1 Гамильтониан атомной задачи в представлении вторичного квантовани

Общие выражения для произвольной величины орбитального момента

Гамильтониан многоорбитальной электронной системы в представлении вторичного квантования:

$$\hat{H} = -\sum_{\langle ij\rangle\sigma} t_{ij} c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{ijkl\\ \sigma\sigma'}} U^{\sigma\sigma'}_{ijkl} c^\dagger_{i\sigma} c^\dagger_{j\sigma'} c_{k\sigma'} c_{l\sigma} \tag{1}$$

В простейшем случае орбитальные индексы i, j, k, l в квартичной части гамильтониана относятся к электронам на одном и том же атоме и с одним и тем же орбительным моментом L, но разными его проекциями на ось квантования:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{m_1' m_2' m_1 m_2\\ \sigma\sigma'}} U^{\sigma\sigma'}_{m_1' m_2' m_1 m_2} c^\dagger_{m_1'\sigma} c^\dagger_{m_2'\sigma'} c_{m_1\sigma'} c_{m_2\sigma} \tag{2}$$

Компоненты тензора $U^{\sigma\sigma'}_{m_1' m_2' m_1 m_2}$ определяются матричными элементами оператора кулоновского взаимодействия между двухчастичными волновыми функциями.

$$U^{\sigma\sigma'}_{m_1' m_2' m_1 m_2} = \left\langle \sigma l m_1'; \sigma' l m_2' \left| \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}'|} \right| \sigma l m_2; \sigma' l m_1 \right\rangle \tag{3}$$

Одночастичная атомная ВФ электрона:

$$\psi_{\sigma lm}(\mathbf{r}, s) = \chi_\sigma(s)\varphi_l(r) Y_{lm}(\Omega), \quad \Omega = (\theta, \phi), \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi \tag{4}$$

Для вычисления матричных элементов удобно пользоваться известным разложением кулоновского потенциала:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{q=-k}^{k} Y^*_{kq}(\Omega) Y_{kq}(\Omega'), \quad r_> = \max\{|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|\},\ r_< = \min\{|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|\} \tag{5}$$

Запишем матричный элемент в явном виде:

$$\left\langle \sigma l m_1'; \sigma' l m_2' \left| \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}'|} \right| \sigma l m_2; \sigma' l m_1 \right\rangle =$$

$$= \sum_{ss'} \int d^3\mathbf{r}\ d^3\mathbf{r}' (\psi_{\sigma l m_1'}(\mathbf{r}, s)\psi_{\sigma' l m_2'}(\mathbf{r}', s'))^* \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (\psi_{\sigma l m_2}(\mathbf{r}, s)\psi_{\sigma' l m_1}(\mathbf{r}', s')) =$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{e^2 \iint_0^{+\infty} r^2 dr\ r'^2 dr' |\varphi_l(r)|^2 |\varphi_l(r')|^2 \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}}_{\equiv F^k} A_k(m_1', m_2', m_2, m_1) = \sum_{k=0}^{\infty} F^k A_k(m_1', m_2', m_2, m_1) \tag{6}$$

F^k — радиальная часть матричного элемента. Её конкретное значение зависит от выбора $\varphi_l(r)$, т.е. в известной степени произвольно. A_k — угловая часть матричного элемента.

$$A_k(m_1', m_2', m_2, m_1) =$$
$$\frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^{k} \iint d\Omega\ d\Omega' Y^*_{lm_1'}(\Omega) Y^*_{lm_2'}(\Omega') Y^*_{kq}(\Omega) Y_{kq}(\Omega') Y_{lm_2}(\Omega) Y_{lm_1}(\Omega') \tag{7}$$

В последнем выражении избавимся от комплексного сопряжения, используя тождество $Y^*_{lm}(\Omega) = (-1)^m Y_{l-m}(\Omega)$:

$$A_k(m_1', m_2', m_2, m_1) =$$
$$\frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^{m_1'+q+m_2'} \iint d\Omega\ d\Omega' Y_{l-m_1'}(\Omega) Y_{l-m_2'}(\Omega') Y_{k-q}(\Omega) Y_{kq}(\Omega') Y_{lm_2}(\Omega) Y_{lm_1}(\Omega') \tag{8}$$

Далее используем формулу сложения 3 сферических гармоник (сложение моментов):

$$\int Y_{l_1m_1}(\Omega)Y_{l_2m_2}(\Omega)Y_{l_3m_3}(\Omega)\,d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \tag{9}$$

Окончательно для A_k получаем:

$$A_k(m_1', m_2', m_2, m_1) = (2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{q=-k}^{k} (-1)^{m_1'+q+m_2'} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_1' & -q & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_2' & q & m_1 \end{pmatrix}$$

Вычислим ненулевые матричные элементы для конкретных значений l.

S-орбиталь - $l = 0$

$$A_0(0,0,0,0) = 1 \tag{10}$$

$$\hat{H}_{int} = U n_\uparrow n_\downarrow, \qquad U \equiv F^{\mathbf{0}} \tag{11}$$

P-орбиталь - $l = 1$

$$A_0(m_2, m_1, m_2, m_1) = 1 \tag{12}$$

$$A_2(m,0,m,0) = A_2(0,m,0,m) = -2/25 \ (m = \pm 1) \tag{13}$$

$$A_2(m,0,0,m) = A_2(0,m,m,0) = -A_2(0,0,m,-m) = -A_2(m,-m,0,0) = 3/25 \ (m = \pm 1) \tag{14}$$

$$A_2(m,-m,-m,m) = 6A_2(m,-m,m,-m) = 6/25 \ (m = \pm 1) \tag{15}$$

$$A_2(0,0,0,0) = 4A_2(-1,-1,-1,-1) = 4A_2(1,1,1,1) = 4/25 \tag{16}$$

$$\hat{H}_{int} = \frac{F^{\mathbf{0}} - F^{\mathbf{2}}/5}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} n_{m\sigma} n_{m'\sigma} + \frac{F^{\mathbf{0}}}{2} \sum_{mm',\sigma} n_{m\sigma} n_{m'\bar\sigma} + \frac{1}{2}\frac{F^{\mathbf{2}}}{25} \sum_{mm',\sigma} W^{(1)}_{mm'} n_{m,\sigma} n_{m',\bar\sigma} +$$
$$+ \frac{1}{2}\frac{F^{\mathbf{2}}}{25} \sum_{mm',\sigma} W^{(2)}_{mm'} c^\dagger_{m\sigma} c^\dagger_{m'\bar\sigma} c_{m\bar\sigma} c_{m'\sigma} + \frac{1}{2}\frac{F^{\mathbf{2}}}{25} \sum_{mm',\sigma} W^{(3)}_{mm'} c^\dagger_{m\sigma} c^\dagger_{-m\bar\sigma} c_{m'\bar\sigma} c_{-m'\sigma}$$

$$W^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ -2 & 4 & -2 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad W^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 3 & 6 \\ 3 & 0 & 3 \\ 6 & 3 & 0 \end{pmatrix} \quad W^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & -3 & 0 \\ -3 & 0 & -3 \\ 0 & -3 & 0 \end{pmatrix} \tag{17}$$

В случае р-орбиталей ($l = 1$) помимо базиса сферических гармоник $Y_{lm}(\Omega)$ для представления угловой части ВФ можно использовать ещё один базис, состоящий из трех функций (кубические гармоники):

$$Y_{1x}(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}(\Omega) - Y_{1-1}(\Omega))$$
$$Y_{1y}(\Omega) = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11}(\Omega) + Y_{1-1}(\Omega))$$
$$Y_{1z}(\Omega) = Y_{10}(\Omega)$$

Эти функции являются СФ операторов $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ и $\hat{l}_z$ соответственно, отвечающими нулевым собственным значениям.

Гамильтониан взаимодействия в этом базисе можно получить, используя известные формулы, связывающие операторы $c^\dagger_{m\sigma}$, $c_{m\sigma}$ с операторами $c^\dagger_{p\sigma}$, $c_{p\sigma}$ $(p = x, y, z)$:

$$c^\dagger_{m\sigma} = \sum_p \langle Y_{1p} | Y_{1m} \rangle c^\dagger_{p\sigma}$$

$$c_{m\sigma} = \sum_p \langle Y_{1p} | Y_{1m} \rangle^* c_{p\sigma}$$

$$\hat{H}_{int} = \frac{U}{2} \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} n_{p\bar{\sigma}} + \frac{U-2J}{2} \sum_{p \neq p', \sigma} n_{p\sigma} n_{p'\bar{\sigma}} + \frac{U-3J}{2} \sum_{p \neq p', \sigma} n_{p\sigma} n_{p'\sigma} - \\ - \frac{J}{2} \sum_{p \neq p', \sigma} (c^\dagger_{p\sigma} c^\dagger_{p'\bar{\sigma}} c_{p'\sigma} c_{p\bar{\sigma}} + c^\dagger_{p'\sigma} c^\dagger_{p'\bar{\sigma}} c_{p\sigma} c_{p\bar{\sigma}}) \tag{18}$$

$$U \equiv F^{\mathbf{0}} + \frac{4F^{\mathbf{2}}}{25}, \quad J \equiv \frac{3F^{\mathbf{2}}}{25} \tag{19}$$

Последнее выражение можно переписать в несколько ином виде, выделив явно выражения вида $n_{p\sigma} - 1/2$. Это полезно при сопоставлении действия данному Гамильтониану.

$$\hat{H}_{int} = \mathrm{const} + 5 \left(\frac{U}{2} - J \right) \sum_{p\sigma} \left(n_{p\sigma} - \frac{1}{2} \right) + \tag{20}$$

$$+ \frac{U}{2} \sum_{p\sigma} \left(n_{p\sigma} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{p\bar{\sigma}} - \frac{1}{2} \right) + \frac{U-2J}{2} \sum_{p \neq p', \sigma} \left(n_{p\sigma} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{p'\bar{\sigma}} - \frac{1}{2} \right) + \frac{U-3J}{2} \sum_{p \neq p', \sigma} \left(n_{p\sigma} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{p'\sigma} - \frac{1}{2} \right) -$$

$$- \frac{J}{2} \sum_{p \neq p', \sigma} (c^\dagger_{p\sigma} c^\dagger_{p'\bar{\sigma}} c_{p'\sigma} c_{p\bar{\sigma}} + c^\dagger_{p'\sigma} c^\dagger_{p'\bar{\sigma}} c_{p\sigma} c_{p\bar{\sigma}})$$

D-орбиталь - $l = 2$

$$\hat{H}_{int} = \frac{F^{\mathbf{0}}}{2}\sum_{mm',\sigma} n_{m\sigma}n_{m'\bar{\sigma}} + \frac{1}{2}\sum_{m\neq m',\sigma}(F^{\mathbf{0}} + \frac{F^{\mathbf{2}}}{49}W^{(0)}_{mm'} - \frac{F^{\mathbf{4}}}{147}Z^{(0)}_{mm'})n_{m\sigma}n_{m'\sigma} +$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{mm',\sigma}(\frac{F^{\mathbf{2}}}{49}W^{(1)}_{mm'} + \frac{F^{\mathbf{4}}}{441}Z^{(1)}_{mm'})n_{m,\sigma}n_{m',\bar{\sigma}} +$$
$$+\sum_{m=\pm1,\sigma}\frac{3}{49}(-F^{\mathbf{2}} + F^{\mathbf{4}})(c^{\dagger}_{0\sigma}c^{\dagger}_{m\sigma}c_{-m\sigma}c_{2m\sigma} + c^{\dagger}_{m\sigma}c^{\dagger}_{0\sigma}c_{2m\sigma}c_{-m\sigma} + c^{\dagger}_{-m\sigma}c^{\dagger}_{2m\sigma}c_{0\sigma}c_{m\sigma} + c^{\dagger}_{2m\sigma}c^{\dagger}_{-m\sigma}c_{m\sigma}c_{0\sigma}) + \quad (21)$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{mm',\sigma}(\frac{F^{\mathbf{2}}}{49}W^{(2)}_{mm'} + \frac{5F^{\mathbf{4}}}{441}Z^{(2)}_{mm'})c^{\dagger}_{m\sigma}c^{\dagger}_{m'\bar{\sigma}}c_{m\bar{\sigma}}c_{m'\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{mm',\sigma}(\frac{F^{\mathbf{2}}}{49}W^{(3)}_{mm'} + \frac{5F^{\mathbf{4}}}{441}Z^{(3)}_{mm'})c^{\dagger}_{m\sigma}c^{\dagger}_{-m\bar{\sigma}}c_{m'\bar{\sigma}}c_{-m'\sigma} +$$
$$+\frac{\sqrt{6}}{49}(F^{\mathbf{2}} - \frac{5}{9}F^{\mathbf{4}})\sum_{mm',\sigma}W^{(4)}_{mm'}(c^{\dagger}_{0\sigma}c^{\dagger}_{m\bar{\sigma}}c_{m'\bar{\sigma}}c_{m-m'\sigma} + c^{\dagger}_{m\sigma}c^{\dagger}_{0\bar{\sigma}}c_{m-m'\bar{\sigma}}c_{m'\sigma} + c^{\dagger}_{m'\sigma}c^{\dagger}_{m-m'\bar{\sigma}}c_{0\bar{\sigma}}c_{m\sigma} + c^{\dagger}_{m-m'\sigma}c^{\dagger}_{m'\bar{\sigma}}c_{m\bar{\sigma}}c_{0\sigma})$$

$$W^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & -8 & -8 & -4 & 4 \\ -8 & 0 & 1 & -5 & -2 \\ -8 & 1 & 0 & -8 & -8 \\ -2 & -5 & 1 & 0 & -8 \\ 4 & -4 & -8 & -8 & 0 \end{pmatrix} \quad Z^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & 3 & 3 & 13 & 23 \\ 3 & 0 & 18 & 8 & 13 \\ 3 & 18 & 0 & 18 & 3 \\ 13 & 8 & 18 & 0 & 3 \\ 23 & 13 & 3 & 3 & 0 \end{pmatrix} \tag{22}$$

$$W^{(1)} = \begin{pmatrix} 4 & -2 & -4 & -2 & 4 \\ -2 & 1 & 2 & 1 & -2 \\ -4 & 2 & 4 & 2 & -4 \\ -2 & 1 & 2 & 1 & -2 \\ 4 & -2 & -4 & -2 & 4 \end{pmatrix} \quad Z^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ -4 & 16 & -24 & 16 & -4 \\ 6 & -24 & 36 & -24 & 6 \\ -4 & 16 & -24 & 16 & -4 \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \end{pmatrix} \tag{23}$$

$$W^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 6 & 4 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 1 & 6 & 0 \\ 4 & 1 & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 6 & 1 & 0 & 6 \\ 0 & 0 & 4 & 6 & 0 \end{pmatrix} \quad Z^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 3 & 7 & 14 \\ 1 & 0 & 6 & 8 & 7 \\ 3 & 6 & 0 & 6 & 3 \\ 7 & 8 & 6 & 0 & 1 \\ 14 & 7 & 3 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{24}$$

$$W^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & -6 & 4 & 0 & 0 \\ -6 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 4 & -1 & 0 & -1 & 4 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & -6 \\ 0 & 0 & 4 & -6 & 0 \end{pmatrix} \quad Z^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 3 & -7 & 0 \\ -1 & 0 & -6 & 0 & -7 \\ 3 & -6 & 0 & -6 & 3 \\ -7 & 0 & -6 & 0 & -1 \\ 0 & -7 & 3 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{25}$$

$$W^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{26}$$

2 Выражение гамилтониана взаимодействия через интегралы движения

2.1 S-орбиталь - $l = 0$

$$\hat{H}_{int} = Un_\uparrow n_\downarrow = \frac{U}{2}(n_\uparrow + n_\downarrow - 1)^2 + \frac{U}{2}(n_\uparrow + n_\downarrow - 1) = \frac{U}{2}(\hat{N} - 1)^2 + \frac{U}{2}(\hat{N} - 1) \tag{27}$$

Гамильтониан с учетом химпотенциала:

$$\hat{H} = -\mu\hat{N} + \hat{H}_{int} = -(\mu - \mu_0)(\hat{N} - 1) + \frac{U}{2}(\hat{N} - 1)^2 - \mu N_0, \tag{28}$$

где $\mu_0 = U/2$ — химпотенциал, соответствующий полузаполнению.

Спектр гамильтониана:

N	E	Степень вырождения
0	0	1
1	$-\mu$	2
2	$-2\mu + U$	1

2.2 P-орбиталь - $l = 1$

До перехода в представление вторичного квантования гамильтониан взаимодействия имел вид:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{U}_{ij}, \quad \hat{U}_{ij} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} \tag{29}$$

Будем искать представление оператора парного взаимодействия $\hat{U}_{ij}$ в виде следующей линейной комбинации простейших скалярных операторов $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)$ и $(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j)$:

$$\hat{U}_{ij} = \lambda_0 + \lambda_{ss}(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) + \lambda_{ll}(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j) \tag{30}$$

Диагонализация этого оператора равносильна классификации состояний двух электронов (с учетом антисиммет по полным спиновому и орбитальному моментам. Для рассматриваемого случая P-орбитали все двухчастичные состояния ($C_6^2 = 15$ штук) разбиваются на 3 мультиплета. Если из каждого мультиплета выбрать по одному состоянию $|\psi\rangle$ и усреднить по нему оператор $\hat{U}_{ij}$, результат будет выражаться через посчитанные ранее матричные элементы (3). Таким образом мы получим 3 независимых уравнения для определения 3 констант λ_0, λ_{ss} и λ_{ll}.

Для вычислении средних полезны следующие тождества:

$$(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) = \frac{1}{2}[(\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)^2 - \mathbf{s}_i^2 - \mathbf{s}_j^2] = \frac{1}{2}\left[(\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)^2 - \frac{3}{2}\right] \tag{31}$$

$$(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j) = \frac{1}{2}\left(l_+^i l_-^j + l_-^i l_+^j\right) + l_z^i l_z^j \tag{32}$$

Перейдем к рассмотрению мультиплетов.

1. $(\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j)^2 = 0$, $(\mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j)^2 = 0$ (s-синглет × l-синглет).

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow 0\rangle_i|\downarrow 0\rangle_j - |\downarrow 0\rangle_i|\uparrow 0\rangle_j]$$

$$(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j)|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{2}[|\uparrow 1\rangle_i|\downarrow -1\rangle_j + |\uparrow -1\rangle_i|\downarrow 1\rangle_j - |\downarrow 1\rangle_i|\uparrow -1\rangle_j - |\downarrow -1\rangle_i|\uparrow 1\rangle_j]$$

$$\langle\psi|(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j)|\psi\rangle = 0, \quad \langle\psi|(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)|\psi\rangle = -3/4$$

$$\langle\psi|\hat{U}_{ij}|\psi\rangle = \frac{1}{2}\left[\langle\uparrow 0;\downarrow 0|\hat{U}_{ij}|\uparrow 0;\downarrow 0\rangle + \langle\downarrow 0;\uparrow 0|\hat{U}_{ij}|\downarrow 0;\uparrow 0\rangle\right] =$$
$$= F^0 A_0(0,0,0,0) + F^2 A_2(0,0,0,0) = F^0 + (4/25)F^2$$

$$\lambda_0 + (-3/4)\lambda_{ss} = F^0 + (4/25)F^2 \tag{33}$$

2. $(\mathbf{s}_i+\mathbf{s}_j)^2=0$, $(\mathbf{l}_i+\mathbf{l}_j)^2=2(2+1)$ (s-синглет $\times$ l-пентаплет).

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow 1\rangle_i|\downarrow 1\rangle_j - |\downarrow 1\rangle_i|\uparrow 1\rangle_j]$$

$$(\mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j)|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow 1\rangle_i|\downarrow 1\rangle_j - |\downarrow 1\rangle_i|\uparrow 1\rangle_j]$$

$$\langle\psi|(\mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j)|\psi\rangle = 1, \quad \langle\psi|(\mathbf{s}_i\cdot\mathbf{s}_j)|\psi\rangle = -3/4$$

$$\langle\psi|\hat{U}_{ij}|\psi\rangle = \frac{1}{2}\Big[\langle\uparrow 1;\downarrow 1|\hat{U}_{ij}|\uparrow 1;\downarrow 1\rangle + \langle\downarrow 1;\uparrow 1|\hat{U}_{ij}|\downarrow 1;\uparrow 1\rangle\Big] =$$
$$= F^0A_0(1,1,1,1)+F^2A_2(1,1,1,1) = F^0+(1/25)F^2$$

$$\lambda_0+(-3/4)\lambda_{ss}+\lambda_{ll} = F^0+(1/25)F^2 \tag{34}$$

3. $(\mathbf{s}_i+\mathbf{s}_j)^2=1(1+1)$, $(\mathbf{l}_i+\mathbf{l}_j)^2=1(1+1)$ (s-триплет $\times$ l-триплет).

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow 1\rangle_i|\uparrow 0\rangle_j - |\uparrow 0\rangle_i|\uparrow 1\rangle_j]$$

$$(\mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j)|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow 0\rangle_i|\uparrow 1\rangle_j - |\uparrow 1\rangle_i|\uparrow 0\rangle_j]$$

$$\langle\psi|(\mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j)|\psi\rangle = -1, \quad \langle\psi|(\mathbf{s}_i\cdot\mathbf{s}_j)|\psi\rangle = 1/4$$

$$\langle\psi|\hat{U}_{ij}|\psi\rangle = \frac{1}{2}\Big[\langle\uparrow 1;\uparrow 0|\hat{U}_{ij}|\uparrow 1;\uparrow 0\rangle + \langle\uparrow 0;\uparrow 1|\hat{U}_{ij}|\uparrow 0;\uparrow 1\rangle - \langle\uparrow 1;\uparrow 0|\hat{U}_{ij}|\uparrow 0;\uparrow 1\rangle - \langle\uparrow 0;\uparrow 1|\hat{U}_{ij}|\uparrow 1;\uparrow 0\rangle\Big] =$$
$$= \frac{1}{2}\big[F^0A_0(1,0,1,0)+F^2A_2(1,0,1,0)+F^0A_0(0,1,0,1)+F^2A_2(0,1,0,1)-$$
$$-F^0A_0(1,0,0,1)-F^2A_2(1,0,0,1)-F^0A_0(0,1,1,0)-F^2A_2(1,0,0,1)\big] = F^0-(1/5)F^2$$

$$\lambda_0+(1/4)\lambda_{ss}-\lambda_{ll} = F^0-(1/5)F^2 \tag{35}$$

Решение системы уравнений (33), (34) и (35):

$$\lambda_0 = F^0-\frac{1}{5}F^2, \quad \lambda_{ss} = -\frac{12}{25}F^2, \quad \lambda_{ll} = -\frac{3}{25}F^2 \tag{36}$$

Чтобы выразить $\hat{H}_{int}$ через двухчастичный оператор $\hat{U}_{ij}$, воспользуемся тождествами

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\lambda_0 = \frac{\lambda_0}{2}\hat{N}(\hat{N}-1) \tag{37}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\lambda_{ss}(\mathbf{s}_i\cdot\mathbf{s}_j) = \frac{\lambda_{ss}}{2}\left(\sum_i\mathbf{s}_i\right)^2 - \frac{\lambda_{ss}}{2}\sum_i\mathbf{s}_i^2 = \frac{\lambda_{ss}}{2}\hat{S}^2-\frac{\lambda_{ss}}{2}\hat{N}\frac{3}{4} \tag{38}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\lambda_{ll}(\mathbf{l}_i\cdot\mathbf{l}_j) = \frac{\lambda_{ll}}{2}\left(\sum_i\mathbf{l}_i\right)^2 - \frac{\lambda_{ll}}{2}\sum_i\mathbf{l}_i^2 = \frac{\lambda_{ll}}{2}\hat{L}^2-\frac{\lambda_{ll}}{2}\hat{N}2 \tag{39}$$

Окончательно получаем:

$$\hat{H}_{int} = -\left(\frac{\lambda_0}{2}+\frac{3}{8}\lambda_{ss}+\lambda_{ll}\right)\hat{N}+\frac{\lambda_0}{2}\hat{N}^2+\frac{\lambda_{ss}}{2}\hat{S}^2+\frac{\lambda_{ll}}{2}\hat{L}^2 \tag{40}$$

Или в обозначениях предыдущего раздела $U \equiv F^0 + (4/25)F^2$, $J \equiv (3/25)F^2$

$$\hat{H}_{int} = \left(4J - \frac{U}{2}\right)\hat{N} + (U - 3J)\,\frac{\hat{N}^2}{2} - J\left[2\hat{S}^2 + \frac{\hat{L}^2}{2}\right] \tag{41}$$

Гамильтониан с учетом химпотенциала:

$$\hat{H} = -\mu\hat{N} + \hat{H}_{int} = -(\mu - \mu_0)(\hat{N} - 3) + (U - 3J)\,\frac{(\hat{N} - 3)^2}{2} - J\left[2\hat{S}^2 + \frac{\hat{L}^2}{2}\right] + \text{const}, \tag{42}$$

где $\mu_0 = 5U/2 - 5J$ — химпотенциал, соответствующий полузаполнению.

Данная форма позволяет сразу же отыскать все энергетические уровни, исходя только лишь из классификации собственных состояний гамильтониана по значениям полного орбитального и полного спинового момента системы:

$$E = -(\mu - \mu_0)(N - 3) + (U - 3J)\,\frac{(N - 3)^2}{2} - J\left[2S(S + 1) + \frac{L(L + 1)}{2}\right] \tag{43}$$

N	L	S	E	Степень вырождения $g = (2L + 1)(2S + 1)$
0	0	0	0	1
1	1	1/2	$-\mu$	6
2	2	0	$-2\mu + U - J$	5
2	1	1	$-2\mu + U - 3J$	9
2	0	0	$-2\mu + U + 2J$	1
3	2	1/2	$-3\mu + 3U - 6J$	10
3	1	1/2	$-3\mu + 3U - 4J$	6
3	0	3/2	$-3\mu + 3U - 9J$	4
4	2	0	$-4\mu + 6U - 11J$	5
4	1	1	$-4\mu + 6U - 13J$	9
4	0	0	$-4\mu + 6U - 8J$	1
5	1	1/2	$-5\mu + 10U - 20J$	6
6	0	0	$-6\mu + 15U - 30J$	1