene i et He-atom:

$$V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1}-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

Hvis $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ er en <u>egenfunksjon</u>, kan vi bruke <u>ombytteoperatoren to ganger</u>, og få:

$$\mathcal{E}_{12}^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\mathcal{E}_{12}\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

der

$$\mathcal{E}_{12}^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\gamma^2\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

dvs.

$$\gamma=\pm 1$$

Altså, <u>enten</u>

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

Symmetri; <u>bosoner</u>, Bose-Einstein-statistikk; <u>heltallig</u> spinn ($s=0,1,2,\ldots$) (observasjon!)

<u>eller</u>

$$\boxed{\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)}$$

Antisymmetri; <u>fermioner</u>, Fermi-Dirac-statistikk; <u>halvtallig</u> spinn ($s=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\ldots$) (observasjon!)

Observert i naturen:
En gitt partikkel oppfyller enten Bose-Einstein- eller Fermi-Dirac-statistikk, ~~men~~ ikke begge!

For e i He: Hvis $|1\,2\rangle = |2\,1\rangle$, men det holder ikke fordi $|1\,2\rangle = -|2\,1\rangle$ for fermioner.
(dvs. hvis eksakt samme kvantetall)

Altså:

$\boxed{\text{TO FERMIONER KAN IKKE VÆRE I SAMME KVANTETILSTAND}}$ (Paulis eksklusjonsprinsipp)

Eksklusjonsprinsippet hindrer elektronene i et atom i å alle sammen ramle ned i grunntilstanden; og for den del, nøytronene i en (kald) nøytronstjerne i å kollapse ned til et objekt med ∞ stor ~~tett~~ ~~het~~!

Et generelt potensial

$$V(\vec r_1, \vec r_2) = V_0(\vec r_1) + V_0(\vec r_2) + V_1(|\vec r_1 - \vec r_2|)$$

gir stort sett vanskelig løsbare problemer; betrakt derfor først

$$V_1 \ll V_0 \; (= V, \text{ sløyf nullen})$$

for å finne strukturen til tillatte løsninger som skyldes symmetri/antisymmetri:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 \psi(\vec r_1, \vec r_2) + V(\vec r_1)\psi(\vec r_1, \vec r_2) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 \psi(\vec r_1, \vec r_2) + V(\vec r_2)\psi(\vec r_1, \vec r_2)$$
$$= E\psi(\vec r_1, \vec r_2)$$

Lett å sjekke at denne likningen er oppfylt av

$$\psi_{mn}(\vec r_1, \vec r_2) = \psi_m(\vec r_1)\psi_n(\vec r_2)$$

der

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi_{m\,(n)}(\vec r) + V(\vec r)\psi_{m\,(n)}(\vec r) = E_{m\,(n)}\psi(\vec r)$$

$\boxed{m, n \text{ angir egenfunksjoner}}$

og

$$\boxed{E_{mn} = E_m + E_n}$$

Men

$$\psi_{nm}(\vec r_1, \vec r_2) = \psi_n(\vec r)\psi_m(\vec r_2)$$

tilsvarer samme totalenergi!

o/o

Men symmetriegenskaper mangler –
lag linearkombinasjoner for å fikse på det :

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_{mn}(\vec r_1,\vec r_2)_{symm} &= \frac{1}{\sqrt2}\left[\psi_m(\vec r_1)\psi_n(\vec r_2) + \psi_n(\vec r_1)\psi_m(\vec r_2)\right] \\ \psi_{mn}(\vec r_1,\vec r_2)_{antisymm} &= \frac{1}{\sqrt2}\left[\psi_m(\vec r_1)\psi_n(\vec r_2) - \psi_n(\vec r_1)\psi_m(\vec r)\right] \end{aligned}}$$

Spesielt for $m = n$:

$$\psi_{nn}(\,)_{antisymm} = 0$$

$\Rightarrow$ ikke tillatt tilstand (korollar til eksklusjonsprinsippet)
Laveste tillatte antisymmetriske tilstand derfor

$$n = 1,\ m = 2$$

mens laveste energitilstand for symmetrisk bølgefunksjon er

$$m = 1,\ n = 1$$

Normaliseringskonstanten blir da forskjellig :

$$\boxed{\psi_{nn}(\,)_{symm} = \psi_n(\vec r_1)\psi_n(\vec r_2)}$$

Eksempel 13.2
To identiske spinn-0-partikler i ∞ endim. firkantbrønn
Individuelle partikler :

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$$

Bosoner; krev symmetrisk bølgefunksjon :

$$\psi_{mn}(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt2}\frac{2}{a}\left[\sin\left(\frac{m\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{n\pi x_2}{a}\right) + \sin\left(\frac{n\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{m\pi x_2}{a}\right)\right] \quad (m \neq n)$$

$$\psi_{nn} = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{n\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{n\pi x_2}{a}\right) \quad (m = n)$$

samt finn

$$E_{mn} = E_m + E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(m^2+n^2), \quad E_{11} = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$

og grunntilstands bølgefunksjon

$$\psi_{11} = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right)$$

Jfr. eksempel 13.1

Hvis partiklene har spinn:

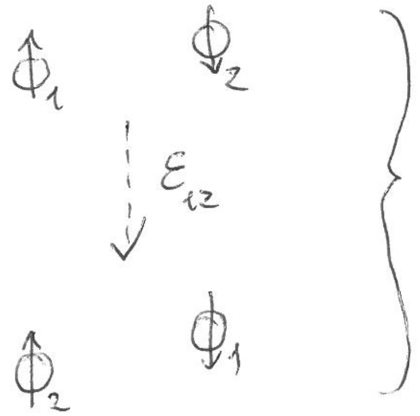
Betrakt tilfellet med to spinn-$\frac{1}{2}$-partikler, og husk konklusjonen fra avsnitt 8.1 om at spinntilstandene kan uttrykkes ved totalt spinnkvantetall s og det z-komponent m_s:

$$
\left.\begin{aligned}
|1\,1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\
|1\,0\rangle &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle\right) \\
|1\,{-1}\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle
\end{aligned}\right\}\ \text{(triplett, symmetrisk)}
$$

$$
|0\,0\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right) \quad \text{(singlett, antisymmetrisk)}
$$

$|s\,m_s\rangle$-tilstander

individuelle spinn-opp- og spinn-ned-tilstander



Ombytteoperatoren bytter både posisjoner og spinnretninger!

For eksempel for to spinn-$\frac{1}{2}$-partikler:

$$|1\,2\rangle \Rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,|s\,m_s\rangle$$

TOTAL bølgefunksjon skal være symmetrisk (bosoner) eller antisymmetrisk (fermioner)!!

Den <u>TOTALE</u> bølgefunksjonen skal være <u>symmetrisk</u> (bosoner) eller antisymmetrisk (fermioner)! Fire muligheter:

- $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ symmetrisk, $|s\,m_s\rangle$ symmetrisk $\Rightarrow$ for BOSON
- $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ antisymmetrisk, $|s\,m_s\rangle$ symmetrisk $\Rightarrow$ " FERMION
- $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ symmetrisk, $|s\,m_s\rangle$ antisymmetrisk $\Rightarrow$ " FERMION
- $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ antisymmetrisk, $|s\,m_s\rangle$ antisymmetrisk $\Rightarrow$ " BOSON

Eksempel, med to elektroner:

Triplettilstand (symmetrisk) $\Rightarrow$ antisymmetrisk $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Singlettilstand (anti – " –) $\Rightarrow$ symmetrisk $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Eksempel 13.3

To identiske spin $\frac{1}{2}$-partikler i ∞ 1D firkantbrønn; finn romfølgefunksjon & energi for laveste singlett- respektiv triplettilstand!

Singlett $\Rightarrow$ symmetrisk ψ:

$$\psi_{11} = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right), \quad E_{11} = \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2} \qquad \text{(Eksempel 3.2)}$$

Triplett $\Rightarrow$ antisymmetrisk ψ:
$m = n$ ikke tillatt;

$$\psi_{12}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{2}{a}\left[\sin\left(\frac{\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right) - \sin\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi x_2}{a}\right)\right]$$

$$E_{12} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\left[1^2 + 2^2\right] = \frac{5\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Eksempel 13.4

Grunntilstanden for He-atomet

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Hvis (første approksimasjon) $V_1 \ll V_0$:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{100}^{He} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} e^{-2r/a_0} \\ E_1^{He} &= 4E_1^{H} = -54.4\,\mathrm{eV} \end{aligned}\right\} \text{ for ett av elektronene}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_{100}^{He}(\vec{r}_1)\psi_{100}^{He}(\vec{r}_2) \\ &= \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0} \\ |0\,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\uparrow\rangle \end{aligned}\right\} \text{ lavest mulige energitilstand}$$

Lavest mulige energi er en superposisjon av tilstanden med motsattrettede spinn!

Beregn gjensidig v.v. som perturbasjon:

$$E^{(1)} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \left(\frac{8}{\pi a_0^3} e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0}\right) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\left(\frac{8}{\pi a_0^3} e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0}\right)$$

$$= \frac{5}{4}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = 34.0\,\mathrm{eV} \quad \text{(se avsn.}$$

$$E = 2E_1^{He} + E^{(1)} = -74.8\,\mathrm{eV};$$ 5 % avvik fra "sann" verdi

Hvis __flere__ fermioner ?

Krev antisymmetri i bytte mellom et vilkårlig # partikler, eksempelvis:

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = -\psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_3) = -\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_3,\vec{r}_2)$$

Med forskjellige én-partikkel-tilstander, eksplisitt:

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}\Big[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_3)$$
$$- \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_3)\psi_3(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_3)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_1)$$
$$+ \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_3)\psi_3(\vec{r}_1) + \psi_1(\vec{r}_3)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_3(\vec{r}_2)\Big]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_1(\vec{r}_3) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_3) \\ \psi_3(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_2) & \psi_3(\vec{r}_3) \end{vmatrix} \qquad \boxed{\text{Slater-determinant}}$$

Med n elektroner, $n!$ konfigurasjoner --
for U^{238}, $n=92$:

$$92! \sim 10^{142} \text{ ledd}$$

Altså, metoden har ikke ubegrenset praktikalitet ....