ОПЕРАТОРЫ РОЖДЕНЬЯ И УНИЧТОЖЕНЬЯ

Однодетерминантную функцию Φ_a можно определить с точностью до знака, задав одноэлектронные функции φ_i, из которых она строится. Неопределённость со знаком можно устранить, зафиксировав порядок следования функций φ_i. Положим, например, что в любой однодетерминантной функции Φ_a одноэлектронные функции всегда располагаются в порядке

$$a_1 < a_2 < \ldots < a_N$$

(например, когда это имеет смысл, в порядке возрастания одноэлектронных энергий; если же некоторые энергетические уровни вырождены, то такой порядок теряет смысл). Разумеется, можно выбрать любой другой порядок следования одноэлектронных функций (не важно, какой), однако, следует договориться о нём раз и навсегда, чтоб однодетерминантная функция определялась однозначно. А коль так, ей можно приписать комбинированный индекс $a_1, a_2, \ldots, a_N$ одноэлектронных функций, из которых она построена

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

Замечание: в случае системы бозонов вопрос о выборе знака не возникает, ввиду того, что волновая функция симметрична, и её знак, выбранный единожды, сохраняется при всех перестановках частиц.

Определим операторы рожденья и уничтоженья, которые позволяют выразить одну однодетерминантную функцию через другую и, по сути, являются теми элементами, из которых строятся любые другие операторы, характеризующие многочастичную систему. Оператор уничтоженья a_{a_k} (использование одинаковых букв для операторов и индексов не должно привести к недоразумениям ввиду их различного иерархического статуса), по определению, это такой оператор, который удаляет одноэлектронное состояние φ_{a_k} из однодетерминантной функции Φ_a, содержащей это состояние. Иными словами, оператор a_{a_k} преобразует N-электронную однодетерминантную функцию, содержащую одноэлектронную функцию φ_{a_k}, в (N-1)-электронную однодетерминантную функцию, не содержащую φ_{a_k}. Обратите внимание, что оператор уничтожения, действуя на функцию N переменных $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{N-1}, \xi_N$, даёт не функцию N переменных, а функцию (N-1) переменной $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{N-1}$. Для полной гармонии надо бы ещё заменить нормировочный множитель так, чтобы новая функция была нормированной на 1 однодетерминантной функцией для (N-1) электронов. Знак получаемой (N-1)-электронной функции, как мы сейчас увидим, выбираем разным – в зависимости от того, какое положение одноэлектронная функция φ_{a_k} занимает среди функций $\varphi_{a_1}, \ldots, \varphi_{a_N}$, из которых построена N-электронная однодетерминантная функция Φ_a.

Оператор уничтожения определяем так

$$\boxed{\begin{aligned} & a_{a_k}\Phi_{a_1 a_2 \ldots a_N}\left(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N\right) = \pm\Phi_{a_1 a_2 \ldots a_{k-1} a_{k+1} \ldots a_N}\left(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{N-1}\right) = \\ & = \pm\frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \sum_P (-1)^p P\varphi_{a_1}\left(\xi_1\right)\ldots\varphi_{a_{k-1}}\left(\xi_{k-1}\right)\varphi_{a_{k+1}}\left(\xi_k\right)\ldots\varphi_{a_N}\left(\xi_{N-1}\right) \end{aligned}}$$

Знак «+» берётся, когда k – нечётное (т.е. если перед функцией φ_{a_k} стоит чётное число одноэлектронных функций в $\Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}$), а знак «-» берётся, если k – чётное. Ежели $\Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}$ не содержит одноэлектронной функции φ_l (т.е. если число l вообще не появляется среди чисел $a_1, a_2, \dots, a_N$), то, по определению, полагаем

$$\boxed{a_l \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N} = 0}$$

Аналогично определяем оператор рожденья $a^+_{a_k}$:

$$\boxed{\begin{aligned} &a^+_l \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \pm \Phi_{a_1 a_2 \dots a_j l a_{j+1} \dots a_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N+1}) = \\ &= \pm \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_P (-1)^p P \varphi_{a_1}(\xi_1) \varphi_{a_1}(\xi_1) \dots \varphi_{a_j}(\xi_j) \varphi_l(\xi_{j+1}) \varphi_{a_{j+1}}(\xi_{j+2}) \dots \varphi_{a_N}(\xi_{N+1}) \end{aligned}}$$

Здесь

$$a_1 < a_2 < \dots < a_j < l < a_{j+1} < \dots < a_N$$

Знак «+» берётся, если j – чётное и «-», если j – нечётное. Ежели однодетерминантная функция $\Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}$ содержит одноэлектронную функцию φ_l (т.е. если число l оказывается равным одному из чисел $a_1, a_2, \dots, a_N$, например: $l = a_k$), то, по определению, получается ноль:

$$\boxed{a^+_{a_k} \Phi_{a_1 a_2 \dots a_k \dots a_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = 0}$$

Это просто ещё одна формулировка принципа Паули. Последняя записанная формула сразу следует из предыдущей (однодетерминантная функция обязательно обращается в ноль, если какая-либо одноэлектронная функция появляется в ней дважды).

Учёт требования неизменности знака определителя при рождении или уничтожении одноэлектронной функции, стоящей на первом месте, приводит к знакам «+» и «-» в определениях операторов рожденья и уничтоженья – в зависимости от того, сколько раз приходится переставлять данную одноэлектронную функцию с другими при перенесении её на первое место, если её надо уничтожить, или наоборот, с первого – на её правильное место, если эту функцию следует родить.

А теперь «сюрприз»: поиграем с определениями.

$$a_{a_1} \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N} = \Phi_{a_2 a_3 \dots a_N} = \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \sum_P (-1)^p P \varphi_{a_2}(\xi_1) \varphi_{a_3}(\xi_2) \dots \varphi_{a_N}(\xi_{N-1})$$

$$a_{a_2}\Phi_{a_1a_2\ldots a_N} = -a_{a_2}\Phi_{a_2a_1\ldots a_N} = \Phi_{a_1a_3\ldots a_N} = -\frac{1}{\sqrt{(N-1)!}}\sum_P (-1)^p P\varphi_{a_1}(\xi_1)\varphi_{a_3}(\xi_2)\ldots\varphi_{a_N}(\xi_{N-1})$$

$$a^+{}_l\Phi_{a_1a_2\ldots a_N} = \Phi_{la_1a_2\ldots a_N} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}\sum_P (-1)^p P\varphi_l(\xi_1)\varphi_{a_1}(\xi_2)\ldots\varphi_{a_N}(\xi_{N+1}) =$$

$$= \begin{cases} -\Phi_{a_1la_2\ldots a_N} & \text{if} \quad a_1 < l < a_2 \\ \Phi_{a_1a_2la_3\ldots a_N} & \text{if} \quad a_2 < l < a_3 \end{cases}$$

Разбавим «конкретикой»:

$$a_2\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = -\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) \\ \varphi_3(\xi_1) & \varphi_3(\xi_2) \end{vmatrix}$$

$$a^+{}_2\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = 0$$

$$a_4\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = 0$$

$$a^+{}_4\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = -\Phi_{1234}(\xi_1,\xi_2,\xi_3,\xi_4) = -\frac{1}{\sqrt{4!}}\sum_P (-1)^p P\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)\varphi_3(\xi_3)\varphi_4(\xi_4)$$

$$a_2a_1\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = a_2\Phi_{23}(\xi_1,\xi_2) = \Phi_3(\xi_1) = \varphi_3(\xi_1)$$

$$a_1a_2\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = -a_1\Phi_{13}(\xi_1,\xi_2) = -\Phi_3(\xi_1) = -\varphi_3(\xi_1)$$

$$a^+{}_2a_2\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = -a^+{}_2\Phi_{13}(\xi_1,\xi_2) = \Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

$$a_3a^+{}_4\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = -a_3\Phi_{1234}(\xi_1,\xi_2,\xi_3,\xi_4) = -\Phi_{124}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

$$a^+{}_4a_3\Phi_{123}(\xi_1,\xi_2,\xi_3) = a^+{}_4\Phi_{12}(\xi_1,\xi_2) = \Phi_{124}(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

А сейчас мы, наконец, увидим, что в формализме чисел заполнения определения выглядят куда компактнее и «после всего, что было» (на этой и предыдущей лекциях), сможем его по достоинству оценить.

Вместо того, чтобы каждой однодетерминантной функции приписывать индексы $a_1, a_2, \ldots, a_N$ тех одноэлектронных функций, которые содержатся в ней, т.е. составной индекс $a_1a_2\ldots a_N$, мы могли бы её охарактеризовать, задав числа заполнения соответствующих одноэлектронных функций. Каждое число заполнения N_i некоторого одноэлектронного состояния i в силу принципа Паули может принимать только одно из двух значений: 0 или 1 в зависимости от того, появляется ли данная одноэлектронная функция φ_i в однодетерминантной функции Φ. Число различных N_i бесконечно, хотя только N из них имеют значение 1.

Выбирая в качестве определяющих квантовых чисел $N_1, N_2, \ldots$, выписанные выше волновые функции можно обозначить $\left|N_1, N_2, \ldots\right\rangle$ или, если мы хотим непосредственно указать, какие числа заполнения чему равны, $\left|0_1, 0_2, \ldots, 1_{a_1}, \ldots, 1_{a_N}, \ldots\right\rangle$. При этом координатные и спиновые переменные уже не фигурируют в явном виде. Соответственно такому выбору независимых переменных, операторы физических *величин должны формулироваться в терминах их воздействия на функции чисел заполнения.*

Очевидность: изменение системы обозначений «для производства переписи» не изменит того факта, что выраженные через числа заполнения волновые функции образуют полную ортогональную систему функций

$$\left\langle \tilde{N}_1, \tilde{N}_2, ..., \tilde{N}_i, ... \middle| N_1, N_2, ..., N_i, ... \right\rangle = \delta_{\tilde{N}_1, N_1} \delta_{\tilde{N}_2, N_2} ... \delta_{\tilde{N}_i, N_i} ...$$

Определение операторов уничтожения и рожденья выглядит теперь так

$$\boxed{\begin{array}{l} a_k \left| ...N_k ... \right\rangle = s_k N_k \left| ...0_k ... \right\rangle \\ a^+{}_k \left| ...N_k ... \right\rangle = s_k \left(1 - N_k\right) \left| ...1_k ... \right\rangle \\ \text{Знаковый множитель} \quad s_k = \left(-1\right)^{\sum\limits_{j<k} N_j} \end{array}}$$

Упражнение: сопоставить с определениями, данными в предшествующих обозначениях и убедиться, что разницы нет.

Всмотримся в определение:

$$a_l a_k \left| ...1_k ...1_l ... \right\rangle = s_k a_l \left| ...0_k ...1_l ... \right\rangle = s_k s_l \left| ...0_k ...0_l ... \right\rangle$$

$$a_k a_l \left| ...1_k ...1_l ... \right\rangle = \tilde{s}_l a_k \left| ...1_k ...0_l ... \right\rangle = \tilde{s}_l s_k \left| ...0_k ...0_l ... \right\rangle$$

$$\tilde{s}_l = -s_l \Rightarrow a_l a_k \left| ...1_k ...1_l ... \right\rangle = -a_k a_l \left| ...1_k ...1_l ... \right\rangle \quad \text{или} \quad a_l a_k + a_k a_l \equiv \left\{a_l, a_k\right\} = 0$$

Если какое-либо из чисел заполнения (k или l) равно нулю, то получим справа 0 и слева 0, поэтому в последнем равенстве мы уже не пишем состояния, а пишем только операторы (всё равно на какое состояние действовать). Фигурные скобки обозначают антикоммутатор. Аналогичным образом устанавливаем прочие антикоммутационные соотношения для операторов рожденья и уничтожения:

$$\boxed{\begin{array}{l} \left\{a_l, a_k\right\} = 0 \\ \left\{a^+{}_l, a^+{}_k\right\} = 0 \\ \left\{a_l, a^+{}_k\right\} = \delta_{lk} \end{array}}$$

Упражнение: проверьте их и убедитесь, что

$$a^+{}_k a_k \left| ...N_k ... \right\rangle = N_k \left| ...N_k ... \right\rangle$$

*Оператор $a^+{}_k a_k$ называют **оператором числа заполнения для соответствующей одноэлектронной функции** φ_k. Если все числа заполнения равны нулю, т.е. ни одно из одноэлектронных состояний не занято, то мы имеем **вакуумное состояние**. Действуя на это состояние операторами рожденья, мы можем получить любую однодетерминантную функцию.*

Пришло время покаяться: когда мы давали определение оператора рождения, то «крест» (dagger) поставили авансом – честнее было бы ввести для оператора уничтожения другую букву и только после демонстрации того, что операторы рожденья и уничтоженья одноэлектронного состояния являются эрмитово сопряжёнными, заменить эту букву общепринятым обозначением «a^+». Давайте исправляться: на мгновение забудем про такое обозначение для эрмитово сопряжённого оператора. Пусть есть две однодетерминантные волновые функции, которые отличаются друг от друга всего лишь одним числом заполнения

$$\Phi_a = \left| ...1_i ... \right\rangle$$

$$\Phi_b = \left| ...0_i ... \right\rangle$$

Предположим, для фиксации знака, что число занятых одноэлектронных состояний, предшествующих i – му состоянию – чётное, тогда

$$\int \Phi_b^* a_i \Phi_a d\zeta = 1$$

Обозначим оператор, эрмитово сопряжённый с оператором a_i через $a^{Hrm}{}_i$. Используя определение эрмитово сопряжённого оператора

$$\int \Phi_b^* a_i \Phi_a d\zeta = \int \left(a^{Hrm}{}_i \Phi_b \right)^* \Phi_a d\zeta = \left(\int \Phi_a^* a^{Hrm}{}_i \Phi_b d\zeta \right)^* = 1$$

приходим к выводу, что

$$a^{Hrm}{}_i \Phi_b = \Phi_a$$

или

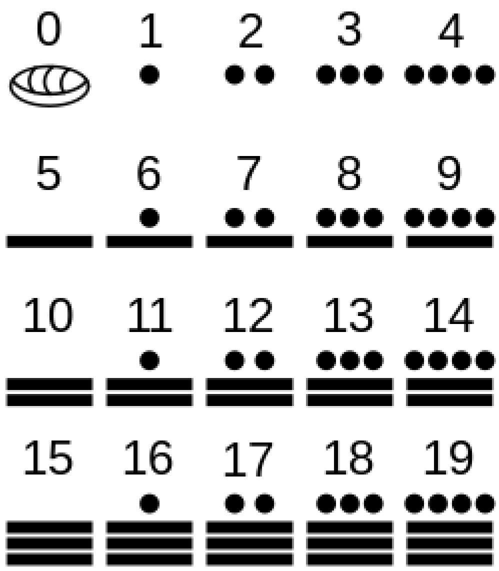
$$a^{Hrm}{}_i \left| \ldots 0_i \ldots \right\rangle = \left| \ldots 1_i \ldots \right\rangle$$

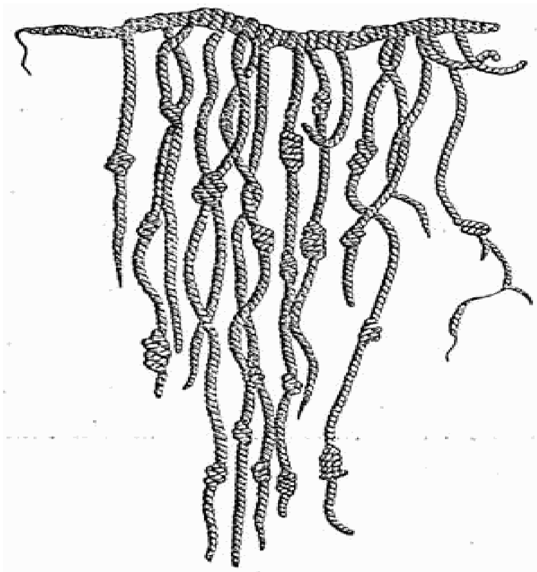
Последнее равенство как раз и означает, что

$$a^{Hrm}{}_i = a^+{}_i$$

оператор, эрмитово сопряжённый к оператору уничтожения, является введённым нами оператором рождения. Далее эрмитово сопряжение оператора будем обозначать, как и положено, «крестом» (вместо импортного «Hrm»).

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТОНИАНА В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ЧИСЕЛ ЗАПОЛНЕНИЯ





Сейчас мы покажем, что на волновые функции, представленные в виде сумм однодетерминантных функций, составленных из одноэлектронных функций φ_i, операторы $H_0 = \sum_i h(\xi_i)$ и $H_I = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1,N \\ i \neq j}} u(\xi_i, \xi_j)$ действуют в точности так же как операторы

$$H_0 = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a^+{}_i a_j \quad \text{где} \quad \langle i | h | j \rangle = \int \varphi_i^*(\xi) h(\xi) \varphi_j(\xi) d\xi$$

$$H_I = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | u | kl \rangle a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \quad \text{где} \quad \langle ij | u | kl \rangle = \int \varphi_i^*(\xi_1) \varphi_j^*(\xi_2) u(\xi_1, \xi_2) \varphi_k(\xi_1) \varphi_l(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2$$

Для этого мы сравним матричные элементы тех и других операторов для любой пары N-электронных однодетерминантных функций Φ_a и Φ_b – действительно, если матричные элементы каких-либо двух операторов одинаковы, то и сами операторы одинаковы.

Стартуем с H_0:

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \int \Phi_b^* \left[\sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a^+_i a_j \right] \Phi_a \; d\xi_1 ... d\xi_N =$$

$$= \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle \int \Phi_b^* a^+_i a_j \Phi_a \; d\xi_1 ... d\xi_N$$

1. *Рассмотрим сначала диагональный матричный элемент, т.е. положим* $\Phi_b = \Phi_a$. *Ввиду ортогональности однодетерминантных функций интеграл*

$$\int \Phi_a^* a^+_i a_j \Phi_a \; d\xi_1 ... d\xi_N$$

отличен от нуля лишь в случае, если

$$a^+_i a_j \Phi_a = \pm \Phi_a$$

Это возможно только тогда, когда $i = j$ *и* Φ_a *содержит одноэлектронное состояние* φ_j. *При этом в правой части надо взять «+». Убедимся*

$$\int \Phi_a^* a^+_j a_j \Phi_a \; d\xi_1 ... d\xi_N = N_j$$

Таким образом, имеем

$$\langle \Phi_a | H_0 | \Phi_a \rangle = \int \Phi_a^* \left[\sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a^+_i a_j \right] \Phi_a \; d\xi_1 ... d\xi_N = \sum_j \langle j | h | j \rangle N_j$$

В старых добрых обозначениях для функции Φ_a *имеем*

$$N_j = \begin{cases} 1, & \text{при } j = a_1, a_2, ..., a_N \\ 0, & \text{во всех прочих случаях} \end{cases}$$

Откуда сразу следует, что

$$\langle \Phi_a | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_j \langle j | h | j \rangle N_j = \sum_{j=1,N} \langle a_j | h | a_j \rangle$$

Получилась в точности формула, выведенная в ЛЕКЦИИ 2.

2. *Теперь рассмотрим случай, когда* Φ_a *и* Φ_b *различаются только одной одноэлектронной функцией:*

$$\Phi_a = | ... 0_k ... 1_l ... \rangle$$

$$\Phi_b = | ... 1_k ... 0_l ... \rangle$$

В этих двух однодетерминантных функциях все остальные числа заполнения одинаковы. Предположим, что числа заполнения для всех одноэлектронных функций, лежащих между одноэлектронными функциями φ_k *и* φ_l *равны нулю. Это предположение нужно, чтобы при выписывании однодетерминантных функций через сумму по всем перестановкам одноэлектронные функции* φ_k *и* φ_l *занимали одно и то же положение, как это предполагалось при вычислении матричных элементов в ЛЕКЦИИ 2 (т.е.* $a_j = b_j$ *при* $j \neq k$ *и* $a_k \neq b_k$*). Так мы получаем те же знаки матричных элементов, что и в ЛЕКЦИИ 2. При этом общность рассуждений не теряется, поскольку любую одноэлектронную функцию можно сдвинуть в нужное положение в любой однодетерминантной функции путём перестановки, которая (самое большее) может изменить только знак матричного элемента.*

Итак, для выписанных выше однодетерминантных функций имеем

$$\int \Phi_b^* a^+_i a_j \Phi_a \; d\xi_1 ... d\xi_N = \langle ... 1_k ... 0_l ... | a^+_i a_j | ... 0_k ... 1_l ... \rangle = \begin{cases} 0, & \text{при } j \neq l \text{ или } i \neq k \\ 1, & \text{при } j = l \text{ и } i = k \end{cases}$$

Итог таков

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle \int \Phi_b^* a^+{}_i a_j \Phi_a \, d\xi_1 ... d\xi_N = \langle k | h | l \rangle$$

Результат совпадает с тем, что получен в ЛЕКЦИИ 2, если вместо индексов k *и* l *одноэлектронных функций, которыми различаются однодетерминантные функции* Φ_a *и* Φ_b*, мы просто напишем индексы* a_k *и* b_j*.*

3. Наконец, предположим, что однодетерминантные функции Φ_a *и* Φ_b*, различаются двумя или более одноэлектронными функциями, т.е. различаются четырьмя или более числами заполнения. Оператор* $a^+{}_i a_j$ *никак не сможет в этом случае перевести функцию* Φ_a *в* Φ_b*, а потому интеграл занулится*

$$\int \Phi_b^* a^+{}_i a_j \Phi_a \, d\xi_1 ... d\xi_N = 0 \Rightarrow \langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = 0$$

как и в ЛЕКЦИИ 2.

Сравнив матричные элементы всех сортов и убедившись в их равенстве, мы доказали, что обе формы оператора H_0

$$H_0 = \sum_i h(\xi_i) \quad \text{и} \quad H_0 = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a^+{}_i a_j$$

эквивалентны.

Перейдём к рассмотрению H_I*:*

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | u | kl \rangle \int \Phi_b^* a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a \, d\xi_1 ... d\xi_N$$

1. *Рассмотрим сначала диагональный матричный элемент, т.е. положим* $\Phi_b = \Phi_a$*. Вследствие ортогональности функций* Φ_a *делаем вывод, что*

$$\int \Phi_b^* a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a \, d\xi_1 ... d\xi_N \neq 0 \quad \text{только} \quad \text{если} \quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = \pm \Phi_a$$

Для получения ненулевого результата надо потребовать, чтобы Φ_a *содержала одноэлектронные функции* φ_l *и* φ_k *при* $l \neq k$ *(равенство невозможно, в силу того, что два одинаковых оператора уничтожения занулят «что угодно»): при этом либо* $i = k, \quad j = l$*, либо* $i = l, \quad j = k$*.*

Случай $i = k, \quad j = l$: $\quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k = a^+{}_i a^+{}_j a_j a_i = -a^+{}_i a^+{}_j a_i a_j = a^+{}_i a_i a^+{}_j a_j$

$$a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = N_j N_i \Phi_a$$

Случай $i = l, \quad j = k$: $\quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k = a^+{}_i a^+{}_j a_i a_j = -a^+{}_i a_i a^+{}_j a_j$

$$a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = -N_j N_i \Phi_a$$

Итог

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[\langle ij | u | ij \rangle - \langle ij | u | ji \rangle \right] N_i N_j$$

Требовать, что $i \neq j$ *здесь не нужно, т.к. выражение в противном случае само обратится в нуль.*

Для однодетерминантной функции, расписанной через сумму по всем возможным перестановкам

$$N_j = \begin{cases} 1, & j = a_1, a_2, ..., a_N \\ 0, & \text{при любом другом раскладе} \end{cases}$$

С N_i *– та же история. Этот факт позволяет написать*

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2}\sum_{ij}\left[\langle ij|u|ij\rangle - \langle ij|u|ji\rangle\right] N_i N_j =$$
$$= \frac{1}{2}\sum_{i,j=1,N}\left[\langle a_i a_j |u| a_i a_j\rangle - \langle a_i a_j |u| a_j a_i\rangle\right]$$

Итак, доказано, что диагональные элементы операторов $H_I = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1,N \\ i\neq j}} u(\xi_i,\xi_j)$ *и* $H_I = \frac{1}{2}\sum_{ijkl}\langle ij|u|kl\rangle a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k$ *идентичны.*

2. *Рассмотрим теперь случай, когда однодетерминантные функции различаются лишь одной одноэлектронной функцией*

$$\Phi_a = |\ldots 1_p \ldots 0_q \ldots\rangle$$
$$\Phi_b = |\ldots 0_p \ldots 1_q \ldots\rangle$$

(все остальные числа заполнения одинаковы). Как и в аналогичном случае при рассмотрении матричных элементов H_0 *будем считать, что числа заполнения всех одноэлектронных функций, лежащих между функциями* φ_p *и* φ_q *равны нулю.*

$$\int \Phi_b^* a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a \, d\xi_1 \ldots d\xi_N \neq 0 \quad \text{только} \quad \text{если} \quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = \pm\Phi_b$$

В силу выбранных нами однодетерминантных функций приходим к заключению, что при действии этих операторов на Φ_a *функция* φ_p *должна быть уничтожена одним из операторов* a_l или a_k, *а* φ_q *– рождена одним из операторов* $a^+{}_i$ или $a^+{}_j$. *Оставшаяся пара операторов рожденья и уничтожения не должна вносить столь существенных изменений – это возможно только если индексы совпадают (тогда её действие выразится через оператор чисел заполнения, собственными функциями которого являются рассматриваемые однодетерминантные функции). Итак, варианты*

$$l=p,\; i=q,\; j=k: \quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = a^+{}_q a^+{}_k a_p a_k \Phi_a = -N_k \Phi_b$$
$$l=p,\; j=q,\; i=k: \quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = a^+{}_k a^+{}_q a_p a_k \Phi_a = N_k \Phi_b$$
$$k=p,\; i=q,\; j=l: \quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = a^+{}_q a^+{}_l a_l a_p \Phi_a = N_l \Phi_b$$
$$k=p,\; j=q,\; i=l: \quad a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k \Phi_a = a^+{}_l a^+{}_q a_l a_p \Phi_a = -N_l \Phi_b$$

Эти формулы имеют место независимо от того $p>q$ *или* $q>p$ *– лишь бы равнялись нулю числа заполнения одноэлектронных состояний, лежащих между* φ_p *и* φ_q. *Таким образом*

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2}\left\{ \begin{aligned} &\sum_k\left[\langle kq|u|kp\rangle - \langle qk|u|kp\rangle\right] N_k + \\ &+\sum_l\left[\langle ql|u|pl\rangle - \langle lq|u|pl\rangle\right] N_l \end{aligned} \right\} = \sum_k\left[\langle kq|u|kp\rangle - \langle qk|u|kp\rangle\right] N_k$$

Здесь был использован тот факт, что

$$\langle ql|u|pl\rangle = \langle lq|u|lp\rangle$$

Число заполнения N_k, *строго говоря, относится к одноэлектронной функции* φ_k *в* Φ_b, *однако это также и число заполнения функции* φ_k *в* Φ_a, *если только* $k \neq p$ *и* $k \neq q$. *Выражение*

$$\left[\langle kq|u|kp\rangle - \langle qk|u|kp\rangle\right]$$

обращается в 0 при $k = p$ *и при* $k = q$, *поэтому можно считать, что*

$$N_k = \begin{cases} 1, & \text{при} \quad k = a_1, a_2, \ldots, a_N \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}$$

Таким образом, если вместо индексов p *и* q, *которыми различаются однодетерминантные функции* Φ_a *и* Φ_b, *мы напишем индексы* a_m *и* b_m, *то получим формулу*

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \sum_{k=1,N} \left[\langle a_k b_m | u | a_k a_m\rangle - \langle b_m a_k | u | a_k a_m\rangle\right]$$

В результате, доказано, что матричные элементы операторов $H_I = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1,N \\ i\neq j}} u(\xi_i, \xi_j)$ *и* $H_I = \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij|u|kl\rangle a^+_i a^+_j a_l a_k$, *взятые между двумя любыми N-электронными однодетерминантными функциями, различающимися только одной одноэлектронной функцией, идентичны.*

3. *Теперь рассмотрим случай, когда однодетерминантные функции* Φ_a *и* Φ_b *различаются двумя одноэлектронными функциями. Скажем, функция* Φ_a *содержит* φ_p *и* φ_q, *но не содержит* φ_r *и* φ_s, *тогда как функция* Φ_b *содержит* φ_r *и* φ_s, *но не содержит* φ_p *и* φ_q

$$\Phi_a = |\ldots 1_p \ldots 0_r \ldots 1_q \ldots 0_s \ldots\rangle$$

$$\Phi_b = |\ldots 0_p \ldots 1_r \ldots 0_q \ldots 1_s \ldots\rangle$$

Все остальные числа заполнения у однодетерминантных функций Φ_a *и* Φ_b *одинаковы. Предположим также, что числа заполнения всех одноэлектронных функций, лежащих между* φ_p *и* φ_r, *а также между* φ_q *и* φ_s, *равны нулю для обеих функций* Φ_a *и* Φ_b. *В результате в однодетерминантных функциях, выписанных в виде суммы по всем перестановкам, функции* φ_p, φ_r *и* φ_q, φ_s *будут занимать одни те же положения (как это и предполагалось в ЛЕКЦИИ 2). Чтобы это действительно было так, необходимо, чтобы* $p, r < q, s$ *или* $q, s < p, r$; *однако совершенно не важно, будет ли при этом* $p < s$ *или* $s < p$ *или же* $q < s$ *или* $s < q$.

В силу ортогональности однодетерминантных функций

$$\int \Phi_b^* a^+_i a^+_j a_l a_k \Phi_a \, d\xi_1 \ldots d\xi_N \neq 0 \quad \text{только} \quad \text{если} \quad a^+_i a^+_j a_l a_k \Phi_a = \pm \Phi_b$$

Рассмотрим варианты, при которых

$$a^+_i a^+_j a_l a_k |\ldots 1_p \ldots 0_r \ldots 1_q \ldots 0_s \ldots\rangle = \pm |\ldots 0_p \ldots 1_r \ldots 0_q \ldots 1_s \ldots\rangle$$

Итак

$$k = p,\quad l = q,\quad j = r,\quad i = s: \quad a^+_s a^+_r a_q a_p |\ldots 1_p \ldots 0_r \ldots 1_q \ldots 0_s \ldots\rangle = -|\ldots 0_p \ldots 1_r \ldots 0_q \ldots 1_s \ldots\rangle$$

$$k = p,\quad l = q,\quad j = s,\quad i = r: \quad a^+_r a^+_s a_q a_p |\ldots 1_p \ldots 0_r \ldots 1_q \ldots 0_s \ldots\rangle = |\ldots 0_p \ldots 1_r \ldots 0_q \ldots 1_s \ldots\rangle$$

$$k = q,\quad l = p,\quad j = r,\quad i = s: \quad a^+_s a^+_r a_p a_q |\ldots 1_p \ldots 0_r \ldots 1_q \ldots 0_s \ldots\rangle = |\ldots 0_p \ldots 1_r \ldots 0_q \ldots 1_s \ldots\rangle$$

$$k = q,\quad l = p,\quad j = s,\quad i = r: \quad a^+_r a^+_s a_p a_q |\ldots 1_p \ldots 0_r \ldots 1_q \ldots 0_s \ldots\rangle = -|\ldots 0_p \ldots 1_r \ldots 0_q \ldots 1_s \ldots\rangle$$

С учётом выписанных выше результатов приходим к

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2}\left[-\langle sr|u|pq\rangle + \langle rs|u|pq\rangle - \langle rs|u|qp\rangle + \langle sr|u|qp\rangle \right] =$$
$$= \langle rs|u|pq\rangle - \langle rs|u|qp\rangle$$

Если теперь вместо индексов r, s, q, p *напишем* a_k, a_l, b_k, b_l*, то придём к формуле, полученной в ЛЕКЦИИ 2, а именно*

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = \langle b_k b_l |u| a_k a_l \rangle - \langle b_k b_l |u| a_l a_k \rangle$$

Итог, матричные элементы операторов $H_I = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1,N \\ i\neq j}} u(\xi_i, \xi_j)$ *и* $H_I = \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij|u|kl\rangle a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k$*, взятые между двумя любыми N-электронными однодетерминантными функциями, различающимися двумя одноэлектронными функциями, идентичны.*

4. *Наконец, уже очевидно, что*

$$\langle \Phi_b | H_I | \Phi_a \rangle = 0$$

когда матричные элементы берутся между однодетерминантными функциями, различающимися более чем двумя одноэлектронными функциями. Действительно, можно гарантировать, что два оператора рожденья и уничтоженья никак не смогут перевести функцию Φ_a *в* $\pm\Phi_b$.

Общий вывод по пунктам (1-4) таков: матричные элементы операторов $H_I = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1,N \\ i\neq j}} u(\xi_i, \xi_j)$ ***и*** $H_I = \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij|u|kl\rangle a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k$ ***идентичны для любой N-электронной системы, следовательно обе формы записи оператора*** H_I ***эквивалентны.***

Обратим внимание на одну весьма интересную деталь: оператор $H_I = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1,N \\ i\neq j}} u(\xi_i, \xi_j)$ *даёт осмысленный результат, если им подействовать на любую N-электронную волновую функцию, взятую в любой аналитической форме, тогда как оператор* $H_I = \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij|u|kl\rangle a^+{}_i a^+{}_j a_l a_k$ *даёт осмысленный результат только при действии на волновые функции, выраженные в виде конечных или бесконечных сумм однодетерминантных функций, поскольку операторы рожденья и уничтоженья действуют только на одноэлектронные функции, из которых конструируются однодетерминантные функции. Обратите внимание, что оператор Гамильтона «в крестах», в отличие от своего сородича, имеет один и тот же вид для любого числа электронов N, которое входит явно только в однодетерминантные функции, из которых строится полная волновая функция.*