Введём понятие ***упорядоченной вероятностной функции*** B($\mathbf{r_1}$, $\mathbf{r_2}$).
Пусть у нас две частицы, которые различимы. Напишем на одной маркером «1», а на другой «2».
Определение. Упорядоченная вероятностная функция B($\mathbf{r_1}$, $\mathbf{r_2}$) – вероятность найти первую частицу в точке $\mathbf{r_1}$, а вторую в точке $\mathbf{r_2}$ ***одновременно!***

Упражнение 1. Пусть нам явно дана $№_p(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, t)$. Найти вероятность найти первую частицу в точке с радиус-вектором **r.**
Решение. Про вторую частицу нам не сказано ничего, она может быть где угодно. Поэтому

$$B(\bar{r}_1) = \iiint\limits_{R^3} B(\bar{r}_1, \bar{r}_2)\, d^3V(\bar{r}_2)$$

Упражнение 2. Записать условие нормировки для упорядоченной вероятностной функции.
Проще всего использовать результат прошлого упражнения:

$$1 = \iiint\limits_{R^3} \left[\iiint\limits_{R^3} B(\bar{r}_1, \bar{r}_2)\, d^3V(\bar{r}_2) \right] d^3V(\bar{r}_1)$$

Т.е.

$$1 = \iiint\limits_{R^3} \iiint\limits_{R^3} B(\bar{r}_1, \bar{r}_2)\, d^3V_1\, d^3V_2$$

Теперь мы можем ввести понятие ВФ многих частиц.
Это $\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, t)$ такая что, $|\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, t)|^2 = B(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, t)$.

А теперь решим задачу на атом гелия.

Принцип тождественности проявляется лишь в том случае, когда число одинаковых элементарных частиц $N \geq 2$. Мы рассмотрим простейшую систему, содержащую два электрона – атом гелия.
Уравнение Шредингера для такого атома имеет вид:

$$\hat{H}\Psi\ (1,2) = E\Psi\ (1,2) \qquad (1)$$

где оператор

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + U_1 + \hat{T}_2 + U_2 + U_{12}$$

- представляет собой гамильтониан атомной системы, в котором:

$$\hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 \text{ и } \hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2$$

- операторы кинетической энергии первого и второго электронов,

$$U_1 = -\frac{2e^2}{r_1} \text{ и } U_2 = -\frac{2e^2}{r_2}$$

- потенциальные энергии первого и второго электронов в поле ядра (r_1 и r_2 – расстояния электронов от ядра), а

$$U_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$$

- потенциальная энергия отталкивания двух электронов (r_{12} – расстояние между электронами).

Наличие именно этой величины, как известно, не дает возможности найти такую систему координат, в которой переменные можно было бы разделить.
Наиболее простым и наглядным приближенным методом решения такого уравнения является теория возмущений, используемая в случае, когда малой величиной U_{12} в уравнении (1) в нулевом приближении можно пренебречь. Удалив этот член, мы получим уравнение Шредингера в нулевом приближении, которое можно записать в виде:

$$\hat{H}\Psi\ (1,2) = E\Psi\ (1,2), \quad \hat{H} = \hat{T}_1 + U_1 + \hat{T}_2 + U_2,$$

Если что, записи $\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$ и $\Psi(1,2)$ равноценны.
А далее применяется метод Фурье для решения дифура (в операторах кинетической энергии на самом деле зашит оператор Лапласа). Будем искать решения в виде $\Psi(1,2)=f(1)g(2)$.

Запишем оператор $\hat{H}$ как $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, тогда

$$\hat{H}_1 + \hat{H}_2\ (f(1) + g(2)) = E\, f(1)\, g(2)$$

Поделив всё на f(1)g(2), получим

$$\begin{cases} \hat{H}_1 f(1) = E_1 f(1) \\ \hat{H}_2 g(2) = E_2 g(2) \end{cases}$$

А эти уравнения мы уже решать умеем. Это ВФ атома водорода $\Psi_{nl}()$.
Можно сказать, что $f()=\varphi_{n1l1}()$, $g()=\varphi_{n2l2}()$. Как мы видим, n и l для каждого электрона могут быть разные, поэтому нужно ввести целых четыре целых параметра.
Однако их число можно сократить, введя новый параметр. Назовём его «***суммарным квантовым числом***» и будем обозначать буквой «ш».
Зная n и l, мы можем однозначно определять ш и наоборот, пользуясь этой таблицей:

n	l	Ш
0	0	0
1	0	1
1	1	2
2	0	3
2	1	4
2	2	5
3	0	6

И т.д.
Тем самым мы можем снизить число индексов. Вместо n_1 и l_1 будет $ш_1$, вместо n_2 и l_2 будет $ш_2$. Или, что ещё лучше, $ш_1$ будет ш, а $ш_2$ – щ.
Итак, $f(\mathbf{r_1})=\varphi_ш(\mathbf{r_1})$, $g(\mathbf{r_2})=\varphi_щ(\mathbf{r_2})$.
Т.к. $\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$ есть произведение $\varphi_ш(\mathbf{r_1})^* \varphi_щ(\mathbf{r_2})$.

Итак, решению уравнению Шрёдингера, например, удовлетворяет $\varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_2(\mathbf{r_2})$. И любая линейная комбинация тоже годится, $\varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_2(\mathbf{r_2}) - 3\varphi_4(\mathbf{r_1})^* \varphi_3(\mathbf{r_2})$.

Это можно записать в виде вот такой вот бесконечной суммы:

$$\sum_{ш=0}^{\infty} \sum_{щ=0}^{\infty} A_{шщ} \varphi_ш(\bar{r}_1) \varphi_щ(\bar{r}_2)$$

(Я ещё добавил коэффициенты нормировки для красоты. На самом деле на нормировку тут проще забить, чтобы не таскать коэфы)
Но у нас есть дополнительное требование, которое накладывается сверху: симметричность или антисимметричность ВФ.
Хотите видеть в ответе $\varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_2(\mathbf{r_2})$ – извольте добавить также $\varphi_2(\mathbf{r_1})^* \varphi_1(\mathbf{r_2})$. Добавите с коэфом +1 – будет симметричная ВФ:
$\varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_2(\mathbf{r_2}) + \varphi_2(\mathbf{r_1})^* \varphi_1(\mathbf{r_2})$
Добавите с коэфом -1 – будет антисимметричная ВФ:

$\varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_2(\mathbf{r_2}) - \varphi_2(\mathbf{r_1})^* \varphi_1(\mathbf{r_2})$.

А мы можем в этой самой бесконечной сумме сочетать симметричные и антисимметричные ВФ?
Например:
$\varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_2(\mathbf{r_2}) + \varphi_2(\mathbf{r_1})^* \varphi_1(\mathbf{r_2}) + \varphi_1(\mathbf{r_1})^* \varphi_4(\mathbf{r_2}) - \varphi_4(\mathbf{r_1})^* \varphi_1(\mathbf{r_2})$
Для пары (1,2) мы написали симметричную ВФ, а для пары (1,4) антисимметричную. Ну норм же? Да, если разные пары индексов.

Может возникнуть заблуждение, мол-де, должны быть все одного типа, и определяться это должно тем, с чем мы работаем – бозонами или фермионами. Электроны – фермионы, поэтому мы пишем только антисимметричные ВФ.
Это не так, потому что истинная ВФ на самом деле имеет вид $\Psi(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2})^* S(s_1,s_2)$. В случае замены электронов местами, если они имели противоположный спин, у спиновой функции S(,) поменяется знак, иначе не поменяется.
Так что можно писать и симметричные ВФ, и антисимметричные. В любом случае мы можем подогнать $S(s_1,s_2)$, чтобы уже $\Psi(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2})^* S(s_1,s_2)$ была антисимметричная. Но помним:

Введя новое обозначение
$\Phi^c_{шщ} = \varphi_ш(\mathbf{r_1})^* \varphi_щ(\mathbf{r_2}) + \varphi_щ(\mathbf{r_1})^* \varphi_ш(\mathbf{r_2})$ (спины противонаправлены)
$\varphi^a_{шщ} = \varphi_ш(\mathbf{r_1})^* \varphi_щ(\mathbf{r_2}) - \varphi_щ(\mathbf{r_1})^* \varphi_ш(\mathbf{r_2})$ (спины сонаправлены)
Получим окончательный ответ:

$$\sum_{ш=0}^{\infty} \sum_{щ=ш}^{\infty} C_{шщ} \varphi^{a/c}_{шщ}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$$

Обозначение «a/c» однозначает, что для каждой пары выбирается или симметричная, или антисимметричная ВФ.
Обратите внимание, что суммирование по щ начинается не с 0, как было раньше, а с ш. Тем самым мы пробегаем все возможные пары индексов, и каждую ровно один раз.

Небольшое замечание насчёт антисимметричной ВФ: если её индексы равны, она равна нулю. А вот и принцип Паули к нам подъехал: ну не могут в атоме гелия электроны с одним и тем же спином иметь одно и тоже суммарное и квантовое число! Или n, или l должны у них различаться.

Хорошо, а где же тут обменный интеграл? Потому что мы до сих пор не учли поправку, связанную с притяжением электронов:

$$U_{12} = \frac{e^2}{r_{12}},$$

Учитывать мы её будем, разумеется, в рамках теории возмущений.

Обычно студенты очень боятся теории возмущений и считать по ней поправки энергии. Действительно, на лекциях теория возмущений рассказывается долго и со сложными формулами. Более того, Попов достаточно выводит поправку для случая с непрерывным спектром, а для дискретного спектра говорит «там все мои выкладки не работают, но там всё в целом аналогично, сами выведите». Как вы понимаете, спектры, как правило, дискретны, в т.ч. в нашей задаче ☺

Сейчас я вас научу искать поправки по теории возмущений за полминуты. Нестрого, но очень просто и быстро. Засекайте время.

Пусть у нас гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

Где оператор возмущения $\hat{W}$ мал по сравнению с оператором $\hat{H}_0$.

Тогда СФ уравнений

$$\hat{H}_0 \Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Будут отличаться несильно.

А коли так, то давайте подсчитаем энергию ***нового*** гамильтониана, но со ***старыми*** ВФ как среднее значение нового гамильтониана:

$$E_n^{\text{новую}} = \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle$$

Вуаля, мы нашли новую энергию n-того уровня! Была она, например, ħω(n+1/2), например, станет ħω(n+23/47). Чуть-чуть сдвинулась.

Как правило, нас интересует не сама новая энергия, а как раз сдвиг, та самая поправка. Можно просто вычесть из новой энергии старую, а можно поступить иначе, заменив новый гамильтониан на оператор возмущения:

$$\text{поправка } E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle.$$

Дабы убедиться, что эта схема рабочая, напишем три уравнения над другом, как будто вычитая числа в столбик:

$$\text{новая } E_n = \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle$$
$$- \text{старая } E_n = \langle \varphi_n | \hat{H}_0 | \varphi_n \rangle$$
$$\text{поправка } E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle$$

Что и требовалось доказать ☺

Итак, основная формула для теории возмущений, которую следует знать, как «Отче наш»: $\text{поправка } E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle$.

Применим к нашей задаче:

$$\delta E^{a}_{шщ} = \langle \varphi^{a}_{ш} | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi^{a}_{щ} \rangle$$

$$\delta E^{c}_{шщ} = \langle \varphi^{c}_{ш} | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi^{c}_{щ} \rangle$$

Распишем подробно симметричные и антисимметричные ВФ:

$$\delta E^{a}_{шщ} = \frac{1}{2} \iiiint\!\!\int \frac{e^2}{r_{12}} \left(\varphi_{ш}(r_1) \varphi_{щ}(r_2) - \varphi_{щ}(r_2) \varphi_{ш}(r_1) \right)^2 d^3V_1 \, d^3V_2$$

$$\delta E^{c}_{шщ} = \frac{1}{2} \iiiint\!\!\int \frac{e^2}{r_{12}} \left(\varphi_{ш}(r_1) \varphi_{щ}(r_2) + \varphi_{щ}(r_2) \varphi_{ш}(r_1) \right)^2 d^3V_1 \, d^3V_2$$

Коэф ½ взялся от того, что по-хорошему симметричные и антисимметричные ВФ надо было изначально нормировать:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(1) \psi_m(2) + \psi_n(2) \psi_m(1) \}$$

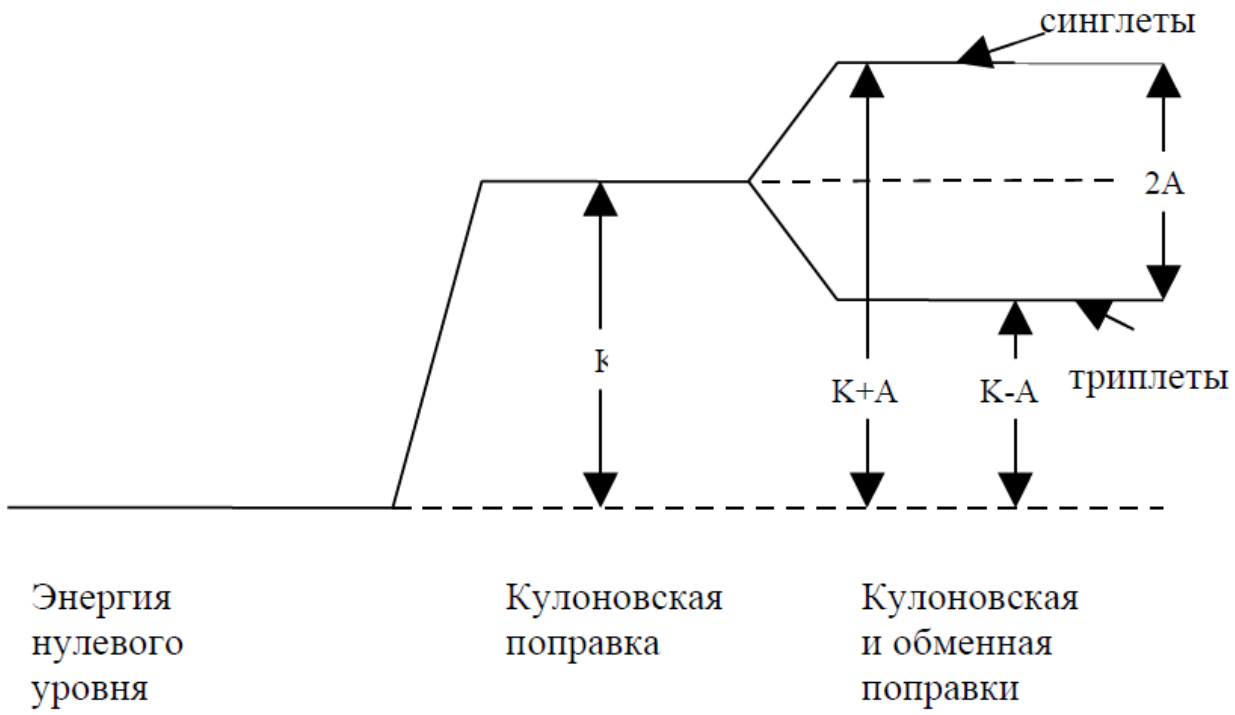
$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(1) \psi_m(2) - \psi_n(2) \psi_m(1) \}$$

Теперь воспользуемся формулами квадрата разности и квадрата суммы. И вот-то тут и вылезает тот самый обменный интеграл:

$$K_{шщ} = \int |\psi_{ш}(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_{щ}(2)|^2 dV_1 dV_2 ,$$

$$A_{шщ} = \int \psi^*_{ш}(1) \psi_{щ}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{щ}(1) \psi^*_{ш}(2) d_1 d_2$$

И мы можем подсчитать сдвиг ШЩ-того уровня:

$$\delta E^{c}_{шц} = K - A \; ; \; \delta E^{a}_{шц} = K + A$$

К – кулоновсная поправка,
А – обменная поправка.