

Operatori e trasformazioni esponenziali

appunti per il corso Chimica Teorica
corso di laurea magistrale in Chimica
ivo caccelli - ultima revisione maggio 2018

In memoria del dr. Alessandro Pierozzi che, studente di Chimica Teorica e laureando, digitalizzò questi appunti nella loro prima versione, sulla base di alcune note informali che usavo come scaletta nelle mie lezioni.

1 Operatori esponenziali

Le trasformazioni con operatori o matrici unitari sono identificate dalla seguente condizione

$$U U^+ = U^+ U = I \quad \text{da cui} \quad U^+ = U^{-1} \quad (1)$$

Il loro esteso uso nella chimica teorica deriva dalla importante proprietà applicando una trasformazione unitaria ad una base ortonormale, la risultante base sarà ancora ortonormale. Si abbia una base ortonormale φ_i ($i = 1, \dots, n$) e si esegua una trasformazione unitaria per ottenere una nuova base χ_i ($i = 1, \dots, n$). Arrangiando le funzioni in vettori riga $|\varphi\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n\rangle$ e colonna $\langle\varphi|$ si definisce la nuova base mediante gli elementi della matrice unitaria U

$$|\chi\rangle = |\varphi\rangle U \quad \langle\chi| = U^+ \langle\varphi|$$

La metrica nella nuova base è ancora la matrice identità I , come si dimostra facilmente

$$\langle\chi|\chi\rangle = U^+ \langle\varphi|\varphi\rangle U = U^+ U = I$$

La determinazione di una opportuna matrice unitaria può essere complicata a causa dei vincoli (1). Può essere comodo generare una matrice unitaria attraverso dei parametri completamente liberi da vincoli, cioè indipendenti gli uni dagli altri. A questo scopo si possono usare le trasformazioni esponenziali che hanno la particolarità che l'operatore (o la matrice) si trova all'esponente del numero e . Ovviamente bisogna stabilire una ricetta che permetta di far agire l'operatore su una funzione, ovvero bisogna escogitare un modo di portare l'operatore alla sinistra della funzione. Per fare ciò definiamo un operatore esponenziale attraverso la sua espansione in serie di Taylor

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} \quad (2)$$

\hat{A}^n è una sequenza dell'operatore ripetuta n volte e, come per i normali numeri, $\hat{A}^0 = 1$. Possiamo anche usare la matrice dell'operatore \hat{A} in una base completa ortonormale $A = \langle\chi|\hat{A}|\chi\rangle$ in cui $|\chi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots\rangle$ è un vettore riga e $\langle\chi|$ il corrispondente vettore colonna. La definizione dell'operatore esponenziale di una matrice quadrata è analoga alla precedente

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \quad (3)$$

in cui si verifica facilmente che

$$A^0 = \langle \chi | \hat{A}^0 | \chi \rangle = \langle \chi | 1 | \chi \rangle = I \quad (4)$$

$$A^n = \underbrace{\langle \chi | \hat{A} | \chi \rangle \langle \chi | \hat{A} | \chi \rangle \dots \langle \chi | \hat{A} | \chi \rangle}_n = \langle \chi | \hat{A}^n | \chi \rangle \quad (5)$$

in cui si è sfruttata la completezza della base $I = \sum |\chi\rangle\langle\chi|$. Si verifica anche che la matrice dell'operatore esponenziale è uguale all'esponenziale della matrice stessa

$$\langle \chi | e^{\hat{A}} | \chi \rangle = \left\langle \chi \left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} \right| \chi \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle \chi | \hat{A}^n | \chi \rangle \quad (6)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{\langle \chi | \hat{A} | \chi \rangle \langle \chi | \hat{A} | \chi \rangle \dots \langle \chi | \hat{A} | \chi \rangle}_n \quad (7)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n = e^A \quad (8)$$

Questa ultima proprietà si può riassumere dicendo che la matrice dell'operatore esponenziale $\langle \chi | e^{\hat{A}} | \chi \rangle$ equivale all'esponenziale della matrice dell'operatore e^A

Un'altra proprietà abbastanza intuitiva riguarda l'operatore aggiunto: l'aggiunto dell'operatore esponenziale è uguale all'esponenziale dell'operatore aggiunto

$$(e^A)^+ = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n \right)^+ = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (A^+)^n = e^{A^+} \quad (9)$$

e nel caso in cui l'operatore all'esponente è premoltiplicato per il numero immaginario i (per il quale vale $i^+ = -i$)

$$(e^A)^+ = e^{(iA)^+} = e^{-iA^+} \quad (10)$$

Una delle più importanti proprietà degli operatori esponenziali riguarda la situazione in cui all'esponente figurano due diversi operatori. Le tipiche relazioni che valgono per gli esponenziali numerici, continuano a valere per gli operatori esponenziali solo nel caso in cui i due operatori commutano tra di loro

$$e^A e^B = e^B e^A = e^{A+B} \quad \text{se e solo se} \quad [A, B] = 0 \quad (11)$$

Per convincersi di questa affermazione basta espandere almeno fino alla seconda potenza gli operatori esponenziali e verificare che le eguaglianze sopra valgono solo per operatori che commutano. In questo ultimo caso gli operatori si comportano in pratica come numeri.

L'ultima proprietà che consideriamo riguarda l'inverso di un operatore esponenziale che, come vedremo, gode delle stesse proprietà degli esponenziali numerici. Sfruttando la (11) si verifica che

$$e^A e^{-A} = e^{-A} e^A = 1 \quad (12)$$

dato ovviamente che $[A, -A] = 0$. La relazione sopra implica un'evidente definizione di operatore esponenziale inverso

$$(e^A)^{-1} = e^{-A} \quad (13)$$

Ricordando che il nostro scopo è lavorare con operatori unitari, consideriamo adesso le condizione cui deve soddisfare l'operatore (o la matrice) A affinché l'operatore e^A sia unitario

$$(e^A)^{-1} = (e^A)^+ \quad (14)$$

$$e^{-A} = e^{A^+} \quad (15)$$

$$-A = A^+ \quad (16)$$

cioè l'operatore A deve essere anti-hermitinao. Nel caso in cui l'esponente contenga il numero immaginario i

$$(e^{iS})^{-1} = (e^{iS})^+ \quad (17)$$

$$e^{-iS} = e^{-iS^+} \quad (18)$$

$$S = S^+ \quad (19)$$

l'operatore S deve essere hermitiano. Un caso importante di quest'ultima classe di operatori è l'operatore di evoluzione temporale per hamiltoniani indipendenti dal tempo, che permette di determinare la funzione d'onda nel tempo

$$\Psi(t) = e^{-iH(t-t_0)}\Psi(t_0) \quad (20)$$

E' chiaro che l'operatore esponenziale deve essere unitario, in modo che la norma della funzione d'onda sia costante nel tempo. Poiché H è hermitiano l'unitarietà è soddisfatta per l'operatore di evoluzione.

È facile dimostrare che

$$(e^A)^n = e^{nA} \quad (21)$$

di cui abbiamo già considerato il caso $n = -1$. Quindi vediamo che quando compare un solo operatore valgono le stesse proprietà degli esponenziali che hanno dei numeri o funzioni all'esponente, mentre se sono implicati due operatori che non commutano, allora occorre valutare caso per caso. Per esempio si dimostra che il commutatore

$$[A, e^{\lambda B}] = 0 \quad \text{se e solo se} \quad [A, B] = 0 \quad (22)$$

Prima di completare questa breve sezione proponiamo un esercizio: dimostrare che $Be^AB^{-1} = e^{BAB^{-1}}$.

1.1 Il teorema BCH

Dimostriamo adesso l'importante teorema di Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) che riguarda l'espressione $e^A B e^{-A}$. Come primo passo calcoliamo quanto segue

$$\frac{d}{d\lambda} e^{\lambda A} = \frac{d}{d\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \hat{A}^n \quad (23)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\lambda^{n-1}}{n!} \hat{A}^n \quad \text{manca il termine con } n=0 \quad (24)$$

$$= A \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} \hat{A}^m \quad \text{si è posto } m=n-1 \quad (25)$$

$$= A e^{\lambda A} \quad (26)$$

esattamente come se l'operatore (o la matrice) A fosse un numero. Consideriamo adesso l'espressione

$$F(\lambda) = e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} \quad (27)$$

e calcoliamone la derivata prima

$$\frac{d}{d\lambda} F(\lambda) = A e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} + e^{\lambda A} B (-A) e^{-\lambda A} = e^{\lambda A} [A, B] e^{-\lambda A} \quad (28)$$

La derivata seconda si ottiene derivando la derivata prima in cui $[A, B]$ prende il posto di B

$$\frac{d^2}{d\lambda^2} F(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} e^{\lambda A} [A, B] e^{-\lambda A} = e^{\lambda A} [A, [A, B]] e^{-\lambda A} \quad (29)$$

Continuando si riconosce una formula generale per la derivata n -esima

$$\frac{d^n}{d\lambda^n} e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = e^{\lambda A} \underbrace{[A, \dots [A, B]]}_n e^{-\lambda A} \quad (30)$$

n commutatori annidati

Adesso cerchiamo di calcolare l'operatore F per il valore di $\lambda = 1$ espandendo in serie di potenze di Taylor attorno a $\lambda = 0$

$$F(\lambda = 1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n F(\lambda)}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} (1-0)^n \quad (31)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{[A, \dots [A, B]]}_n \quad (32)$$

per cui il risultato finale del teorema BCH è

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2} [A, [A, B]] + \frac{1}{3!} [A, [A, [A, B]]] + \dots \quad (33)$$

Questo teorema è molto utile e verrà utilizzato diverse volte nel seguito del corso.

2 Trasformazioni unitarie in forma esponenziale di singoli determinanti

Il metodo di Hartree-Fock fornisce un criterio per determinare il miglior singolo determinante, da un punto di vista energetico, ovvero variazionale. Nei metodi cosiddetti post Hartree-Fock il singolo determinante assume una grande importanza essenzialmente come stato di riferimento, ovvero come stato di partenza su cui operare delle modifiche con lo scopo di ottenere funzioni d'onda il più possibile simili a quella esatta. In altri contesti il determinante di Hartree-Fock può anche rappresentare una scelta non ottimale. Inoltre nei metodi self-consistent durante le iterazioni occorre eseguire delle trasformazioni unitarie sugli orbitali, ovvero delle trasformazioni che permettano di passare da un singolo determinante ad un altro.

Vogliamo dimostrare che operando su un singolo determinante $|0\rangle$ con un opportuno operatore esponenziale

$$|\underline{0}\rangle = e^{i\hat{P}}|0\rangle \quad \text{con} \quad \hat{P} = \sum_{r,s} P_{rs} a_r^+ a_s \quad (34)$$

si ottiene un altro singolo determinante $|\underline{0}\rangle$ in cui gli spin orbitali originali φ_i sono stati trasformati in nuovi spin orbitali $\underline{\varphi}_i$. Poiché entrambi i determinanti devono essere normalizzati, la trasformazione deve essere unitaria.

$$\left. \begin{aligned} \left(e^{i\hat{P}} \right)^+ &= e^{-i\hat{P}^+} \\ \left(e^{i\hat{P}} \right)^{-1} &= e^{-i\hat{P}} \end{aligned} \right\} \implies \hat{P} = \hat{P}^+ \quad (35)$$

per cui \hat{P} deve essere un operatore hermitiano. Poiché la trasformazione è completamente determinata dai coefficienti P_{rs} ci si chiede quali proprietà essi devono soddisfare affinché la trasformazione risulti unitaria. In altre parole, quali condizioni deve soddisfare la matrice P affinché l'operatore \hat{P} sia hermitiano? L'espressione (34) può essere scritta come

$$\hat{P} = a^+ P a$$

dove a^+ è il vettore riga dei creatori $\{a_1^+, a_2^+, a_3^+, \dots\}$, a è il vettore colonna contenente i distruttori e P è la matrice dei coefficienti P_{rs} . L'operatore aggiunto è

$$\hat{P}^+ = (a^+ P a)^+ = a^+ P^+ a$$

per cui l'operatore all'esponente sarà hermitiano solo se $P = P^+$, ovvero la matrice P deve essere hermitiana.

Continuando ad usare il formalismo della seconda quantizzazione, lo stato $|0\rangle$ sarà scrivibile come un prodotto di creatori che agisce sullo spazio vuoto $|-\rangle$

$$|0\rangle = \prod_{j=1}^N a_j^+ |-\rangle = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \dots a_N^+ |-\rangle$$

Sfruttando la proprietà $e^{i\hat{P}} e^{-i\hat{P}} = 1$ si può scrivere la trasformazione (34) come

$$\begin{aligned} |\underline{0}\rangle &= e^{i\hat{P}} a_1^+ a_2^+ a_3^+ \dots a_N^+ |-\rangle \\ &= e^{i\hat{P}} a_1^+ \left(e^{-i\hat{P}} e^{i\hat{P}} \right) a_2^+ \left(e^{-i\hat{P}} e^{i\hat{P}} \right) a_3^+ \dots e^{i\hat{P}} a_N^+ \left(e^{-i\hat{P}} e^{i\hat{P}} \right) |-\rangle \\ &= \left(e^{i\hat{P}} a_1^+ e^{-i\hat{P}} \right) \left(e^{i\hat{P}} a_2^+ e^{-i\hat{P}} \right) \dots \left(e^{i\hat{P}} a_N^+ e^{-i\hat{P}} \right) e^{i\hat{P}} |-\rangle \\ &= \underline{a}_1^+ \underline{a}_2^+ \dots \underline{a}_N^+ e^{i\hat{P}} |-\rangle \end{aligned}$$

in cui si è definito

$$\underline{a}_j^+ = e^{i\hat{P}} a_j^+ e^{-i\hat{P}} \quad (36)$$

Vediamo quindi che il nuovo stato $|\underline{0}\rangle$ ha la stessa espressione di $|0\rangle$ con operatori di creazione trasformati, eccetto per il fattore $e^{i\hat{P}}|-\rangle$ che agisce direttamente sullo stato vuoto. Esaminiamolo in dettaglio

$$e^{i\hat{P}}|-\rangle = \left(1 + i\hat{P} + \frac{i^2}{2!}\hat{P}^2 + \dots \right) |-\rangle = |-\rangle \quad (37)$$

dato che la prima azione di P su $|-\rangle$ implica la distruzione di un elettrone per cui l'unico termine non nullo della serie è il termine di ordine zero. Quindi

$$|0\rangle = e^{i\hat{P}}|0\rangle = \prod_{j=1}^N e^{i\hat{P}} a_j^+ e^{-i\hat{P}} |-\rangle = \prod_{j=1}^N \underline{a}_j^+ |-\rangle \quad (38)$$

è ancora un singolo determinante di Slater.

Il prossimo obiettivo è di analizzare l'espressione $\underline{a}_j^+ = e^{i\hat{P}} a_j^+ e^{-i\hat{P}}$ in modo da verificare se è possibile una semplificazione che permetta di evitare la serie infinita di potenze. Utilizzando l'espansione BCH (33) si ottiene

$$\underline{a}_j^+ = a_j^+ + i[\hat{P}, a_j^+] + \frac{i^2}{2!}[\hat{P}, [\hat{P}, a_j^+]] \dots \quad (39a)$$

Sviluppiamo adesso i primi termini dell'espansione

$$\begin{aligned} [\hat{P}, a_j^+] &= \sum_{r,s} P_{rs} [a_r^+ a_s, a_j^+] = \sum_{r,s} P_{rs} (a_r^+ a_s a_j^+ - a_j^+ a_r^+ a_s) = \\ &= \sum_{r,s} P_{rs} (\delta_{js} a_r^+ + a_j^+ a_r^+ a_s - a_j^+ a_r^+ a_s) = \sum_{r,s} P_{rs} \delta_{js} a_r^+ = \sum_r P_{rj} a_r^+ \\ [\hat{P}, [\hat{P}, a_j^+]] &= \sum_{rs} \sum_t P_{rs} P_{tj} [a_r^+ a_s, a_t^+] \delta_{st} a_r^+ \\ &= \sum_r \sum_t P_{rt} P_{tj} a_r^+ = \sum_r \left(\sum_t P_{rt} P_{tj} \right) a_r^+ = \sum_r (P^2)_{rj} a_r^+ \\ [\hat{P}, [\hat{P}, [\hat{P}, a_j^+]]] &= \sum_r (P^3)_{rj} a_r^+ \end{aligned}$$

A questo punto è chiaro che la formula generale è

$$\underbrace{[\hat{P}, \dots [\hat{P}, a_j^+] \dots]}_n = \sum_r (P^n)_{rj} a_r^+ \quad (40)$$

Questo risultato è molto interessante perché dimostra che tutti i termini della sommatoria hanno una struttura molto simile, ciascun termine differisce dagli altri termini per la specifica potenza della matrice P . Notare anche che non compaiono sequenze di operatori ma solo combinazioni lineari (diverse da termine a termine) di singoli operatori di creazione. Inserendo questi risultati nell'espressione (39a)

$$\begin{aligned} \underline{a}_j^+ &= a_j^+ + i \sum_r P_{rj} a_r^+ + \frac{i^2}{2!} \sum_r (P^2)_{rj} a_r^+ + \frac{i^3}{3!} \sum_r (P^3)_{rj} a_r^+ + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \sum_r (P^n)_{rj} a_r^+ \\ &= \sum_r a_r^+ \left(\sum_n \frac{i^n}{n!} P^n \right)_{rj} = \sum_r (e^{iP})_{rj} a_r^+ \end{aligned}$$

Abbiamo quindi ottenuto un'espressione che, nota la matrice P , permette di ricavare i nuovi \underline{a}_j^+ in funzione dei vecchi. Ricordando la corrispondenza tra un orbitale e il suo operatore di creazione $\varphi_i \iff a_i^+ |-\rangle$ si può scrivere

$$|\underline{\varphi}_j\rangle = \sum_r (e^{i\hat{P}})_{rj} |\varphi_r\rangle$$

che mostra come gli orbitali costituenti il nuovo determinante di Slater possono essere ottenuti da quelli di partenza attraverso una combinazione lineare.

Verifichiamo adesso per esercizio che le regole di anticommutazione sono conservate nella trasformazione, il che significa che la ortonormalità è stata mantenuta, o equivalentemente, che la trasformazione è unitaria. Dobbiamo verificare che

$$[\underline{a}_r^+, \underline{a}_s]_+ = \delta_{rs}$$

con

$$\underline{a}_r^+ = e^{i\hat{P}} a_r^+ e^{-i\hat{P}} \quad (41)$$

$$\underline{a}_s = (a_s^+)^+ = (e^{i\hat{P}} a_s^+ e^{-i\hat{P}})^+ = e^{i\hat{P}} a_s e^{-i\hat{P}} \quad (42)$$

$$[\underline{a}_r^+, \underline{a}_s]_+ = e^{i\hat{P}} a_r^+ e^{-i\hat{P}} e^{i\hat{P}} a_s e^{-i\hat{P}} + e^{i\hat{P}} a_r^+ e^{-i\hat{P}} e^{i\hat{P}} a_r^+ e^{-i\hat{P}} \quad (43)$$

$$= e^{i\hat{P}} (a_r^+ a_s + a_s a_r^+) e^{-i\hat{P}} \quad (44)$$

$$= e^{i\hat{P}} [a_r^+, a_s] e^{-i\hat{P}} \quad (45)$$

$$= \delta_{rs} e^{i\hat{P}} e^{-i\hat{P}} = \delta_{rs} \quad \text{cvd} \quad (46)$$

2.1 Separazione delle componenti della matrice P

Poiché la matrice P è hermitiana essa può essere scritta separando la parte reale ed immaginaria attraverso due matrici ad elementi reali S ed A .

$$P = S + iA$$

in cui la matrice S deve essere simmetrica mentre la matrice A deve essere anti-simmetrica. Infatti se così è

$$P^+ = S^+ + (iA)^+ = S - i(-A) = S + iA = P$$

Sfruttando le proprietà delle matrici in esame : $S_{rs} = S_{sr}$, $A_{rs} = -A_{sr}$ e $A_{rr} = 0$, otteniamo

$$\hat{P} = \sum_{r,s} (S_{rs} + iA_{rs}) a_r^+ a_s \quad (47)$$

$$= \sum_r S_{rr} a_r^+ a_r + \sum_{r<s} S_{rs} (a_r^+ a_s + a_s^+ a_r) + i \sum_{r<s} A_{rs} (a_r^+ a_s - a_s^+ a_r) \quad (48)$$

Ciascuno dei tre termini è hermitiano. Se siamo partiti da orbitali reali e vogliamo continuare con orbitali reali possiamo notare che i termini S_{rs} trasformano orbitali reali in orbitali

complessi, S_{rr} non ha effetti dato che non cambia lo stato $|0\rangle$. Quindi possiamo limitarci a considerare solo la matrice antisimmetrica A e scrivere il nostro operatore come

$$\begin{aligned}\hat{P} &= i \sum_{r>s} A_{rs} (a_r^+ a_s - a_s^+ a_r) \\ e^{i\hat{P}} &= e^{-\sum_{r>s} A_{rs} (a_r^+ a_s - a_s^+ a_r)}\end{aligned}\quad (49)$$

dove l'antisimmetria della matrice A è considerata esplicitamente. Ricordiamo ancora che l'unico vincolo sulla matrice reale A è che essa sia antisimmetrica

2.2 Calcolo matrice e^{iP}

Poiché la matrice P è hermitiana essa può essere diagonalizzata attraverso una trasformazione unitaria con la matrice degli autovettori U

$$PU = UD \quad (50)$$

$$P = UDU^+ \quad (51)$$

in cui la matrice D è diagonale. Sviluppando l'esponenziale e sostituendo a P l'ultima espressione

$$\begin{aligned}e^{iP} &= 1 + iP + \frac{i^2}{2!}P^2 + \frac{i^3}{3!}P^3 + \dots \\ &= 1 + iUDU^+ + \frac{i^2}{2!}(UDU^+)(UDU^+) + \dots \quad \text{e poiché } U^+U = I \\ &= U \left(1 + D + \frac{i^2}{2!}D^2 + \frac{i^3}{3!}D^3 + \dots \right) U^+ \\ &= Ue^{iD}U^+\end{aligned}\quad (52)$$

in cui le matrici D^n sono tutte diagonali ed in particolare $(D)_{rr}^n = (D_{rr})^n$. Quindi $(e^{iD})_{rs} = \delta_{rs}e^{iD_{rr}}$ è pure diagonale, e quindi

$$\begin{aligned}(e^{iP})_{rs} &= \sum_{t,u} U_{rt}(e^{iD})_{tu}U_{us}^+ & D_{tt} &\equiv D_t \\ &= \sum_t U_{rt}e^{iD_{tt}}U_{ts}^+\end{aligned}$$

che può essere calcolato senza difficoltà, dato che include normali esponenziali numerici e non esponenziali di matrici. Questa espressione può essere utilizzata per determinare i nuovi orbitali

$$|\underline{\varphi}_j\rangle = \sum_r (e^{iP})_{rj} |\varphi_s\rangle = \sum_r \sum_s (U_{rs}e^{iD_{rs}}U_{sj}) |\varphi_r\rangle \quad (54)$$

In definitiva si è mostrato che una trasformazione unitaria di un determinante di Slater può essere effettuata attraverso la definizione di una matrice hermitiana P che contiene $N(N+1)/2$ elementi indipendenti che possono essere scelti liberamente senza altri vincoli. Questi elementi nella pratica possono corrispondere ad altrettanti parametri da ottimizzare sfruttando il teorema variazionale od altri criteri.

3 Hartree-Fock in Seconda Quantizzazione

In questa sezione vedremo come gli operatori esponenziali possono essere usati per ricavare le equazioni di Hartree-Fock. Come già discusso la loro proprietà più importante consiste nella semplicità con cui essi permettono di eseguire trasformazioni unitarie. Introduciamo la seguente notazione:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \text{determinante di Slater} \\ E &= \langle 0|H|0\rangle \text{ con } \langle 0|0\rangle = 1 \end{aligned}$$

Supponiamo che lo stato $|0\rangle$, e conseguentemente l'energia E , dipendano da certi parametri P che per esempio possono essere dei coefficienti che descrivono gli orbitali in una certa base atomica assegnata. La $E(P)$ forma una ipersuperficie nello spazio dei P e, in base al teorema variazionale, cerchiamo quei valori di P per cui l'energia sia minima.

$$\begin{aligned} \text{condizione di ESTREMO} & \quad \partial E(P)/\partial P_i = 0 \quad \forall i \\ \text{condizione di MINIMO} & \quad \partial^2 E(P)/\partial P_i^2 > 0 \quad \forall i \end{aligned} \quad (55)$$

I parametri P definiscono una trasformazione unitaria tra gli orbitali che costituiscono il singolo determinante. Senza perdita di generalità supporremo che gli orbitali siano reali, sia prima che dopo la trasformazione. Come già visto una tale trasformazione unitaria deve avere un operatore anti-hermitiano all'esponente, per cui assume la forma

$$e^{\hat{P}} = e^{\sum_{r>s} P_{rs}(a_r^+ a_s - a_s^+ a_r)}$$

dove gli indici r, s corrono su tutti gli spin orbitali (occupati e vuoti in $|0\rangle$) e non ci sono vincoli sui possibili valori dei parametri P_{rs} , eccetto che devono assumere valori reali. I parametri P_{rs} nella forma esponenziale sono in grado di dar luogo a tutti i possibili determinanti di Slater che si possono costruire con un dato set di spin orbitali di riferimento. Scriviamo la energia:

$$\begin{aligned} E &= \langle e^{\hat{P}} 0 | H | e^{\hat{P}} 0 \rangle \\ &= \langle 0 | e^{\hat{P}^+} H e^{\hat{P}} | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | e^{-\hat{P}} H e^{\hat{P}} | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | H | 0 \rangle + \langle 0 | [H, \hat{P}] | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | [[H, \hat{P}], P] | 0 \rangle + \dots \end{aligned}$$

in cui si è sfruttata la relazione BCH e la anti-hermitianicità $P^+ = -P$. Questa espressione costituisce un'espansione naturale dell'energia nei parametri P . Il termine di ordine zero è l'energia del determinante non trasformato, mentre i termini successivi sono i termini dell'espansione di Taylor attorno a $P = 0$.

3.1 Energia al primo ordine nei parametri

Si verifica facilmente che la derivata prima rispetto al parametro P_{tu}

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E}{\partial P_{tu}} \right|_{P=0} &= \left. \frac{\partial}{\partial P_{tu}} \langle 0 [H, \hat{P}] 0 \rangle \right|_{P=0} + \text{termini nulli} \\ &= \left. \frac{\partial}{\partial P_{tu}} \sum_{r>s} P_{rs} \langle 0 [H, r^+ s - s^+ r] 0 \rangle \right|_{P=0} \\ &= \langle 0 [H, t^+ u - u^+ t] 0 \rangle \end{aligned}$$

coincide con il coefficiente del parametro stesso nell'espansione. Quindi, dato che i coefficienti sono arbitrari, la condizione di stazionarietà richiede che

$$\langle 0 [H, r^+ s - s^+ r] 0 \rangle = 0 \quad \forall r, s$$

Cerchiamo adesso di semplificare questo commutatore sempre nell'ipotesi che gli orbitali siano reali.

$$\langle 0 [H, r^+ s - r s^+] 0 \rangle = \langle 0 | H r^+ s - H s^+ r - r^+ s H + s^+ r H | 0 \rangle$$

I termini in cui l'hamiltoniano segue gli operatori di creazione e distruzione possono essere trasformati come segue

$$\begin{aligned} \langle 0 | r^+ s H | 0 \rangle &= \langle H s^+ r 0 | 0 \rangle \stackrel{\text{orb reali}}{=} \langle 0 | H s^+ r | 0 \rangle \\ \langle 0 | s^+ r H | 0 \rangle &= \langle H r^+ s 0 | 0 \rangle \stackrel{\text{orb reali}}{=} \langle 0 | H r^+ s | 0 \rangle \end{aligned}$$

in modo che i termini operatoriali diversi si riducono a due

$$\langle 0 [H, r^+ s - r s^+] 0 \rangle = 2 \langle 0 | H r^+ s - H s^+ r | 0 \rangle$$

Entrambi gli operatori daranno risultato non nullo solo nel caso in cui gli orbitali t, u sono occupati o vuoti. Precisamente

$$\begin{aligned} \langle 0 | H r^+ s | 0 \rangle &\neq 0 && \text{solo se } s=\text{occupato e } r=\text{vuoto} \\ \langle 0 | H s^+ r | 0 \rangle &\neq 0 && \text{solo se } r=\text{occupato e } s=\text{vuoto} \end{aligned}$$

e poiché queste due possibilità non potranno essere simultaneamente soddisfatte (ricordare che la sommatoria considera $r < s$) scelgo $r = j = \text{occupato}$ e $s = a = \text{vuoto}$, per cui solo la prima delle due equazioni sopra può dare risultato non nullo. In tal modo la condizione di stazionarietà dell'energia è

$$\boxed{\langle 0 | H a_a^+ a_j | 0 \rangle = 0}$$

e ricordiamo che la variazione al primo ordine dell'energia rispetto ai parametri è

$$E^{(1)} = \sum_{ja} P_{ja} \langle 0 | H a_a^+ a_j | 0 \rangle$$

Dato che la sequenza $a_a^+ a_j | 0 \rangle$ dà luogo ad un determinate singolarmente eccitato rispetto a quello di riferimento, questa condizione esprime il teorema di Brillouin, ovvero che l'elemento di matrice seguente deve essere nullo.

$$\langle 0 | H a_a^+ a_j | 0 \rangle = \langle \phi | H | \phi_j^a \rangle = \langle j | h | a \rangle + \sum_m^{\text{occ}} \langle j m || a m \rangle = \left\langle j \left| h + \sum_m^{\text{occ}} (J_m - K_m) \right| a \right\rangle = 0$$

in cui h è l'operatore monoelettronico e J, K sono gli operatori Coulombiano e Scambio. Se definisco l'operatore di Fock

$$F = h + \sum_m^{\text{occup}} (J_m - K_m)$$

le espressioni sopra sono equivalenti a

$$\langle j | F | a \rangle = \langle a | F | j \rangle = 0$$

da cui si deduce che tale operatore, quando agisce su un orbitale occupato deve dar luogo ad una combinazione lineare di orbitali occupati senza alcun contributo dei vuoti. A questo punto si procede come nella discussione del metodo di Hartee-Fock già vista in prima quantizzazione.

Si noti infine che nella equazione $\langle 0 | [H, r^+ s - r s^+] | 0 \rangle = 2 \langle 0 | H r^+ s - H s^+ r | 0 \rangle$ scritta sopra la scelta di due spin orbitali entrambi occupati o entrambi vuoti dà risultato nullo per le derivate prima dell'energia rispetto ai parametri. Ciò significa che una qualsiasi rotazione tra orbitali occupati non modifica l'energia, e lo stesso vale per una rotazione tra spin orbitali vuoti. Questo si armonizza con la proprietà dei singoli determinanti per la quale una trasformazione unitaria tra spin orbitali occupati non modifica la matrice densità ad un corpo. Ovviamente ciò vale anche per una trasformazione tra spin orbitali vuoti, dato che essi non contribuiscono alla densità. Poiché per un singolo determinante di Slater la densità a due o più corpi si ottiene dalla matrice densità ad un corpo, si deduce che tutte le densità sono invarianti per trasformazioni unitarie tra spin orbitali occupati. La conseguenza ovvia è che l'energia è pure invariante per tale trasformazione, in armonia con quanto dedotto nella presente sezione.

3.2 Energia al secondo ordine nei parametri

Per verificare la stabilità dell'energia occorre anche verificare il termine del secondo ordine nei parametri

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \langle 0 | [[H, \hat{P}], \hat{P}] | 0 \rangle$$

dove

$$\hat{P} = \sum_{aj} P_{aj} (a^+ j - j^+ a)$$

in cui gli indici dell'operatore corrono soltanto sulle coppie di spin orbitali occupato-vuoto, che sono le uniche coppie interessanti. Svolgendo i commutatori si ottiene

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \langle 0 | [H \hat{P} - \hat{P} H, \hat{P}] | 0 \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | H \hat{P} \hat{P} - \hat{P} H \hat{P} - \hat{P} H \hat{P} + \hat{P} \hat{P} H | 0 \rangle$$

Per funzioni reali e ricordando che P è antihermitiano, vale la relazione

$$\langle 0 | P P H | 0 \rangle = \langle P^+ P^+ | 0 | H | 0 \rangle = \langle H | 0 | P^+ P^+ | 0 \rangle = \langle 0 | H P P | 0 \rangle$$

per cui

$$E^{(2)} = \langle 0 | H P P - P H P | 0 \rangle$$

Separiamo adesso l'operatore P in due termini

$$P = \sum_{ja} P_{aj} (a_a^+ a_j - a_j^+ a_a) = R - R^+ \quad \text{con} \quad R = \sum_{ja} P_{aj} a_a^+ a_j \quad R^+ = \sum_{ja} P_{aj} a_j^+ a_a$$

che sostituito nell'espressione dell'energia al secondo ordine dà luogo a

$$E^{(2)} = \langle 0 | H (R - R^+) (R - R^+) - (R - R^+) H (R - R^+) | 0 \rangle$$

Notiamo adesso che $R^+ |0\rangle = \langle 0| R = 0$ per cui l'espressione si semplifica a

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle 0 | H (R - R^+) R + R^+ H R | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | H R R - H R^+ R + R^+ H R | 0 \rangle \end{aligned}$$

Consideriamo il primo termine

$$\langle 0 | H R R | 0 \rangle = \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} \langle 0 | H a^+ j b^+ k | 0 \rangle = \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} Q_{aj,bk}$$

in cui abbiamo definito una matrice Q che in realtà è definita da quattro indici, ma può essere pensata come una matrice a due indici in cui ciascuno degli indici è un indice multiplo, formato dagli indici di uno spin orbitale occupato ed di uno vuoto. L'espressione della matrice, che corrisponde ad un elemento di matrice tra lo stato di riferimento e una doppia eccitazione, è

$$Q_{aj,bk} = \langle jk || ba \rangle$$

Consideriamo adesso il secondo e terzo termine:

$$\begin{aligned} \langle 0 | R^+ H R - H R^+ R | 0 \rangle &= \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} \langle 0 | j^+ a H b^+ k - H j^+ a b^+ k | 0 \rangle \\ &= \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} (\langle 0 | j^+ a H b^+ k | 0 \rangle - \langle 0 | H | 0 \rangle \delta_{ab} \delta_{jk}) \\ &= \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} \{ \delta_{ab} \delta_{jk} (\varepsilon_a - \varepsilon_j - E_0) + \langle j b || a k \rangle - \delta_{ab} \delta_{jk} E_0 \} \\ &= \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} \{ \delta_{ab} \delta_{jk} (\varepsilon_a - \varepsilon_j) + \langle j b || a k \rangle \} \\ &= \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} M_{aj,bk} \end{aligned}$$

in cui si definisce una matrice M , che corrisponde all'elemento di matrice tra due determinanti di Slater singolarmente eccitati. Gli elementi della matrice M sono perciò ancora definiti da quattro indici

$$M_{aj,bk} = \delta_{ab} \delta_{jk} (\varepsilon_a - \varepsilon_j) + \langle j b || a k \rangle$$

A questo punto l'espressione per la dipendenza dell'energia al secondo ordine dai parametri è

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{ja} \sum_{kb} P_{aj} P_{bk} (M_{aj,bk} + Q_{aj,bk}) \\ &= \tilde{P} (M + Q) P \end{aligned}$$

che darà luogo ad un valore positivo qualsiasi sia il valore dei parametri, solo nel caso in cui la matrice $M + Q$ è positiva definita. Per dimostrarlo si consideri che la matrice $(M + Q)$ è hermitiana per cui può essere diagonalizzata tramite una trasformazione unitaria ed inoltre i suoi autovalori sono reali

$$(M + Q) V = V \Lambda$$

Poiché i vettori V costituiscono una base completa (nello spazio in cui stiamo lavorando) un vettore generico P può essere espanso in tale base come combinazione lineare dei vettori V

$$P = \sum_I c_I V_I = V c$$

dove P è un vettore colonna e V_I è lo I -esimo autovettore. In questo modo l'arbitrarietà dei parametri viene trasferita sul vettore c . Sostituendo nell'ultima espressione di $E^{(2)}$

$$E^{(2)} = \sum_{IJ} c_I c_J \tilde{V}_I (M + Q) V_J = \sum_{IJ} c_I c_J \Lambda_I \delta_{IJ} = \sum_I c_I^2 \Lambda_I$$

si vede chiaramente che se $\Lambda_I > 0 \quad \forall I$, allora $E^{(2)} > 0$. Perciò la matrice $(M + Q)$ delle derivate seconde deve essere positiva definita, affinché l'energia di Hartee-Fock corrisponda ad un minimo.