К ОПИСАНИЮ СИСТЕМЫ ФЕРМИОНОВ

Рассматриваемая квантовомеханическая система: N электронов, медленно движущихся во внешнем электростатическом поле. Магнитными взаимодействиями ввиду их малости пренебрегаем. Гамильтониан многоэлектронной системы можно представить в виде суммы гамильтониана системы, в которой электроны не взаимодействовали бы друг с другом, и потенциальной энергии электростатического взаимодействия электронов друг с другом

$$H = H_o + H_I$$

$$H_0 = \sum_{i=1,N} h(\xi_i) = \sum_{i=1,N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^{\,2} + v(\xi_i) \right]$$

$$H_I = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1,N \\ i \neq j}} u(\xi_i, \xi_j) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1,N \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\xi_i - \xi_j|}$$

Если бы кулоновского взаимодействия не было, то решение уравнения Шрёдингера

$$H_0 |\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$$

можно было бы записать в виде

$$|\Phi\rangle = \varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)...\varphi_N(\xi_N)$$

Поиграем с двумя последними выражениями

$$\sum_i h(\xi_i)\varphi_1(\xi_1)...\varphi_i(\xi_i)...\varphi_N(\xi_N) = E\varphi_1(\xi_1)...\varphi_i(\xi_i)...\varphi_N(\xi_N)$$

$$E = \frac{\sum_i \varphi_1(\xi_1)...h(\xi_i)\varphi_i(\xi_i)...\varphi_N(\xi_N)}{\varphi_1(\xi_1)...\varphi_i(\xi_i)...\varphi_N(\xi_N)} = \sum_i \frac{h(\xi_i)\varphi_i(\xi_i)}{\varphi_i(\xi_i)} = \sum_i \varepsilon_i$$

Мораль: полную энергию системы невзаимодействующих друг с другом электронов можно представить в форме

$$E = \sum_i \varepsilon_i$$

Здесь введено обозначение

$$\varepsilon_i \equiv \frac{h(\xi_i)\varphi_i(\xi_i)}{\varphi_i(\xi_i)}$$

которое полезно переписать в форме уравнения на собственные значения

$$h(\xi_i)\varphi_i(\xi_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\xi_i)$$

Волновая функция любой системы квантовых частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной по отношению к перестановкам координат

частиц. Частицы, волновые функции которых симметричны, называются бозонами; частицы, волновые функции которых антисимметричны, – фермионами.

*НАПОМИНАНИЕ: **ПРИНЦИП НЕРАЗЛИЧИМОСТИ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ***

При квантовомеханическом описании одинаковые по своим физическим свойствам частицы полностью теряют свою индивидуальность. Рассмотрим систему из двух частиц. Состояния такой системы, получающиеся в результате перестановки обеих частиц, должны быть физически полностью эквивалентны, что равносильно требованию

$$\varphi(\xi_1,\xi_2)=\exp(i\alpha)\varphi(\xi_2,\xi_1)$$

Здесь $\xi_1,\ \xi_2$ – совокупность трёх координат и проекций спина каждой из частиц на выделенное направление. Переставив частицы ещё раз, вернёмся в исходное состояние

$$\varphi(\xi_1,\xi_2)=\exp(2i\alpha)\varphi(\xi_1,\xi_2)\Rightarrow\exp(i\alpha)=\pm1\Rightarrow\boxed{\varphi(\xi_1,\xi_2)=\pm\varphi(\xi_2,\xi_1)}$$

*Приходим к важному выводу: функция, описывающая состояние системы из двух частиц, должна быть либо симметричной, либо антисимметричной. Волновые функции всех состояний одной и той же системы должны иметь **одинаковую** симметрию. Допустим, что это было бы не так. Тогда суперпозиция состояний различной симметрии (также являющаяся состоянием) была бы ни симметрична, ни антисимметрична, что противоречит нашему важному выводу. Этот результат непосредственно обобщается на системы, состоящие из произвольного числа одинаковых частиц. Действительно, в силу одинаковости частиц ясно, что если какая-либо их пара обладает свойством описываться волновыми функциями с определённой симметрией, то и всякая другая пара таких частиц будет обладать тем же свойством. Это означает, что волновая функция всей системы либо симметрична, либо антисиммерична.*

В общем случае произвольного числа бозонов N волновая функция симметрична

$$\varphi_{N_1N_2\ldots}=\sqrt{\frac{N_1!N_2!\ldots}{N!}}\sum\varphi_{p_1}(\xi_1)\varphi_{p_2}(\xi_2)\ldots\varphi_{p_N}(\xi_N)$$

*Здесь сумма берётся по всем перестановкам различных из индексов $p_1,\ p_2,\ \ldots,p_N$ (номера состояний, в которых находятся отдельные частицы), а числа N_i указывают, сколько из всех этих индексов имеют одинаковые значения i (при этом $\sum N_i=N$) и называются **числами заполнения**.*

Волновая функция системы фермионов антисимметрична (перестановке двух частиц соответствует перестановка двух столбцов)

$$\Phi_{N_1N_2\ldots}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_{p_1}(\xi_1) & \varphi_{p_1}(\xi_2) & \ldots & \varphi_{p_1}(\xi_N)\\ \varphi_{p_2}(\xi_1) & \varphi_{p_2}(\xi_2) & \ldots & \varphi_{p_2}(\xi_N)\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ \varphi_{p_N}(\xi_1) & \varphi_{p_N}(\xi_2) & \ldots & \varphi_{p_N}(\xi_N)\end{vmatrix}$$

Отсюда видим, что если два состояния одинаковы ($p_i=p_j$), то две строки определителя Фока-Слэтера совпадут, и он обнулится. Этот факт указывает на то, что в системе одинаковых фермионов не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии две (или более) одинаковые частицы.

Обратите внимание, что если частицам позволено взаимодействовать друг с другом или внешними возмущающими полями, то волновые функции системы с взаимодействием представляют собой линейные комбинации волновых функций системы без взаимодействия

$$X=\sum_{N_1N_2\ldots}\alpha_{N_1N_2\ldots}\Phi_{N_1N_2\ldots}$$

Теперь можно вернуться к нашей многоэлектронной системе. Электроны являются фермионами. Поэтому в качестве решения уравнения

$$H_0\Phi = E\Phi$$

Нужно взять не произведение функций $\varphi_i(\xi_i)$***, а антисимметризованную сумму таких произведений, в которых электронные координаты переставлены всеми возможными способами***

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P (-1)^p P\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)...\varphi_N(\xi_N)$$

Здесь P ***– оператор некоторой перестановки координат N электронов,*** p ***– число отдельных парных транспозиций в перестановке*** P***, а суммирование ведётся по всем N! Различным перестановкам. Выписанная выше формула – просто компактный способ записи следующего детерминанта***

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & ... & \varphi_1(\xi_N) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & ... & \varphi_2(\xi_N) \\ ... & ... & ... & ... \\ \varphi_N(\xi_1) & \varphi_N(\xi_2) & ... & \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix}$$

Множитель $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ***введён для того, чтобы сделать функцию*** Φ ***нормированной на 1, при этом предполагается, что одноэлектронные функции*** $\varphi_i(\xi)$ ***нормированы на 1.***

Теперь, если учесть, что в гамильтониане реальной системы есть оператор взаимодействия электронов друг с дружкой, то произвести разделение переменных уже не получится. В итоге, волновую функцию такой системы уже нельзя представить в виде одного единственного детерминанта, составленного из одноэлектронных функций. Тем не менее, однодетерминантные функции – решения уравнения Шрёдингера с невозмущённым гамильтонианом – представляется возможным использовать в качестве базисных функций при построении теории возмущений по взаимодействию H_I***. Замечание на будущее: второй порядок данной теории возмущений для энергии основного состояния оказывается бессмысленным, поскольку интеграл, через который выражается поправка второго порядка к энергии, расходится.***

Поиграем с

ОДНОДЕТЕРМИНАНТНЫМИ ВОЛНОВЫМИ ФУНКЦИЯМИ.

Построим из одноэлектронных функций $\varphi_i(\xi)$ ***так называемые N-электронные однодетерминантные функции***

$$\Phi_a(\xi_1,\xi_2,...,\xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P (-1)^p P\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)$$

Здесь $a_1, a_2...$ ***– не равные друг другу положительные целые числа, т.е. номера N некоторых различных одноэлектронных функций, отбираемых из совокупности одноэлектронных функций*** $\varphi_i(\xi)$***. Аналогично***

$$\Phi_b(\xi_1,\xi_2,...,\xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P (-1)^p P\varphi_{b_1}(\xi_1)\varphi_{b_2}(\xi_2)...\varphi_{b_N}(\xi_N)$$

Давайте убедимся, что если O – симметричный оператор (электронные координаты входят симметричным образом, т.е. $PO = O$***), то***

$$\boxed{\int \Phi_b^* O \Phi_a d\xi_1...d\xi_N = \sqrt{N!}\int \Phi_b^* O \varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1...d\xi_N}$$

Итак,

$$\int \Phi_b^* O \Phi_a d\xi_1 ... d\xi_N =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \Phi_b^* O \sum_P (-1)^p P \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) \, d\xi_1 ... d\xi_N =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p P \int \left(P^{-1} \Phi_b^*\right) O \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) \, d\xi_1 ... d\xi_N =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P \int \Phi_b^* O \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) \, d\xi_1 ... d\xi_N =$$
$$= \sqrt{N!} \int \Phi_b^* O \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) \, d\xi_1 ... d\xi_N$$

Прокомментирую: первое равенство – мы просто расписали, что есть Φ_a; ***второе равенство – вынесли суммирование по P и оператор P за знак интеграла, а чтобы уничтожить действие P на*** Φ_b^* ***мы поставили P^{-1}, действие P на O компенсировать не надо, т.к. оператор симметричен; третье равенство – числа парных транспозиций в перестановках P и P^{-1} одинаковы и равны p, т.к. оба оператора осуществляют одни и те же парные транспозиции, но в обратном порядке, поэтому*** $P^{-1}\Phi_b^* = (-1)^p \Phi_b^*$***. (перестановка P^{-1} производит p отдельных перестановок столбцов рассматриваемого детерминанта, отсюда*** $(-1)^p$***); последнее равенство – учтено, что значение определённого интеграла не зависит от того, каким способом мы будем обозначать его переменные при интегрировании.***

Используйте полученный результат, чтобы показать, что рассматриваемые нами однодетерминантные волновые функции нормированы на 1:

$$\int \Phi_a^* \Phi_a d\xi_1 ... d\xi_N = 1$$

Покажите теперь, что различные (т.е. наборы целых чисел которых a_i ***и*** b_i ***отличаются, по крайней мере, одним целым числом*** $a_i = b_i \quad \forall i \neq j, \quad a_j \neq b_j$***) однодетерминантные функции ортогональны друг другу***

$$\int \Phi_b^* \Phi_a d\xi_1 ... d\xi_N = 0$$

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТОНИАНА

Введём следующие обозначения

$$H_{ba} \equiv \int \Phi_b^* H \Phi_a d\xi_1 ... d\xi_N \equiv \langle \Phi_b | H | \Phi_a \rangle$$

$$\int \Phi_b^* \Phi_a d\xi_1 ... d\xi_N \equiv \langle \Phi_b | \Phi_a \rangle$$

$$\int \varphi_i^*(\xi) h(\xi) \varphi_j(\xi) \equiv \langle i | h | j \rangle$$

$$\int\int \varphi_i^*(\xi_1) \varphi_j^*(\xi_2) u(\xi_1, \xi_2) \varphi_k(\xi_1) \varphi_l(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \equiv \langle ij | u | kl \rangle$$

Найдём матричные элементы оператора H_0

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \int \Phi_b^* H_0 \Phi_a d\xi_1 ... d\xi_N = \sqrt{N!} \int \Phi_b^* H_0 \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1 ... d\xi_N =$$

$$= \sqrt{N!} \sum_{i=1,N} \int \Phi_b^* h(\xi_i) \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1 ... d\xi_N$$

Рассмотрим следующие частные случаи:

1. ***Пусть*** $\Phi_a = \Phi_b$***, т.е.*** $a_j = b_j$ ***для всех*** j***. Тогда, учитывая, ортогональность*** $\int \varphi_i^*(\xi) \varphi_j(\xi) d\xi = \delta_{ij}$***, приходим к***

$$\int \Phi_b^* h(\xi_i) \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1 ... d\xi_N =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \left[\sum_P (-1)^p P \varphi_{a_1}^*(\xi_1) \varphi_{a_2}^*(\xi_2) ... \varphi_{a_N}^*(\xi_N) \right] h(\xi_i) \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1 ... d\xi_N =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \varphi_{a_i}^*(\xi_i) h(\xi_i) \varphi_{a_i}(\xi_i) d\xi_i$$

Итог

$$\boxed{\langle \Phi_a | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{i=1,N} \langle a_i | h(\xi_i) | a_i \rangle}$$

2. ***Пусть*** Φ_a ***и*** Φ_b ***различаются только одной одноэлектронной функцией: пусть*** $a_j = b_j$ ***при всех*** $j \neq k$***, но*** $a_j \neq b_k$***. Тогда***

$$\int \Phi_b^* h(\xi_i) \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_2}(\xi_2) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1 ... d\xi_N =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \left[\sum_P (-1)^p P \varphi_{b_1}^*(\xi_1) ... \varphi_{b_k}^*(\xi_k) ... \varphi_{b_N}^*(\xi_N) \right] h(\xi_i) \varphi_{a_1}(\xi_1) ... \varphi_{a_k}(\xi_k) ... \varphi_{a_N}(\xi_N) d\xi_1 ... d\xi_N =$$

$$= \begin{cases} 0, \quad \text{при} \quad i \neq k \\ \dfrac{1}{\sqrt{N!}} \int \varphi_{b_k}^*(\xi_k) h(\xi_k) \varphi_{a_k}(\xi_k) d\xi_k, \quad \text{при} \quad i = k \end{cases}$$

Итог

$$\boxed{\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{k=1,N} \langle b_k | h(\xi_k) | a_k \rangle}$$

3. ***Пусть*** Φ_a ***и*** Φ_b ***различаются двумя одноэлектронными функциями: скажем,*** $a_k \neq b_k$ ***и*** $a_l \neq b_l$ ***(кроме того,*** $a_k \neq b_l$ ***и*** $a_l \neq b_k$***), но при всех*** $j \neq k, l$ ***пусть*** $a_j = b_j$***. Тогда***

$$\int \Phi_b^* h(\xi_i)\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\int\left[\sum_P (-1)^p P\varphi_{a_1}^*(\xi_1)...\varphi_{b_k}^*(\xi_k)...\varphi_{b_l}^*(\xi_l)...\varphi_{a_N}^*(\xi_N)\right]h(\xi_i)\times$$
$$\times\varphi_{a_1}(\xi_1)...\varphi_{a_k}(\xi_k)...\varphi_{a_l}(\xi_l)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N = 0 \qquad \forall i$$

Итог

$$\boxed{\langle\Phi_b|H_0|\Phi_a\rangle = 0}$$

Ясно, что к тому же выводу мы придём, когда Φ_a ***и*** Φ_b ***различаются более чем двумя одноэлектронными функциями.***

Обобщая полученные в (1-3) результаты, приходим к заключению: оператор H_0 ***может иметь ненулевые матричные элементы только между двумя однодетерминантными функциями, которые либо одинаковы, либо различаются одной единственной одноэлектронной функцией.***

Найдём матричные элементы оператора H_I

$$\langle\Phi_b|H_I|\Phi_a\rangle = \int\Phi_b^* H_I\Phi_a d\xi_1...d\xi_N =$$
$$= \sqrt{N!}\int\Phi_b^* H_I\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$
$$= \frac{1}{2}\sqrt{N!}\sum_{\substack{i,j=1,N\\ i\neq j}}\int\Phi_b^* u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N$$

Рассмотрим следующие частные случаи:

1. ***Пусть*** $\Phi_a = \Phi_b$***, тогда***

$$\int\Phi_b^* u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$
$$= \int\sum_P(-1)^p P\left[\varphi_{a_1}^*(\xi_1)\varphi_{a_2}^*(\xi_2)...\varphi_{a_N}^*(\xi_N)\right]u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$
$$= \int\int\left[\varphi_{a_i}^*(\xi_i)\varphi_{a_j}^*(\xi_j) - \varphi_{a_j}^*(\xi_i)\varphi_{a_i}^*(\xi_j)\right]u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_i}(\xi_i)\varphi_{a_j}(\xi_j)d\xi_i d\xi_j =$$
$$= \langle a_i a_j|u(\xi_i,\xi_j)|a_i a_j\rangle - \langle a_j a_i|u(\xi_i,\xi_j)|a_i a_j\rangle$$

Первое слагаемое возникло из тождественной перестановки, второй – из перестановки P, которая меняет местами только целые числа a_i ***и*** a_j ***(все остальные оставляет на месте). Так как для перестановки, сводящейся к единственной транспозиции*** $p=1$***, мы имеем*** $(-1)^p = -1$.

Итог

$$\boxed{\langle\Phi_a|H_I|\Phi_a\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1,N}\left[\langle a_i a_j|u(\xi_i,\xi_j)|a_i a_j\rangle - \langle a_j a_i|u(\xi_i,\xi_j)|a_i a_j\rangle\right]}$$

При записи этого результата необходимость в ограничении $i\neq j$ ***отпадает, поскольку случай равенства даёт ноль.***

2. ***Пусть*** Φ_a ***и*** Φ_b ***различаются только одной одноэлектронной функцией, т.е.*** $a_g = b_g$ ***при всех*** $g\neq k$***, но*** $a_k\neq b_k$***. Тогда***

$$\int \Phi_b^* u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N!}}\int\sum_P(-1)^p P\left[\varphi_{b_1}(\xi_1)...\varphi_{b_k}(\xi_k)...\varphi_{b_N}(\xi_N)\right]u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_1}(\xi_1)...\varphi_{a_k}(\xi_k)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$

$$=\begin{cases} 0, \quad k\neq i,j \\ \frac{1}{\sqrt{N!}}\left[\left\langle b_k a_j\left|u(\xi_k,\xi_j)\right|a_k a_j\right\rangle-\left\langle a_j b_k\left|u(\xi_k,\xi_j)\right|a_k a_j\right\rangle\right], \quad i=k \\ \frac{1}{\sqrt{N!}}\left[\left\langle a_i b_k\left|u(\xi_i,\xi_k)\right|a_i a_k\right\rangle-\left\langle b_k a_i\left|u(\xi_i,\xi_k)\right|a_i a_k\right\rangle\right], \quad j=k \end{cases}$$

Далее

$$\left\langle\Phi_b\left|H_I\right|\Phi_a\right\rangle=\frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l}\sum\limits_{j=1,N}\left[\left\langle b_k a_j\left|u(\xi_k,\xi_j)\right|a_k a_j\right\rangle-\left\langle a_j b_k\left|u(\xi_k,\xi_j)\right|a_k a_j\right\rangle\right]+ \\ +\sum\limits_{i=1,N}\left[\left\langle a_i b_k\left|u(\xi_i,\xi_k)\right|a_i a_k\right\rangle-\left\langle b_k a_i\left|u(\xi_i,\xi_k)\right|a_i a_k\right\rangle\right]\end{array}\right\}$$

Учитывая, что

$$u(\xi_k,\xi_j)=u(\xi_j,\xi_k)$$

приходим к

$$\left\langle b_k a_j\left|u(\xi_k,\xi_j)\right|a_k a_j\right\rangle=\int\int\varphi_{b_k}^*(\xi_k)\varphi_{a_j}^*(\xi_j)u(\xi_k,\xi_j)\varphi_{a_k}(\xi_k)\varphi_{a_j}(\xi_j)d\xi_k d\xi_j =$$

$$=\int\int\varphi_{a_j}^*(\xi_j)\varphi_{b_k}^*(\xi_k)u(\xi_j,\xi_k)\varphi_{a_j}(\xi_j)\varphi_{a_k}(\xi_k)d\xi_k d\xi_j=\left\langle a_j b_k\left|u(\xi_j,\xi_k)\right|a_j a_k\right\rangle$$

откуда получаем, что $\sum\limits_{i=1,N}...=\sum\limits_{j=1,N}...$ ***и в итоге:***

$$\boxed{\left\langle\Phi_b\left|H_I\right|\Phi_a\right\rangle=\sum_{i=1,N}\left[\left\langle a_i b_k\left|u(\xi_i,\xi_k)\right|a_i a_k\right\rangle-\left\langle b_k a_i\left|u(\xi_i,\xi_k)\right|a_i a_k\right\rangle\right]}$$

При записи этого результата необходимость в ограничении $i\neq j$ ***отпадает, поскольку случай равенства даёт ноль.***

3. ***Пусть*** Φ_a ***и*** Φ_b ***различаются двумя одноэлектронными функциями, т.е.*** $a_g=b_g$ ***при всех*** $g\neq k,l$***, но*** $a_k\neq b_k$ ***и*** $a_l\neq b_l$ ***(также как*** $a_k\neq b_l$ ***и*** $a_l\neq b_k$***). Тогда***

$$\int \Phi_b^* u(\xi_i,\xi_j)\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_2}(\xi_2)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N!}}\int\sum_P(-1)^p P\left[\varphi_{a_1}^*(\xi_1)...\varphi_{b_k}^*(\xi_k)...\varphi_{b_l}^*(\xi_l)...\varphi_{a_N}^*(\xi_N)\right]u(\xi_i,\xi_j)\times$$

$$\times\varphi_{a_1}(\xi_1)...\varphi_{a_k}(\xi_k)...\varphi_{a_l}(\xi_l)...\varphi_{a_N}(\xi_N)d\xi_1...d\xi_N =$$

$$=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{N!}}\left[\left\langle b_k b_l\left|u\right|a_k a_l\right\rangle-\left\langle b_l b_k\left|u\right|a_k a_l\right\rangle\right] \quad \text{при} \quad i=k, \quad j=l \quad \text{или} \quad i=l, \quad j=k \\ 0, \quad \text{во всех прочих ситуациях}\end{cases}$$

Итог

$$\boxed{\left\langle\Phi_b\left|H_I\right|\Phi_a\right\rangle=\left\langle b_k b_l\left|u\right|a_k a_l\right\rangle-\left\langle b_l b_k\left|u\right|a_k a_l\right\rangle}$$

4. ***Пусть*** Φ_a ***и*** Φ_b ***различаются более чем двумя одноэлектронными функциями, тогда матричный элемент***

$$\boxed{\left\langle \Phi_b \middle| H_I \middle| \Phi_a \right\rangle = 0}$$

Каждое слагаемое в

$$\sum_{\substack{i,j=1,N \\ i\neq j}} \int \Phi_b^{\;*} u\left(\xi_i, \xi_j\right) \varphi_{a_1}\left(\xi_1\right) \varphi_{a_2}\left(\xi_2\right) \ldots \varphi_{a_N}\left(\xi_N\right) d\xi_1 \ldots d\xi_N$$

обязательно содержит множитель, обращающийся в нуль в силу условия ортогональности различных одноэлектронных функций.

Обобщая полученные в (1-4) результаты, приходим к заключению: оператор H_I ***может иметь ненулевые матричные элементы только между двумя однодетерминантными функциями, которые либо одинаковы, либо различаются одной или двумя одноэлектронными функциями.***

Следует заметить, что описание многоэлектронных систем таки может доставлять больше удовольствия, если уделить должное внимание методу «вторичного квантования» (название крайне неудачное, но об этом позже), который возник ещё в конце 20-х – начале 30-х годов одновременно с окончательной формулировкой квантовой механики в работах Поля Дирака, Юджина Вигнера, Паскуаля Йордана и Владимира Фока и получил дальнейшее развитие лишь в 40-х годах, главным образом, в работах Феликса Берёзина и Николая Боголюбова.

Возбуждения рассматриваются как кванты поля, поэтому метод вторичного квантования особенно удобен при исследовании систем с переменным числом частиц. Он также заметно облегчает рассмотрение систем, состоящих из большого числа одинаковых устойчивых частиц ввиду того, что требования симметрии векторов состояния очень просто выражаются с помощью перестановочных соотношений для операторов рождения и уничтожения, отнесённых к одному и тому же моменту времени.

С этой бухгалтерией мы познакомимся в следующей лекции.