Sistema de Partículas Idênticas na Mecânica Quântica

■ **As consequências da indistinguibilidade de partículas em cálculos de previsões físicas.**

- Na Mecânica Quântica, todas as previsões físicas são feitas em termos das amplitudes de probabilidade (produto escalar entre dois "vetores" ou elemento de matriz de um operador).
- Simetrização e anti-simetrização devem trazer efeitos especiais de interferência.
- Interferência entre processos diretos e de troca.

Considere um sistema de duas partículas (uma em $|\varphi\rangle$ e outra em $|\chi\rangle$).

Já vimos que a forma correta de expressar o estado do sistema é

$$|\varphi, \chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \epsilon P_{21})|1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle$$

$$\epsilon \to \begin{cases} +1 \to \text{bósons} \\ -1 \to \text{férmions} \end{cases}$$

- Suponha que queiramos medir B $\underbrace{(B(1) \text{ e } B(2))}$

$$\to \begin{cases} \text{por simplicidade espectro discreto} \\ \text{e não-degenerado } B|u_i\rangle = b_i|u_i\rangle \end{cases}$$

- Pergunta: Qual a probabilidade de encontrar uma partícula com b_n e a outra com $b_{n'}$?

Sistema de Partículas Idênticas na Mecânica Quântica

- Suponha (para começar) que $b_n \neq b_{n'}$ com $\begin{cases} B|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle \\ B|u_{n'}\rangle = b_{n'}|u_{n'}\rangle \end{cases}$

Como seria o autoket associado à medida? Que tal

$$|u_n; u_{n'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \epsilon P_{21})|1\colon u_n; 2\colon u_{n'}\rangle?$$

Qual seria a amplitude de probabilidade da medida? Que tal

$$\langle u_n; u_{n'}|\varphi; \chi\rangle = \frac{1}{2}\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'}|(1 + \epsilon P_{21})^\dagger(1 + \epsilon P_{21})|1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle?$$

mas $\frac{1}{2}(1 + \epsilon P_{21})^\dagger(1 + \epsilon P_{21}) = \frac{1}{2}(1 + \epsilon P_{21})^2 = \frac{1}{2}(1 + 2\epsilon P_{21} + \epsilon^2 P_{21}^2)$

ou seja, $\frac{1}{2}(1 + \epsilon P_{21})^\dagger(1 + \epsilon P_{21}) = \frac{1}{2}(1 + 2\epsilon P_{21} + 1) = 1 + \epsilon P_{21}.$

Assim, a amplitude de probabilidade fica:

$$\begin{aligned} \langle u_n; u_{n'}|\varphi; \chi\rangle &= \langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'}|(1 + \epsilon P_{21})|1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle \\ &= \langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'}|1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle + \epsilon\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'}|P_{21}|1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle \\ &= \langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'}|1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle + \epsilon\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'}|1\colon \chi; 2\colon \varphi\rangle \\ &= \langle u_n|\varphi\rangle\langle u_{n'}|\chi\rangle + \epsilon\langle u_n|\chi\rangle\langle u_{n'}|\varphi\rangle \end{aligned}$$

direto

$$\begin{tikzcd} \langle u_n| \arrow[r, leftrightarrow] & |\varphi\rangle \\ \langle u_{n'}| \arrow[r, leftrightarrow] & |\chi\rangle \end{tikzcd}$$

troca

$$\begin{tikzcd} \langle u_n| \arrow[dr, leftrightarrow] & |\varphi\rangle \\ \langle u_{n'}| \arrow[ur, leftrightarrow] & |\chi\rangle \end{tikzcd}$$

Sistema de Partículas Idênticas na Mecânica Quântica

- Assim podemos escrever

$$\mathcal{P}(b_n, b_{n'}) = \Big| \underbrace{\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle}_{\substack{\Downarrow \\ \text{direto}}} + \underbrace{\epsilon\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \chi; 2\colon \varphi\rangle}_{\substack{\Downarrow \\ \text{troca}}} \Big|^2 =$$

$$= |\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle|^2 + |\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \chi; 2\colon \varphi\rangle|^2 +$$
$$+ 2\mathrm{Re}\{\epsilon^* \langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \varphi; 2\colon \chi\rangle \langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \chi; 2\colon \varphi\rangle^*\}$$

- E se as partículas fossem distintas, sabendo que a número 1 está em $|\varphi\rangle$ e a número 2 está em $|\chi\rangle$, isto é, $|\psi\rangle = |1\colon \varphi; 2 \colon\chi\rangle$?
  Suponha que se saiba o resultado da medida, b_n e $b_{n'}$, mas sem identificar qual das estava em $|u_n\rangle$ e $|u_{n'}\rangle$. Os dois auto-estados possíveis são $\begin{cases} |1\colon u_n; 2\colon u_{n'}\rangle \\ |1\colon u_{n'}; 2\colon u_n\rangle \end{cases}$

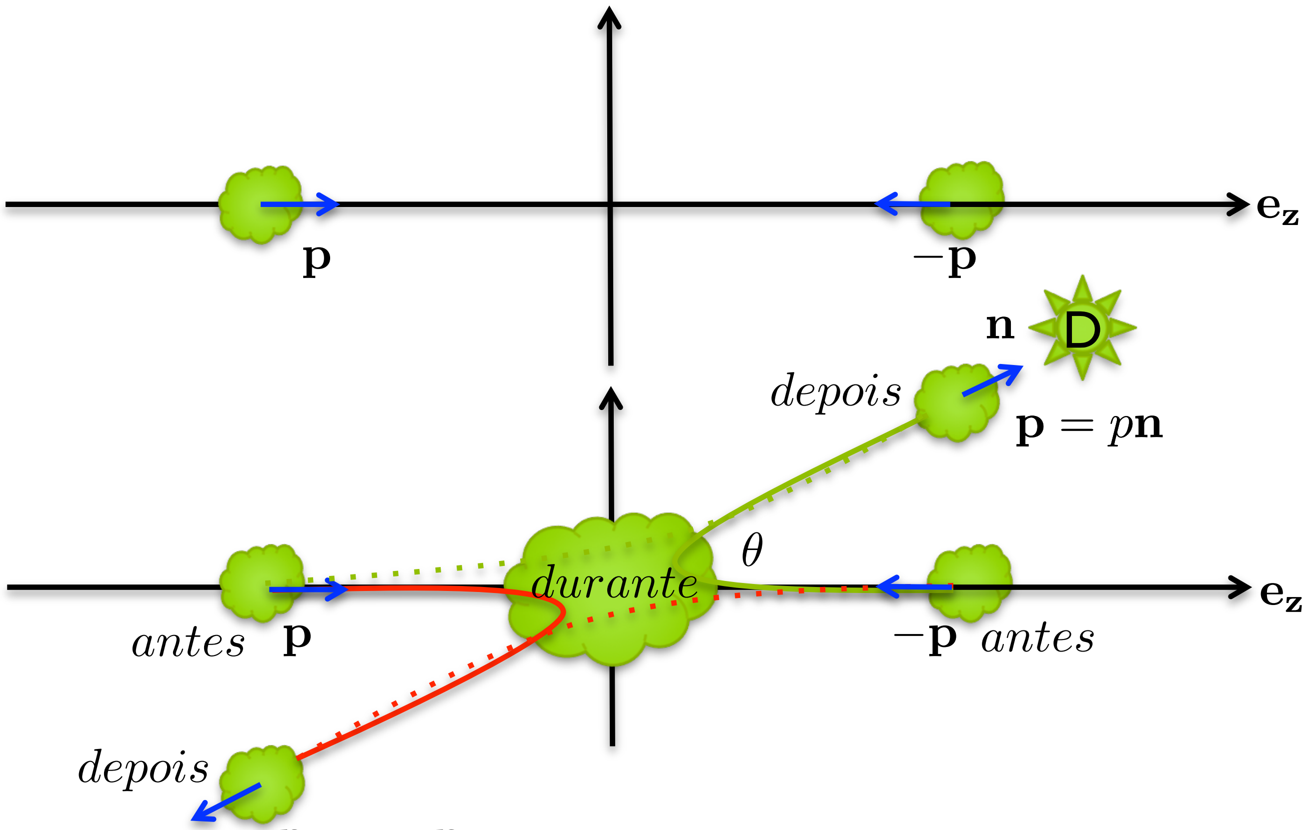
  Nestas condições, a probabilidade de se obter esses resultados é a soma das probabilidades, isto é:

$$\mathcal{P}(b_n, b_{n'}) = |\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | \psi\rangle|^2 + |\langle 1\colon u_{n'}; 2\colon u_n | \psi\rangle|^2 =$$
$$= |\langle 1\colon u_n; 2\colon u_{n'} | 1\colon \varphi; 2 \colon\chi\rangle|^2 + |\langle 1\colon u_{n'}; 2\colon u_n | 1\colon \varphi; 2 \colon\chi\rangle|^2 =$$
$$= |\langle u_n|\varphi\rangle|^2 |\langle u_{n'}|\chi\rangle|^2 + |\langle u_{n'}|\varphi\rangle|^2 |\langle u_n|\chi\rangle|^2$$

  Onde nota-se que não tem o termo de interferência, fenômeno quântico associado às partículas idênticas.

Colisão elástica de duas Partículas Idênticas

- Com intuito de entender melhor o termo de troca, vamos examinar a colisão elástica entre duas partículas idênticas, no referencial do centro de massa.
- Aqui é inevitável olhar a evolução temporal a partir do estado inicial $|\psi_i\rangle$ até $|\psi(t)\rangle$ no momento da medida.



- Onde o *antes* define o estado inicial e o *depois* o estado final. Se a colisão inicial se passa no eixo z, temos: $|\psi_i\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon P_{21})|1\!: p\mathbf{e}_z; 2\!: -p\mathbf{e}_z\rangle$

Colisão elástica de duas Partículas Idênticas

- A evolução temporal é governada pela equação de Schrödinger. De fato, como vimos em uma das aulas extras, tal evolução pode ser pode ser definida por um operador linear da forma:

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi_i\rangle$$

Se t_1 é o instante imediatamente antes da medida (após a colisão)

$$|\psi(t_1)\rangle = U(t_1,t_0)|\psi_i\rangle$$

Como H é simétrico (partículas idênticas) e U depende exclusivamente de H, temos, naturalmente, que $[U(t_1,t_0),P_{21}]=0$.

- ○ Qual é a amplitude de probabilidade de um resultado na qual as duas partículas são detectadas em direções opostas do eixo On?

Sabemos que o estado físico relacionado à medida é

$$|\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon P_{21})|1{:}p\mathbf{n};2{:}-p\mathbf{n}\rangle$$

- Quanto vale a amplitude de probabilidade? Que tal?

$$\langle\psi_f|\psi(t_1)\rangle = \langle\psi_f|U(t_1,t_0)|\psi_i\rangle$$

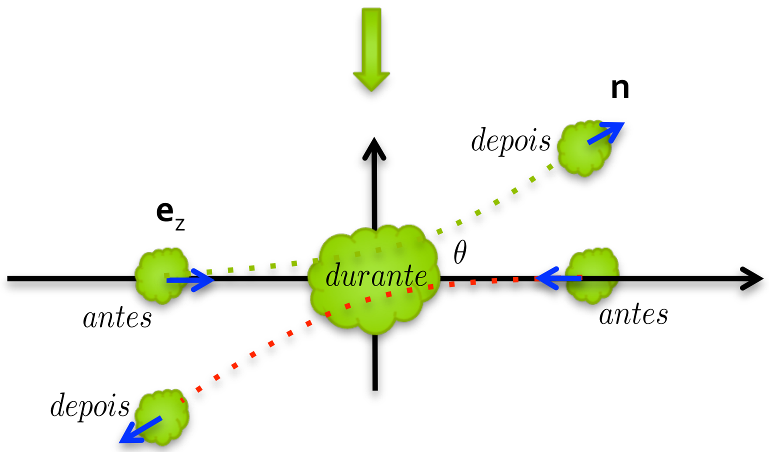
Ou ainda $\langle\psi_f|\psi(t_1)\rangle = \dfrac{1}{2}\langle 1{:}p\mathbf{n};2{:}-p\mathbf{n}|(1+\epsilon P_{21})^\dagger U(t_1,t_0)(1+\epsilon P_{21})|1{:}p\mathbf{e}_z;2{:}-p\mathbf{e}_z\rangle$.

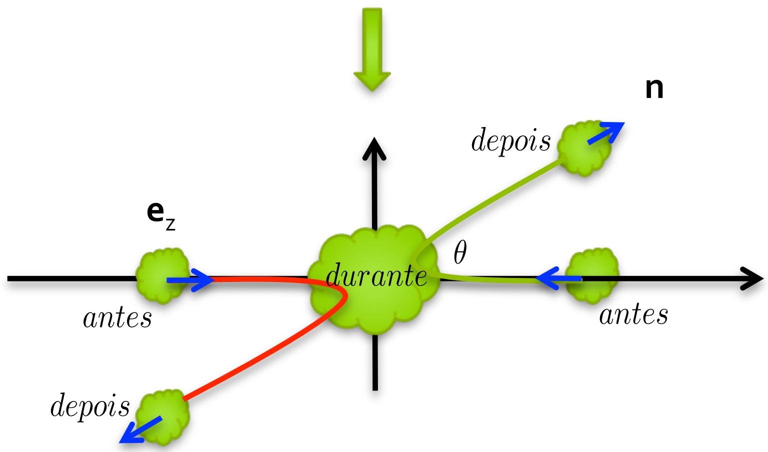
Lembrando que $[U(t_1,t_0),P_{21}]=0$ e $(1+\epsilon P_{21})^\dagger(1+\epsilon P_{21}) = 2(1+\epsilon P_{21})$, podemos escrever amplitude de probabilidade na forma:

Colisão elástica de duas Partículas Idênticas

$$\langle\psi_f|\psi(t)\rangle = \langle 1\colon p\hat{n}; 2\colon -p\hat{n}|(1+\epsilon P_{21})^\dagger U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle =$$

$$= \underbrace{\langle 1\colon p\hat{n}; 2\colon -p\hat{n}|U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle}_{\text{termo direto}} + \epsilon\underbrace{\langle 1\colon -p\hat{n}; 2\colon p\hat{n}|U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle}_{\text{termo de troca}}$$





- Note que poderíamos entender que ambas as amplitudes da amplitude total começam no mesmo estado $|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle$, mas terminam em estados diferentes, devido à possibilidade da troca entre partículas durante a colisão.
- Para férmions, note que a amplitude total apenas troca de sinal quando trocamos $\mathbf{n}$ por $-\mathbf{n}$. Isto é:
$\langle 1\colon -p\hat{n}; 2\colon p\hat{n}|U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle + \epsilon\langle 1\colon p\hat{n}; 2\colon -p\hat{n}|U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle =$
$\epsilon(\langle 1\colon p\hat{n}; 2\colon -p\hat{n}|U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle + \epsilon\langle 1\colon -p\hat{n}; 2\colon p\hat{n}|U(t_1,t_0)|1\colon p\mathbf{e}_z; 2\colon -p\mathbf{e}_z\rangle)$
ou seja, diferem apenas por uma fase global (sinal) e o módulo quadrado continua o mesmo.

Ainda sobre o postulado de simetrização

- *Situações nas quais o postulado de simetrização pode ser ignorado.*

  Se a simetrização fosse sempre indispensável, como poderíamos ter estudado (com sucesso) sistemas como o átomo de hidrogênio (uma vez que existem muitos por aí, todos idênticos), sem simetrizar o conjunto de todos os átomos? Ilustraremos isso por meio de dois exemplos.

★ **Partículas idênticas situadas em duas regiões distintas do espaço**

Considere duas partículas idênticas $\begin{cases} \text{uma em } |\varphi\rangle \text{ na região } D \\ \text{outra em } |\chi\rangle \text{ na região } \Delta \end{cases}$ $\Rightarrow$ Para isso,

pedimos que $\begin{cases} \varphi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\varphi\rangle = 0 \text{ se } \mathbf{r} \notin D \text{ (ou se } \mathbf{r} \in \Delta) \\ \chi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\chi\rangle = 0 \text{ se } \mathbf{r} \notin \Delta \text{ (ou se } \mathbf{r} \in D) \end{cases}$ Ou seja, uma não tem chance de estar no local da outra. Pedimos desta forma que $D \cap \Delta = \{\}$

- Quando isso acontece, cada uma das partículas pode ser seguida. Podemos, inclusive, medir uma observável relacionada à apenas uma das partículas. Para isso precisamos de um aparelho que atue somente em D (ou somente em Δ). Vamos fazer isso simultaneamente com dois aparelhos, um em D e outro em Δ.
- Como usar os resultados do slide 2 para calcular probabilidades de medidas nestas circunstâncias? Suponha $|u\rangle$ em D, e $|v\rangle$ em Δ, estados individuais associados com as medidas.

Ainda sobre o postulado de simetrização

- A amplitude de probabilidade calculada no slide 2, usando postulado de simetrização é:

$$\langle u; v|\varphi;\chi\rangle = \langle u|\varphi\rangle\langle v|\chi\rangle + \epsilon\langle u|\chi\rangle\langle v|\varphi\rangle$$

Como $\begin{cases}\langle \mathbf{r}|u\rangle = u(\mathbf{r}) \text{ está em } D \rightarrow \langle \mathbf{r}|u\rangle = 0 \text{ se } \mathbf{r}\in\Delta \\ \langle \mathbf{r}|v\rangle = v(\mathbf{r}) \text{ está em } \Delta \rightarrow \langle \mathbf{r}|v\rangle = 0 \text{ se } \mathbf{r}\in D\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\langle u|\chi\rangle = 0, \\ \langle v|\varphi\rangle = 0,\end{cases}$

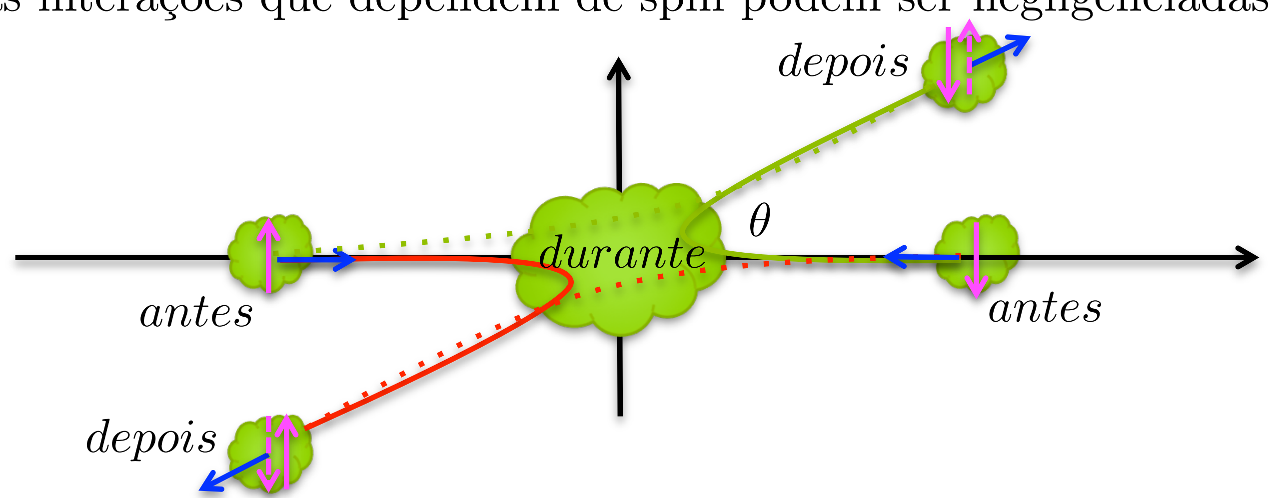
isso fornece uma amplitude igual à $\langle u; v|\varphi;\chi\rangle = \langle u|\varphi\rangle\langle v|\chi\rangle$.

- Nessas condições, tudo se passa como se as partículas fossem diferentes,

isto é $\begin{cases}\text{estado inicial } |1{:}\varphi; 2{:}\chi\rangle \\ \text{estado da medida } |1{:}u; 2{:}v\rangle\end{cases} \Rightarrow$ amplitude de probabilidade $\langle u|\varphi\rangle\langle v|\chi\rangle$.

★ **Partículas que podem ser identificadas pela direção de seus spins.**

Considere uma colisão elástica entre duas partículas de spin $1/2$, considerando que as interações que dependem de spin podem ser negligenciadas.



Ainda sobre o postulado de simetrização

- Suponha que a medida final é para partículas que chegam com $p\hat{n}$ e spin $\uparrow$. (*Se o spin não estiver resolvido, some com a probabilidade de $p\hat{n}$ e spin $\downarrow$*).
- Do slide 6, temos

$$\langle\psi_f|\psi(t)\rangle = \langle 1{:}p\hat{n}\uparrow; 2{:}-p\hat{n}\downarrow|(1+\epsilon P_{21})^\dagger U(t_1,t_0)|1{:}p\mathbf{e}_z\uparrow; 2{:}-p\mathbf{e}_z\downarrow\rangle =$$

$$= \begin{cases} \underbrace{\langle 1{:}p\hat{n}\uparrow; 2{:}-p\hat{n}\downarrow|U(t_1,t_0)|1{:}p\mathbf{e}_z\uparrow; 2{:}-p\mathbf{e}_z\downarrow\rangle}_{\text{o termo direto contribue}} \\ + \\ \underbrace{\epsilon\langle 1{:}-p\hat{n}\downarrow; 2{:}p\hat{n}\uparrow|U(t_1,t_0)|1{:}p\mathbf{e}_z\uparrow; 2{:}-p\mathbf{e}_z\downarrow\rangle}_{\text{o termo de troca é zero}} \end{cases}$$

- Note que se $U(t_1,t_0)$ dependesse de spin, isso poderia não ser verdade.
- Tudo se passou como se as partículas fossem distintas (as partículas ficaram caracterizadas pelos suas projeções de spin ao longo do eixo z).

★ **Como a indistinguibilidade afeta as probabilidades de encontrar partículas?**

- Probabilidade de encontrar uma partícula em d^3r quando temos uma partícula só. Vimos que

$$\begin{cases} \langle\varphi|\varphi\rangle = 1, \text{com ajuda de } \mathbb{1} = \int d^3r|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| \\ \int d^3r\langle\varphi|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\varphi\rangle = \int d^3r|\varphi(\mathbf{r})|^2 = 1 \\ \text{onde } |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r}) \equiv \begin{cases} \text{densidade de} \\ \text{probabilidade} \end{cases} \end{cases}$$

Ainda sobre o postulado de simetrização

- Probabilidade de encontrar partículas no caso de duas partículas distintas sem spin.

Começamos novamente por $\begin{cases} \langle 1{:}\varphi;\, 2{:}\chi | 1{:}\varphi;\, 2{:}\chi\rangle = 1, \\ \quad \text{com ajuda de} \\ \mathbb{1} = \int\int d^3r d^3r |1{:}\mathbf{r};\, 2{:}\mathbf{r}'\rangle\langle 1{:}\mathbf{r};\, 2{:}\mathbf{r}'| \end{cases}$ $\Rightarrow$ para obter

$$\int\int d^3r d^3r' \langle\varphi|\mathbf{r}\rangle\langle\chi|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}|\varphi\rangle\langle\mathbf{r}'|\chi\rangle = \int\int d^3r d^3r' |\varphi(\mathbf{r})|^2|\chi(\mathbf{r}')|^2 = 1$$

o que permite definir $\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})|^2|\chi(\mathbf{r}')|^2 \begin{cases} \text{densidade de probabilidade de} \\ \text{encontrar uma em } \mathbf{r} \text{ e outra em } \mathbf{r}' \end{cases}$

- Probabilidade de encontrar partículas no caso de duas partículas idênticas sem spin.

Segundo o postulado de simetrização, o estado do sistema seria

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \epsilon P_{21})|1{:}\varphi;\, 2{:}\chi\rangle$$

e o operador unidade, na representação das coordenadas, seria:

$$\mathbb{1} = \int\int d^3r d^3r |\mathbf{r},\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r},\mathbf{r}'| \text{ onde } |\mathbf{r},\mathbf{r}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \epsilon P_{21})|1{:}\mathbf{r};\, 2{:}\mathbf{r}'\rangle$$

Inserção do operador unidade, com as definições acima, em $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ nos leva à

Ainda sobre o postulado de simetrização

$$\int\int d^3r d^3r' \langle 1{:}\varphi; 2{:}\chi| \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon P_{21}^\dagger)\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon P_{21})|1{:}\mathbf{r}; 2{:}\mathbf{r}'\rangle \times$$

$$\langle 1{:}\mathbf{r}; 2{:}\mathbf{r}'| \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon P_{21}^\dagger)\frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon P_{21})|1{:}\varphi; 2{:}\chi\rangle = 1$$

Lembrando que $\frac{1}{2}(1+\epsilon P_{21})\frac{1}{2}(1+\epsilon P_{21}) = \frac{1}{2}(1+\epsilon P_{21})$, temos

$$\int\int d^3r d^3r' \langle 1{:}\varphi; 2{:}\chi|(1+\epsilon P_{21})|1{:}\mathbf{r}; 2{:}\mathbf{r}'\rangle\langle 1{:}\mathbf{r}; 2{:}\mathbf{r}'|(1+\epsilon P_{21})|1{:}\varphi; 2{:}\chi\rangle = 1$$

O que permite escrever

$$\int\int d^3r d^3r' \big(\langle\varphi|\mathbf{r}\rangle\langle\chi|\mathbf{r}'\rangle + \epsilon\langle\varphi|\mathbf{r}'\rangle\langle\chi|\mathbf{r}\rangle\big)\big(\langle\mathbf{r}|\varphi\rangle\langle\mathbf{r}'|\chi\rangle + \epsilon\langle\mathbf{r}'|\varphi\rangle\langle\mathbf{r}|\chi\rangle\big) =$$

$$= \int\int d^3r d^3r' \big(\varphi^*(\mathbf{r})\chi^*(\mathbf{r}') + \epsilon\varphi^*(\mathbf{r}')\chi^*(\mathbf{r})\big)\big(\varphi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}') + \epsilon\varphi(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r})\big) = 1$$

Ou seja, agora

$$\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})|^2|\chi(\mathbf{r}')|^2 + |\varphi(\mathbf{r}')|^2|\chi(\mathbf{r})|^2 + \epsilon\varphi^*(\mathbf{r})\chi^*(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}) +$$
$$+ \epsilon\varphi^*(\mathbf{r}')\chi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}')$$

- Se quisermos que apenas uma delas esteja em $\mathbf{r}$ e a outra possa estar em qualquer lugar, teríamos $\rho(\mathbf{r}) = \int d^3r' \rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})|^2 + |\chi(\mathbf{r})|^2$ onde usamos que $\int d^3r' \varphi^*(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}') = 0$ e $\int d^3r' |\varphi(\mathbf{r}')|^2 = \int d^3r' |\chi(\mathbf{r}')|^2 = 1.$

Termo de troca (K) no cálculo da energia

- Considere a Hamiltoniana:

$$H(1,2) = \underbrace{\frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m_e}}_{\text{energia cinética}} \underbrace{-\frac{2e^2}{R_1} - \frac{2e^2}{R_2}}_{\text{atração nuclear}} \underbrace{+\frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}}_{\text{repulsão eletrônica}}$$

Obtenha os valores médios de energia para os seguintes estados:

1) $|\psi\rangle = |1{:}\,\varphi; 2{:}\,\chi\rangle$

2) $|\psi\rangle = |1{:}\,\varphi; 2{:}\,\varphi\rangle$

3) $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + P_{21})|1{:}\,\varphi; 2{:}\,\chi\rangle$

4) $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{21})|1{:}\,\varphi; 2{:}\,\chi\rangle$

- Expresse suas respostas em função das integrais

$$I_{EC}(\phi_1, \phi_2) = \int d^3\phi_1^*(\mathbf{r})[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2]\phi_2(\mathbf{r});$$

$$I_{EN}(\phi_1, \phi_2) = \int dr^3\phi_1^*(\mathbf{r})[-\frac{2e^2}{r}]\phi_2(\mathbf{r})$$

$$J(\phi_1, \phi_2) = \int\int dr_1^3 dr_2^3 \phi_1^*(\mathbf{r_1})\phi_2^*(\mathbf{r_2})[\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}]\phi_1(\mathbf{r_1})\phi_2(\mathbf{r_2})$$

$$K(\phi_1, \phi_2) = \int\int dr_1^3 dr_2^3 \phi_1^*(\mathbf{r_1})\phi_2^*(\mathbf{r_2})[\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}]\phi_2(\mathbf{r_1})\phi_1(\mathbf{r_2})$$