Sokelektron rendszerek leírása
Determináns hullámfv.

- spinpályák: $\psi = \psi(\underline{r}, \sigma) = \psi(\underline{x})$

$$\hat{S}_z \psi(\underline{r}, \alpha) = \frac{1}{2}\hbar\, \psi(\underline{r}, \alpha)$$

$$\hat{S}_z \psi(\underline{r}, \beta) = -\frac{1}{2}\hbar\, \psi(\underline{r}, \beta)$$

spin ~ „saját" imp. momentum

kevert spinállapot: $c_\alpha \psi(\underline{r}, \alpha) + c_\beta \psi(\underline{r}, \beta)$

$\sigma_1 = \alpha$, $\sigma_2 = \beta$ $\quad \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle = \delta_{ij}$

$\alpha \to \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\beta \to \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\left.\begin{aligned} \psi(\underline{r}, \alpha) &= \psi(\underline{r})\alpha = \psi(\underline{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \psi(\underline{r}, \beta) &= \psi(\underline{r})\beta = \psi(\underline{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}\right\}$$

~ két komponensű reprezentáció

skalárszorzat:

$$\langle \psi_1(\underline{r}, \sigma_1) | \psi_2(\underline{r}, \sigma_2) \rangle = \int \psi_1^*(\underline{r}) \psi_2(\underline{r})\, d\underline{r}\ \underbrace{\langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle}_{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}$$

Pauli-mátrixok:

$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$, ahol

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\Longleftrightarrow \quad [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$$

$$\vdots$$

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Sokrészecske rendszerek: $\underline{\hat{S}} = \sum_i \underline{\hat{s}}_i$

$$\underbrace{[\hat{H}, \hat{S}_z] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{S}^2] = 0}$$

A $\hat{H}$ sajátállapotai ${}^{2S+1}\psi_{m_S}$ alakúak

$$\hat{S}_z\, {}^{2S+1}\psi_{m_S} = m_S \hbar\, {}^{2S+1}\psi_{m_S} \qquad S = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \ldots$$

$$\hat{S}^2\, {}^{2S+1}\psi_{m_S} = \hbar^2 S(S+1)\, {}^{2S+1}\psi_{m_S} \qquad m_S = -S, -S+1, \ldots, S-1, S$$

- Pauli-elv

  Az e^- rendszer Ψ-je antiszimmetrikus

$$\Psi_{e^-}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \ldots, \underline{x}_i, \ldots, \underline{x}_j, \ldots) = -\Psi_{e^-}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \ldots, \underline{x}_j, \ldots, \underline{x}_i, \ldots)$$

- Slater-determináns

  Antiszimmetrikus hullámfv.-t kapunk a determináns segítségével:

$$\Psi_{e^-} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\underline{x}_1) & \varphi_1(\underline{x}_2) & \ldots & \varphi_1(\underline{x}_N) \\ \varphi_2(\underline{x}_1) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ \varphi_N(\underline{x}_1) & \varphi_N(\underline{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\underline{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \operatorname{Det} \underline{\underline{\varphi}},$$

ahol $(\underline{\underline{\varphi}})_{ij} = \varphi_i(\underline{x}_j)$

~ emlékeztető: $\operatorname{Det} \underline{\underline{A}} = \sum_{\{p_1, p_2, \ldots, p_N\}} (-1)^P A_{1p_1} A_{2p_2} \ldots A_{Np_N}$

$$= \sum_{\hat{P}} (-1)^P \prod_{i=1}^{N} A_{ip_i}$$

$\{p_1, p_2, \ldots, p_N\}$ → $1, 2, \ldots, N$ számok $\forall$ permutációján fut végig

P: a felcserélések száma

$$\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}^T = \operatorname{Det} \underline{\underline{A}}$$

$$\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}\,\underline{\underline{B}} = \operatorname{Det} \underline{\underline{A}} \operatorname{Det} \underline{\underline{B}}$$

$$\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}^{-1} = \left(\operatorname{Det} \underline{\underline{A}}\right)^{-1}$$

ha $\underline{\underline{A}}$-nak vannak lineárisan összefüggő sorai $\Rightarrow$ $\det \underline{\underline{A}} = 0$

$$\boxed{\text{Sorok és oszlopok felcserélésekor a det. előjelet vált!}}$$

↳ teljesül a Pauli-elv

- elsősorban zárt héjú molekulákkal fogunk foglalkozni: ezek az $S_z = 0$ spinhez tartoznak

Magyar-könyv

- Det. hullámfv.-ek invarianciája a betöltött pályák forgatására

$$\varphi_j'(\xi) = \sum_{i\in occ.} U_{ji}\,\varphi_i(\xi) = \sum_{i \in occ.} U_{ji}\,(\underline{\underline{\varphi}})_{i\xi}$$

unitér-tr. $\underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{U}}^+ = \underline{\underline{I}}$

mostantól a φ_i spinpálya

(21)

$$\underline{\underline{\varphi}}' = \underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{\varphi}}$$

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N!}}\,\mathrm{Det}\,(\underline{\underline{\varphi}}') = \frac{1}{\sqrt{N!}}\,\mathrm{Det}\,(\underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{\varphi}}) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\,\mathrm{Det}\,\underline{\underline{U}}\;\mathrm{Det}\,\underline{\underline{\varphi}} \underset{\mathrm{Det}\,\underline{\underline{U}}=1}{=} \frac{1}{\sqrt{N!}}\,\mathrm{Det}\,\underline{\underline{\varphi}} = \Psi$$

$$\underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{U}}^+ = \underline{\underline{I}} \Rightarrow \mathrm{Det}\,\underline{\underline{U}}\;\mathrm{Det}\,\underline{\underline{U}}^+ = 1$$

$$\mathrm{Det}\,\underline{\underline{U}}\,(\mathrm{Det}\,\underline{\underline{U}})^* = 1$$

$\Leftarrow$ $\underline{\underline{U}}$ fázisát tehinthetjük 1-nek!

- Az antiszimmetrizáló operátor

$$\Psi_{e^-} = \hat{A}\,(\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)\ldots\varphi_N(N))$$

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}}(-1)^p\,\hat{P}$$

permutálja a koord. indexeket

$$\Psi_{e^-} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\hat{P}}(-1)^p\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(P_i)$$

~ $\hat{A}$ „majdnem" idempotens

$$\hat{A}\hat{A} = \left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2\sum_{\hat{P}}(-1)^p\,\hat{P}\sum_{\hat{Q}}(-1)^q\,\hat{Q} = \frac{1}{N!}\sum_{\hat{P}\hat{Q}}(-1)^{p+q}\,\hat{P}\hat{Q}$$

rögzített $\hat{P}$ mellett a $\hat{P}\hat{Q}$ végigfut az összes permutáción!

$$= \frac{1}{N!}\sum_{\hat{P}}\sum_{\hat{R}}(-1)^r\,\hat{R} = \sum_{\hat{R}}(-1)^r\,\hat{R}$$

$$= \sqrt{N!}\,\hat{A}$$

$\Rightarrow$ $\hat{A}$ egy $\sqrt{N!}$ szorzótól eltekintve idempotens!

- $\hat{A}$ hermitikus

$$\langle \Phi(1,2,\dots,N) | \Psi(1,2,\dots,N) \rangle = \langle \hat{P}\Phi | \hat{P}\Psi \rangle =$$

$$\langle \Phi(P_1, P_2, \dots, P_N) | \Psi(P_1, P_2, \dots, P_N) \rangle$$

$$\langle \hat{A}\Phi | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}} (-1)^P \langle \underset{\uparrow \hat{P}^{-1}}{\hat{P}\Phi} | \underset{\uparrow \hat{P}^{-1}}{\Psi} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}} (-1)^P \langle \Phi | \hat{P}^{-1}\Psi \rangle$$

$$\hat{R} = \hat{P}^{-1}$$

$$\underset{r = p}{=} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{R}} (-1)^r \langle \Phi | \hat{R}\Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{A}\Psi \rangle$$

~ praktikus formula:

$$\sum_{\hat{P}} (-1)^P \prod_i \varphi_i(P_i) = \sum_{\hat{P}} (-1)^P \prod_i \varphi_{P_i}(i)$$

- Slater-szabályok

1, átfedés

$$U = \hat{A}(u_1(1)\, u_2(2) \dots u_N(N)) = \hat{A} \prod_i u_i(i)$$

$$V = \hat{A} \prod_j v_j(j)$$

u_i és v_j fv-ek egy φ_i bázis elemei közül vannak válogatva

φ_i, $i=1,\dots$ ortonorm. bázis

$$\langle U | V \rangle = \langle \hat{A} \prod_i u_i(i) | \hat{A} \prod_i v_i(i) \rangle$$

$$= \sqrt{N!} \langle \prod_i u_i(i) | \hat{A} \prod_i v_i(i) \rangle =$$

$$\sum_{\hat{P}} (-1)^P \prod_i \underbrace{\langle u_i(i) | v_{P_i}(i) \rangle}_{S_{iP_i}} = \mathrm{Det}(\underline{\underline{S}})$$

- ha van olyan u_i, ami ortogonális $\forall\, v_i$-re, akkor $\langle U | V \rangle = 0$
- ha $U = V$ és $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$ $\forall\, i,j$-re $\Rightarrow$ $S_{ik} = \delta_{ik}$ és $\langle U | V \rangle = 1$ (ez igazolja az $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ norm. faktort)

($\uparrow$ csak az a permutáció ad járulékot, ahol $P_i = i$ $\forall\, i$-re)

2, $1\bar{e}$ operátorok

$$\langle U|\hat{H}_1|V\rangle \overset{\uparrow}{=} \sqrt{N!}\,\langle \prod_i u_i(i)|\sum_j \hat{h}(j)|\hat{A}\prod_k v_k(k)\rangle =$$

$[\hat{A},\hat{H}_1]=0$ $\quad\left(\text{pl: } \hat{H}_1 = -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i - \sum_i\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}\right)$

$$= \sum_j \sum_{\hat{P}} (-1)^p \langle \Big[\prod_{i\neq j} u_i(i)\Big] u_j(j)|\hat{h}(j)|\Big[\prod_{i\neq j} v_{p_i}(i)\Big] v_{p_j}(j)\rangle =$$

$$= \sum_j \sum_{\hat{P}} (-1)^p \langle u_j|\hat{h}|v_{p_j}\rangle \prod_{i\neq j}\langle u_i(i)|v_{p_i}(i)\rangle$$

itt nem jelenhet meg az u_j, mert itt sincs u_j!

– ha $U = V$ a permutációkra vett összegből csak $\underbrace{\prod_{i\neq j}\langle u_i|u_i\rangle}_{1}$ tag nem nulla $\Rightarrow p_j = j \Rightarrow P = 1$

$$\langle U|\hat{H}_1|U\rangle = \sum_j \langle u_j|\hat{h}|u_j\rangle$$

$V = \hat{A}(v_1 v_2 \ldots v_{k-1} v_k v_{k+1} \ldots)$
$U = \hat{A}(v_1 v_2 \ldots v_{k-1} u_e v_{k+1} \ldots)$

– ha $U = V(k \to e)$, azaz $u_1 = v_1,\ u_2 = v_2, \ldots$, de v_k helyén u_e van

$$\langle U|\hat{H}_1|V\rangle = \underbrace{\langle u_e|\hat{h}|v_k\rangle}$$

$\langle\rangle$ csak az $\langle u_j|\hat{h}|v_{p_j}\rangle = \langle u_e|\hat{h}|v_k\rangle$ tag nem nulla!

– ha az eltérés nagyobb az egyszeres gerjesztésnél:

$$\langle U|H_1|V\rangle = 0$$

3, $2\bar{e}$ operátorok $\quad \hat{H}_2 = \sum_{i,j}^{i<j} \hat{g}(i,j)$

$$\langle U|\hat{H}_2|V\rangle \overset{\uparrow}{=} \sqrt{N!}\,\langle \prod_k u_k(k)|\hat{H}_2 \hat{A}\prod_k v_k(k)\rangle =$$

$[\hat{H}_2,\hat{A}]=0$ $\quad\left(\text{pl.: } \hat{H}_2 = \sum_{\boxed{i<j}} \frac{1}{r_{ij}}\right)$

$$= \sum_{\substack{i,j\\ \boxed{i<j}}} \langle \prod_k u_k(k)|\hat{g}(i,j)|\sum_{\hat{P}}(-1)^p \prod_{\substack{\nu\neq i\\ \nu\neq j}} v_{p_\nu}(\nu)\, v_{p_i}(i)\, v_{p_j}(j)\rangle$$

$$= \sum_{\substack{i,j\\ \boxed{i<j}}} \sum_{\hat{P}} (-1)^p \langle u_i(i) u_j(j)|\hat{g}(i,j)|v_{p_i}(i) v_{p_j}(j)\rangle \prod_{\nu\neq i,j}\langle u_\nu(\nu)|v_{p_\nu}(\nu)\rangle$$

a v_{p_ν} sem u_i, sem u_j nem lehet!

– ha $U = V$ $\quad i = P_i\ ;\ j = P_j \Rightarrow P = 1$

$$\langle U|\hat{H}_2|U\rangle = \sum_{\substack{i,j\\ i<j}} \{ \langle u_i(1)\, u_j(2)|\hat{g}(1,2)|u_i(1)\, u_j(2)\rangle -$$

$$\langle u_i(1)\, u_j(2)|\hat{g}(1,2)|u_j(1)\, u_i(2)\rangle \}$$

$i \to 1\ ;\ j \to 2$ $\quad \hat{C}\ i = P_j\ ;\ j = P_i \Rightarrow P = -1$

megj.: a $\sum\limits_{i<j}$ helyett $\frac{1}{2}\sum\limits_{i,j}$ is írható!!!

– ha $U = V(k \to e)$ $\quad V = \hat{A}(v_1 v_2 \ldots v_{k-1} v_k v_{k+1} \ldots)$

$U = \hat{A}(v_1, v_2, \ldots v_{k-1} u_e v_{k+1} \ldots)$

$$\langle U|\hat{H}_2|V\rangle = \sum_{\substack{j\\ k<j}} \langle u_e(k)\, v_j(j)|\hat{g}(k,j)|v_k(k)\, v_j(j)\rangle$$

$i = k$ $\quad \hat{C}\ k = P_k\ ;\ j = P_j \Rightarrow P = 1$

$$- \sum_{\substack{j\\ k<j}} \langle u_e(k)\, v_j(j)|\hat{g}(k,j)|v_j(k)\, v_k(j)\rangle$$

$\hat{C}\ k = P_j\ ;\ j = P_k \Rightarrow P = -1$

$$+ \sum_{\substack{i\\ i<k}} \langle v_i(i)\, u_e(k)|\hat{g}(i,k)|v_i(i)\, v_k(k)\rangle$$

$j = k$ $\quad (i \leftrightarrow j$ index csere!!!)

$$- \sum_{\substack{i\\ i<k}} \langle v_i(i)\, u_e(k)|\hat{g}(i,k)|v_k(i)\, v_i(k)\rangle$$

$\hat{C}\ P_i = k\ ;\ P_k = i \Rightarrow P = -1$

$$= \sum_{j} \langle u_e(1)\, v_j(2)|\hat{g}(1,2)|v_k(1)\, v_j(2)\rangle$$

$$- \sum_{j} \langle u_e(1)\, v_j(2)|\hat{g}(1,2)|v_j(1)\, v_k(2)\rangle$$

(a $j = e$ tagok kiesnek!)

– ha $U = V(m \to m', n \to n') = \hat{A}(v_1 v_2 \ldots v_{m-1} v_{m'} v_{m+1} \ldots v_{n-1} v_{n'} v_{n+1} \ldots)$

$$\langle U|\hat{H}|V\rangle = \langle u_{m'}(1)\, u_{n'}(2)|\hat{g}(1,2)|v_m(1)\, v_n(2)\rangle -$$

$$\langle u_{m'}(1)\, u_{n'}(2)|\hat{g}(1,2)|v_n(1)\, v_m(2)\rangle$$

jelölés: $\langle u_i(1)\, u_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|u_k(1)\, u_e(2)\rangle = \langle \underset{1}{i}\, \underset{2}{j}|\underset{1}{k}\, \underset{2}{e}\rangle = (\underset{1}{i}\, \underset{1}{k}|\underset{2}{j}\, \underset{2}{e})$

$\langle u_i|\hat{h}|u_j\rangle = h_{ij}$

megj.: figyelni kell az előjelre: $\langle u_1 u_2 u_3|\hat{H}_1|u_1 u_4 u_3\rangle = h_{24}$, de

$\langle u_1 u_2 u_3|\hat{H}_1|u_1 u_3 u_4\rangle = -h_{24}$, mert $|u_1, u_3, u_4\rangle = -|u_1 u_4 u_3\rangle$

A variációs elv

(Mayer: Simple Theorems, Proofs, and...)

- A variációs tétel az alapállapotra

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

; ahol Ψ tetszőleges, E_0 és Ψ_0 az alapáll.-hez tartoznak: $\hat{H}\Psi_0 = E_0 \Psi_0$

$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$, $i = 1, 2, \ldots$ a gerjesztett áll.-ok

$$\Psi = \sum_{i=0} c_i \Psi_i$$

biz.:

$$E = \sum_{i,j} c_i c_j \frac{\langle \Psi_i | \overbrace{\hat{H} | \Psi_j \rangle}^{E_j \Psi_j}}{\underbrace{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_{i=0} E_i c_i^2}{\sum_{k=0} c_k^2} \geq \frac{\sum_{i=0} c_i^2 E_0}{\sum_{k=0} c_k^2} = E_0$$

$$= \sum_{i,j} c_i c_j \underbrace{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_{k=0} c_k^2$$

~ variációs módszerek: a Ψ_0 alakját $\Psi(\underline{d})$-vel közelítjük, ahol $\underline{d}$ az optimálandó paraméterek halmaza. Minimalizáljuk a $\frac{\langle \Psi(\underline{d}) | \hat{H} | \Psi(\underline{d}) \rangle}{\langle \Psi(\underline{d}) | \Psi(\underline{d}) \rangle}$ Rayleigh-hányadost a hullámfv. paraméterei ($\underline{d}$) szerint:

$$\frac{\partial}{\partial d_k} \frac{\langle \Psi(\underline{d}) | \hat{H} | \Psi(\underline{d}) \rangle}{\langle \Psi(\underline{d}) | \Psi(\underline{d}) \rangle} = 0 \text{ , } \forall k\text{-ra}$$

- funkcionálok: fv.-ek, amelyek függvényekhez számokat rendelnek: $g(x) \longrightarrow \mathbb{R}$

pl.: $F[g(x)] = \int_0^1 g^2(x)\,dx$

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

- funkcionálok variációja

egyváltozós fv.-ekre: $y(x+\Delta x) - y(x) \underset{\Delta x \to 0}{=} dy + \mathcal{O}(\Delta x^2)$

ha $y(x)$-nek szélsőértéke van $dy = 0$

funkcionálokra: $F[\psi + \delta\psi] - F[\psi] = \delta F + \mathcal{O}(\delta\psi^2)$

ha a $F[\psi]$-nek szélsőértéke van $\delta F = 0$

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

(ψ itt lehet általános alakú v. rögzített alakú [pl. det.])

→ vizsgáljuk, hogy mikor 0 a $\delta E[\psi]$ variáció!

$$\delta E[\psi] = \frac{\langle\psi+\lambda\eta|\hat{H}|\psi+\lambda\eta\rangle}{\langle\psi+\lambda\eta|\psi+\lambda\eta\rangle} - \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

$\delta\psi = \lambda\eta$, $\lambda \ll 1$

↳ tetszőleges (határ felt. kielégítő) fv.

$$\langle\psi+\lambda\eta|\psi+\lambda\eta\rangle \simeq \langle\psi|\psi\rangle + \lambda(\langle\psi|\eta\rangle + \langle\eta|\psi\rangle)$$

$$\simeq \left[\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \lambda\langle\eta|H|\psi\rangle + \lambda\langle\psi|H|\eta\rangle\right]\cdot\left(\frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle} - \frac{\lambda(\langle\psi|\eta\rangle + \langle\eta|\psi\rangle)}{\langle\psi|\psi\rangle^2}\right) - \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

λ-ban 1. rendig

$$= -\lambda\langle\eta|\psi\rangle \underbrace{\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle^2}}_{E/\langle\psi|\psi\rangle} + \lambda\frac{\langle\eta|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} + \text{c.c.} = 0$$

$\Downarrow$

$$\underbrace{\langle\delta\psi|\hat{H} - E|\psi\rangle = 0}_{\text{a variációs tétel általános alakja (gerj. áll.-okra is igaz!)}}$$

$\Rightarrow$ ha ψ tetszőleges fv., akkor az $E[\psi]$ variációja akkor nulla, ha $\hat{H}\psi = E\psi$, azaz a ψ sajátállapot, az E sajátérték.

- A Brillouin-tétel

Tfh. Ψ determináns hullámfv. és $\delta E[\Psi]=0$

$$\Psi = \hat{A} \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(i) \quad ; \quad \Psi + \delta\Psi = \hat{A} \prod_{i=1}^{N} \left(\varphi_i(i) + \delta\varphi_i(i)\right)$$

ortogonális az összes φ_j $(j=1..N)$-re!

$$\prod_{i=1}^{N} (\varphi_i + \delta\varphi_i) = \prod_i \varphi_i + \sum_k \delta\varphi_k \prod_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^{N} \varphi_i + \underbrace{\sum_{\substack{k,l \\ k\neq l}} \delta\varphi_k \delta\varphi_l \prod_{\substack{i=1 \\ i\neq k \\ i\neq l}}^{N} \varphi_i + \dots}_{\approx 0}$$

$$\Psi + \delta\Psi = \Psi + \sum_{k=1}^{N} \lambda_k \hat{A}\, \varphi_k'(k) \prod_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^{N} \varphi_i$$

normált fv.!

ha a $\delta\varphi_j$-nek volna járuléka a betöltött altérben, az a det. tulajdonságai miatt nem adna járulékot

$$= \underbrace{\Psi + \sum_{k=1}^{N} \lambda_k \Psi_1(\varphi_k \rightarrow \varphi_k')}$$

a $\delta\Psi$-t kifejtettük az 1x-en gerjesztett det.-ok szerint!

variációs tétel: $\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$

$$\sum_{k=1}^{N} \lambda_k^* \langle \Psi_1(\varphi_k \rightarrow \varphi_k') | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$$

, mivel λ_k-k tetszőlegesek

$$\langle \Psi_1(\varphi_k \rightarrow \varphi_k') | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \quad \forall\, \varphi_k \in \text{occ és } \forall\, \varphi_k' \in \text{virt fv.-re}$$

Brillouin-tétel:

$\Rightarrow$ Ha a Ψ det. stacionárius, akkor az 1x-es gerjesztéssel vett mátrixelem 0.

$$\boxed{\langle \Psi_1(\varphi_k \rightarrow \varphi_k') | \hat{H} | \Psi \rangle = 0}$$