Seconda Quantizzazione

appunti per l'esame: Chimica Teorica
corso di laurea magistrale in Chimica
ivo cacelli - marzo 2019

1 Teorema di espansione

Sia $\{\varphi_1(x), \varphi_2(x), ..\} \equiv \{\varphi\}$ un insieme di funzioni che dipendono dalle coordinate spaziali (r) e di spin (σ) di una singola particella ($x \equiv r, \sigma$). Supponiamo che questo insieme sia completo nel senso che qualsiasi stato di una particella che soddisfi a delle condizioni appropriate, sia esprimibile come combinazione lineare delle funzioni di base φ. Non si ha alcuna perdita di generalità nell'assumere che le funzioni di base siano ortonormali. Si può anche immaginare che le φ siano autofunzioni di un operatore hermitiano h monoparticellare $h\varphi_k = \epsilon_k\varphi_k$. Scegliamo anche di ordinare le funzioni di base secondo $\epsilon_j \leq \epsilon_{j+1}$. L'intero set di spin orbitali soddisfa alle usuali relazioni di ortonormalità e di completezza

$$
\begin{array}{rll}
\langle\varphi_j|\varphi_k\rangle & = \delta_{jk} & \text{spettro discreto di } h \\
\langle\varphi_\epsilon|\varphi_{\epsilon'}\rangle & = \delta(\epsilon-\epsilon') & \text{spettro continuo di } h \;{}^{1} \\
\langle\varphi_j|\varphi_\epsilon\rangle & = 0 & \\
\sum_j \varphi_j(x)\varphi_j^*(x') + \int d\epsilon\varphi_\epsilon(x)\varphi_\epsilon^*(x') & = \delta(x-x') & \text{completezza}
\end{array}
$$

Il *teorema di espansione* afferma che qualsiasi funzione $\Psi(x_1, x_2, ...x_N)$ che descriva uno stato di un sistema di N particelle indistinguibili, e che soddisfa a delle condizioni appropriate (continuità, singolo valore), potrà essere espressa come combinazione lineare di prodotti delle φ

$$
\begin{aligned}
\Psi(x_1, x_2, ...x_N) &= \sum_{k_1}\sum_{k_2}...\sum_{k_N} A_{k_1,k_2,...k_N}\ \varphi_{k_1}(x_1)\varphi_{k_2}(x_2)...\varphi_{k_N}(x_N) \\
&= \sum_{k_1}\sum_{k_2}...\sum_{k_N} A_{k_1,k_2,...k_N}\ \Pi_{j=1}^N\varphi_{k_j}(x_j) \qquad (2)
\end{aligned}
$$

dove le somme sui k corrono sugli stati monoparticellari (spin-orbitali) e implicano anche l'integrale nello spettro continuo. Utilizzando le proprietà di ortonormalità degli spin orbitali, i coefficienti di espansione A si ottengono come

$$
A_{k_1,k_2,...k_N} = \int dx_1dx_2...dx_N\ \varphi_{k_1}^*(x_1)...\varphi_{k_N}^*(x_N)\ \Psi(x_1, x_2, ...x_N)
$$

Se le particelle sono **fermioni** (particelle con spin semintero: protoni, neutroni, elettroni) la Ψ^F deve soddisfare il principio di antisimmetria (statistica di Fermi-Dirac) per cui sotto una operazione di permutazione $\mathcal{P}_\nu^x$ delle coordinate spin-spaziali si dovrà avere

$$
\mathcal{P}_\nu^x\ \Psi^F = (-)^\nu\ \Psi^F
$$

[1] Quest'ultima relazione si basa sulla capacità di una base completa $\{\varphi\}$ di rappresentare perfino una funzione molto difficile da riprodurre analiticamente come la funzione delta di Dirac, che vale infinito in un punto e zero altrove

$$
\delta(x-x_0) = \sum_j\varphi_j(x)\int dx'\varphi_j^*(x')\,\delta(x'-x_0) = \sum_j\varphi_j(x)\,\varphi_j^*(x_0) \qquad (1)
$$

dove il simbolo $(-)^\nu$ indica $(-1)^{\text{parita' di }\nu}$. Si ricorda che i $\mathcal{P}^x_\nu$ sono gli $N!$ elementi del gruppo delle permutazioni di N elementi su N posti (gruppo simmetrico). Nel caso di **bosoni** (particelle con spin intero: fotoni, pioni, deuteroni, particelle-α) la funzione d'onda deve essere simmetrica (statistica di Bose-Einstein) sotto qualsiasi permutazione

$$\mathcal{P}^x_\nu \ \Psi^B = \Psi^B$$

La simmetria permutazionale si riflette sui coefficienti di espansione A ed implica su questi dei vincoli ben definiti. Infatti per ogni N-upla di φ i coefficienti di espansione A degli $N!$ possibili ordinamenti delle x risultano tutti uguali per i bosoni mentre nel caso di fermioni differiscono per il segno a seconda se l'ordinamento delle coordinate differisce, rispetto ad un determinato riferimento, per una permutazione dispari. Ad esempio per fermioni (N=3)

$$\Psi^F(x_1, x_2, x_3) = ... + A_{5,6,7}\ \varphi_5\,(x_1)\ \ \varphi_6\,(x_2)\ \ \varphi_7\,(x_3) + A_{5,7,6}\ \varphi_5\,(x_1)\ \ \varphi_7\,(x_2)\ \ \varphi_6\,(x_3) + ...$$

Se adesso si esegue una singola permutazione

$$\mathcal{P}_{23}\Psi^F(x_1, x_2, x_3) = \Psi^F(x_1, x_3, x_2) = -\Psi^F(x_1, x_2, x_3) \tag{3}$$

$$\Psi^F(x_1, x_3, x_2) = ...A_{5,6,7}\varphi_5\,(x_1)\ \ \varphi_6\,(x_3)\ \ \varphi_7\,(x_2) + ... \tag{4}$$

e si confronta con l'espressione sopra, si ricava che $A_{5,7,6} = -A_{5,6,7}$. Si potrebbe continuare fino a dimostrare in modo generale che i coefficienti A che hanno gli stessi indici disposti nei diversi ordinamenti possibili sono uguali in valore assoluto, ma differiscono di un segno a seconda della parità del numero di permutazioni necessarie per passare da uno ad un altro. Per stati bosonici invece questo segno non c'è per cui, riassumendo

$$\mathcal{P}^k_\nu A_{k_1,k_2,...k_N} = \begin{cases} (-)^\nu A_{k_1,k_2,...k_N} & \text{(fermioni)} \\ \quad\ \ A_{k_1,k_2,...k_N} & \text{(bosoni)} \end{cases} \tag{5}$$

dove ν è la parità della permutazione e l'operatore $\mathcal{P}^k_\nu$ opera un permutazione sugli indici dei coefficienti. Perciò i coefficienti dell'espansione (2) sono sottoposti a dei vincoli, determinati dal principio di antisimmetria delle particelle identiche. Invece dei singoli prodotti come nella (2), possiamo allora scegliere come funzioni di base adeguate per rappresentare le Ψ, dei prodotti antisimmetrizzati (fermioni) o simmetrizzati (bosoni). Per fare questo definiamo gli operatori di antisimmetrizzazione $\mathcal{A}$ e di simmetrizzazione $\mathcal{S}$ come i corretti operatori di proiezione nella relativa rappresentazione irriducibile (antisimm. o simm.) del gruppo delle permutazioni di N elementi:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\nu=1}^{N!} (-)^\nu\ \mathcal{P}_\nu$$

$$\mathcal{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\nu=1}^{N!} \mathcal{P}_\nu$$

Attraverso questi operatori possiamo definire le nuove funzioni di base a N-particelle che contengono già il corretto comportamento rispetto alla permutazione delle variabili x_j:

$$\phi^F_{k_1,k_2...k_N}(x_1, x_2, ...x_N) = \sqrt{N!}\ \mathcal{A}\ \Pi^N_{j=1}\varphi_{k_j}(x_j) \tag{6}$$

$$\phi^B_{k_1,k_2...k_N}(x_1, x_2, ...x_N) = \left(\frac{N!}{n_1!n_2!...n_\infty!}\right)^{1/2}\ \mathcal{S}\ \Pi^N_{j=1}\varphi_{k_j}(x_j) \tag{7}$$

ed in cui si è già inserito il corretto fattore di normalizzazione. n_j indica quante volte lo spin orbitale φ_{k_j} compare nel prodotto, ovvero $n_j = \sum_{i=1}^{N} \delta_{j,k_i}$. Per le funzioni d'onda bosoniche il coefficiente di normalizzazione dipende dai numeri di occupazione di ciascun spin orbitale. Si noti che nel caso di fermioni l'operatore di antisimmetrizzazione elimina automaticamente la possibilità che nella (6) uno spin orbitale compaia più di una volta, ovvero che due o più elettroni stiano nello stesso spin orbitale, in quanto in questo caso la funzione risultante sarebbe nulla. Questo coincide con il principio di Pauli che afferma che per fermioni uno spin orbitale può essere occupato al massimo da un solo elettrone. Infatti le ϕ^F non sono altro che i ben noti determinanti di Slater, che sono coerenti con il principio di Pauli. Nessun vincolo sui numeri di occupazione è invece richiesto per i bosoni.

Usando queste funzioni di base l'espansione (2) potrà scriversi come

$$\Psi^F(x_1, ...x_N) = \sum_{k_1 < k_2 < ...k_N} F_{k_1,...k_N} \ \phi^F_{k_1,...k_N}(x_1, ...x_N) \tag{8}$$

$$\Psi^B(x_1, ...x_N) = \sum_{k_1 \leq k_2 \leq ...k_N} B_{k_1,...k_N} \ \phi^B_{k_1,...k_N}(x_1, ...x_N) \tag{9}$$

dove i coefficienti F e B non sono gravati da vincoli sulle proprietà permutazionali e sono perciò parametri indipendenti. La scelta $k_1 < k_2 < k_N$ per la equazione (8) è puramente convenzionale e stabilisce che data una N-upla di spin orbitali φ_k, l'ordinamento di riferimento (per fermioni) $\varphi_{k_1}(x_1)\varphi_{k_2}(x_2)...\varphi_{k_N}(x_N)$ è quello per cui

$$k_j \ < \ k_{j+1}$$

In pratica questa convenzione definisce un ben determinato riferimento nei riguardi del segno del prodotto antisimmetrizzato ϕ^F, dato che scambiando gli indici di due spin orbitali la funzione d'onda cambia segno. Per es. $\phi^F_{1,2,5,7} = -\phi^F_{5,2,1,7}$ dato che in pratica ciò equivale a scmabiare il primo col terso fermione. Per bosoni (eq. 9) l'ordinamento di riferimento è del tutto indifferente a causa della simmetria permutazionale della funzione d'onda.

1.1 Rappresentazione con i numeri di occupazione

Le funzioni di base (6,7) possono essere interpretate come degli autostati dell'operatore a N particelle indipendenti $\sum_j h(x_j)$ in cui gli spin-orbitali $\varphi_{k_1}, \ \varphi_{k_2}...\varphi_{k_N}$ sono occupati e tutti gli altri sono vuoti. Uno qualsiasi di questi stati può essere anche identificato da un insieme (in generale infinito) di numeri di occupazione n_j che indicano il numero di particelle che occupano ciascun spin orbitale φ_j. Evidentemente nel caso di bosoni questi numeri di occupazione possono essere arbitrari purché positivi ($n_j \geq 0$) mentre che nel caso di fermioni essi possono valere solamente *zero* o *uno*. Questi vettori di base saranno indicati simbolicamente come

$$|\mathbf{n}\rangle \ \equiv \ |n_1 \ n_2 \ ... \ n_\infty\rangle$$

Per un sistema a N particelle si dovrà avere $\sum_j n_j = N$. È opportuno ricordare che la rappresentazione con i numeri di occupazione è strettamente legata alla base di spin orbitali a cui fa riferimento. Cambiando il set $\{\varphi\}$ uno stesso vettore $|\mathbf{n}\rangle$ può assumere significato fisico molto diverso.

Come esempio vediamo un caso di tre elettroni in cui avremo la seguente corrispondenza

$$\begin{aligned}\sqrt{3!}\,\mathcal{A}\,\varphi_1(x_1)\,\varphi_3(x_2)\,\varphi_6(x_3) &= \phi_{1,3,6}(x_1,x_2,x_3) \qquad \longleftrightarrow \quad |10100100...\rangle \\ &= -\phi_{3,1,6}(x_1,x_2,x_3) \qquad \longleftrightarrow -|10100100...\rangle\end{aligned}$$

in cui $n_1 = n_3 = n_6 = 1$ e tutti gli altri n sono uguali a zero. Quindi la rappresentazione con i numeri di occupazione **contiene anche l'informazione sul segno della funzione di base corrispondente**, che soddisfa a $k_j < k_{j+1}$.

Lo spazio definito da tutti i possibili vettori numero $|\mathbf{n}\rangle$ per i quali vale $\sum_j n_j = N$ è uno spazio di Hilbert [2] H_N Tali $|\mathbf{n}\rangle$ possone essere pensati come vettori di base per la rappresentazione in numeri di occupazione, e permettono di descrivere funzioni con un numero definito N di particelle. Lo spazio totale del vettori $|\mathbf{n}\rangle$ con tutti i possibili numeri di particelle è chiamato spazio di Fock e lo si può intendere come la somma diretta degli spazi di Hilbert di $0, 1, 2, ...N$ particelle. Simbolicamente lo spazio di Fock è

$$H_F = H_0 \oplus H_1 \oplus H_2 \oplus ....$$

Lo spazio H_0 consiste di un solo vettore in cui tutti gli n_j sono nulli. Questo vettore, diverso da un vettore nullo, viene indicato col nome di *vuoto* e nel seguito lo indicheremo con $|-\rangle \equiv |0000000...\rangle$.

Una volta stabilita la corrispondenza (per fermioni)

$$|\mathbf{n}\rangle \equiv |0...1_{k_1}..1_{k_2}...1_{k_N}....\rangle \quad \longleftrightarrow \quad \phi^F_{k_1,k_2,...k_N}(x_1,x_2,...x_N)$$

in cui i k_j sono ordinati secondo $k_j \leq k_{j+1}$(ordinamento di riferimento), possiamo definire il *prodotto scalare* tra due vettori numero

$$\langle n'_1 n'_2...|n_1 n_2....\rangle = \delta_{n'_1,n_1}\ \delta_{n'_2,n_2}\ ...$$

che è definito anche in H_0: $\langle -|-\rangle = 1$. La stessa formula vale anche per i bosoni.

Notiamo che **i vettori numero non contengono informazioni sulle proprietà di simmetria permutazionale delle particelle** a cui si riferiscono, per cui insieme ad essi va specificato se le particelle sono fermioni o bosoni. Ricordiamo infine che per fermioni il numero di tali vettori per N particelle è $\binom{M}{N}$ dove M è il numero di spin orbitali della base di riferimento. Nel caso di bosoni il numero possibile di funzioni di base, e quindi di vettori numero, è assai più alto in quanto include gli stessi vettori numero fermionici con tutti gli altri vettori numero in cui uno o più numeri di occupazione è maggiore di 1.

2 Operatori di creazione e distruzione

2.1 Trattazione preliminare

Supponiamo di avere a disposizione un insieme (completo o no) di spin-orbitali φ_j. Utilizzando come partenza il vettore *vuoto* possiamo costruire uno stato ad un elettrone nel modo seguente

$$a_i^+\ |-\rangle = |00...1_i...000\rangle$$

[2] Uno spazio di Hilbert è uno spazio vettoriale in cui, oltre alla norma e distanza tra due vettori è definito anche il prodotto scalare

dove lo a_i^+ è un operatore astratto che opera sui vettori numero e crea un elettrone nello orbitale φ_i. Tali operatori verranno quindi chiamati: **operatori di creazione** o anche creatori. Come abbiamo visto, possiamo stabilire la corrispondenza tra uno stato monoelettronico in prima quantizzazione (PQ) e l'analogo vettore numero in seconda quantizzazione (SQ)

$$\phi_i^F(x) = \varphi_i(x) \qquad \longleftrightarrow \qquad a_i^+|-\rangle = |00...1_i...000\rangle$$

dove ϕ_i^F è uno stato scritto nella forma generale (6) con k_1=i. Per stati a due (o più) elettroni le funzioni di base per fermioni sono determinanti di Slater. La corrispondenza PQ$\longleftrightarrow$SQ adesso è (per $i < j$)

$$\phi_{ij}^F(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) \end{pmatrix} \;\longleftrightarrow\; a_i^+ a_j^+|-\rangle = |0...1_i...1_j...0\rangle$$

dove i pedici di ϕ_{ij}^F stanno ad indicare gli orbitali occupati k_1=i e k_2=j. Questo ordine implica che il termine $\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2)$ che scaturisce dal determinante di Slater ha segno positivo per $i < j$. Se adesso consideriamo la funzione bi-particellare in cui gli indici degli spin orbitali sono scambiati, e associamo ad essa la corrispondente sequenza di creatori

$$\begin{array}{rcl} \phi_{ji}^F(x_1, x_2) & \longleftrightarrow & a_j^+ a_i^+|-\rangle \\ = -\phi_{ij}^F(x_1, x_2) & \longleftrightarrow & \text{-}a_i^+ a_j^+|-\rangle \end{array}$$

otteniamo che per rispettare il principio di Pauli (che discende dal principio di antisimmetria e stabilisce che due o più elettroni non possono occupare lo stesso spin orbitale) gli operatori di creazione devono soddisfare a

$$a_i^+ a_j^+ = -a_j^+ a_i^+ \quad \text{oppure} \quad [a_i^+, a_j^+]_+ = 0$$

dove il simbolo $[...]_+$ sta ad indicare lo anticommutatore $[a, b]_+ = ab + ba$. Appare quindi chiaro che l'ordine con cui gli operatori di creazione agiscono sullo stato vuoto è molto importante. Questo risultato esprime l'antisimmetria permutazionale della funzione d'onda, espressa in SQ attraverso le proprietà di posizione degli operatori di creazione. Risulta anche che nel caso $i = j$ la relazione sopra vale ancora, ma in modo triviale in quanto entrambi i termini sono nulli. È facile dedurre che per creatori di bosoni deve essere nullo il commutatore

$$b_i^+ b_j^+ = b_j^+ b_i^+ \quad \text{oppure} \quad [b_i^+, b_j^+] = 0$$

da cui appare che l'ordine con cui sono disposti i b^+ non ha alcuna rilevanza nello stato generato (come per ogni coppia qualsiasi di operatori commutanti). Questo esprime la simmetria permutazionale delle funzioni d'onda bosoniche.

Oltre agli operatori di creazione si possono definire degli **operatori di distruzione** (distruttori) di particelle che eliminano un elettrone da uno spin orbitale se questo è occupato mentre che danno risultato nullo se questo è vuoto. Considerando un vettore numero in cui un solo spin orbitale è occupato, si ha

$$a_m|00...1_i...\rangle = \delta_{i,m}|-\rangle$$

per cui il risultato sarà nullo se a_m agisce su un vettore numero in cui n_m=0 per cui è evidente per esempio che $a_m|-\rangle$=0. È evidente che un qualsiasi distruttore che opera sullo stato vuoto dà risultato nullo. Consideriamo adesso una sequenza di operatori di creazione e distruzione riferiti allo stesso spin orbitale, nei due ordinamenti possibili

$$
\begin{aligned}
a_m a_m^+ |-\rangle &= a_m |...1_m...\rangle = |-\rangle \\
a_m a_m^+ |...1_m...\rangle &= 0 \\
a_m^+ a_m |-\rangle &= 0 \\
a_m^+ a_m |...1_m...\rangle &= a_m^+ |...0_m...\rangle = |...1_m...\rangle
\end{aligned}
$$

da cui appare chiaro (ancora) che **l'ordine degli operatori è importante** perché creatori e distruttori in generale non commutano. Una sequenza di cretore distruttore riferiti allo stesso spin orbitale dà come risultato lo stesso vettore numero oppure zero.

Un altro esempio di sequenze di opeartori è il seguente ($k \neq m$)

$$
\begin{aligned}
a_m a_m^+ a_k^+ |-\rangle &= a_k^+ |-\rangle \\
a_m a_k^+ a_m^+ |-\rangle &= -a_m a_m^+ a_k^+ |-\rangle = -a_k^+ |-\rangle
\end{aligned}
$$

Quindi a_m distrugge semplicemente un elettrone in φ_m se questo è stato creato da a_m^+ immediatamente "prima" o se per portare la sequenza degli operatori nella forma $a_m a_m^+$ è richiesto un numero pari di trasposizioni. Altrimenti occorre inserire un cambio di segno.

Per concludere abbiamo visto che i vettori numero non contengono la simmetria permutazione delle funzioni d'onda a cui si riferiscono, ma queste sono contenute nelle proprietà posizionali degli operatori di creazione e distruzione. Quindi, come doveva essere, le due diverse simmetrie permutazionali sono contenute nel formalismo della seconda quantizzazione.

2.2 Fermioni

Tutti i possibili vettori nello spazio di Fock possono essere costruiti utilizzando degli opportuni operatori di distruzione a_j e di creazione a_j^+ il cui effetto sui vettori dello spazio di Hilbert ad un qualsiasi numero di particelle (per il caso di fermioni) è quello di creare o distruggere un fermione nello spin orbitale φ_j a cui, nella rappresentazione dei vettori numero, corrisponderà un certo numero di occupazione 0 oppure 1

$$
a_j |...\ n_j\ ...\rangle \ = \ \Gamma_j \sqrt{n_j}\ |\ ...\ n_j - 1\ ...\rangle \tag{10}
$$

$$
a_j^+ |...\ n_j\ ...\rangle \ = \ \Gamma_j \sqrt{1 - n_j}\ |\ ...\ n_j + 1\ ...\rangle \tag{11}
$$

dove le funzioni Γ sono dei fattori di fase $\Gamma_j = (-1)^{\sum_{k=1}^{j-1} n_k}$ che tengono conto del requisito di antisimmetria delle funzioni d'onda per fermioni. La dipendenza delle Γ dagli n_k è stata omessa per semplicità. I fattori Γ corrispondono alla parità del numero di trasposizioni necessarie per portare lo spin orbitale φ_j dalla prima posizione alla posizione convenzionale in ordine crescente secondo la (8). Si può allora pensare che gli operatori operino su uno spin orbitale che si trova inizialmente nella prima posizione e che viene poi portato nella giusta posizione secondo la convenzione in cui gli spin orbitali sono ordinati in ordine crescente. *Gli n che compaiono nel membro di destra si riferiscono a quelli dello stato in cui gli operatori a e a^+ operano direttamente.* I fattori $\sqrt{n_j}$ e$\sqrt{1 - n_j}$ contemplano la proprietà che i numeri di occupazione possano essere solo 0 o 1 e ci permettono di lavorare sui vettori numero senza la necessità di considerare esplicitamente il principio di Pauli

$$\begin{aligned} a_j \mid ...0_j...\rangle &= 0 \\ a_j \mid ...1_j...\rangle &= \Gamma_j \mid ...0_j...\rangle \\ a_j^+ \mid ...1_j...\rangle &= 0 \\ a_j^+ \mid ...0_j...\rangle &= \Gamma_j \mid ...1_j...\rangle \end{aligned}$$

Vediamo ora gli effetti combinati di una sequenza di due operatori di creazione e distruzione con particolare attenzione all'ordine con cui operano. Ponendo per esempio $i < j$

$$\begin{aligned} a_j^+ a_i |... \ n_i \ ... \ n_j \ ...\rangle &= \Gamma_i \sqrt{n_i} \ a_j^+ \ |... \ n_i - 1 \ ... \ n_j \ ...\rangle \\ &= -\Gamma_i \Gamma_j \sqrt{n_i(1-n_j)} \ |... \ n_i - 1 \ ... \ n_j + 1 ...\rangle \end{aligned}$$

dove il segno negativo nasce dal fatto che $\Gamma(j)$ si riferisce al vettore numero così come era prima dell'azione dell'operatore di distruzione a_i. Operando nell'ordine inverso

$$\begin{aligned} a_i a_j^+ |... \ n_i \ ... \ n_j \ ...\rangle &= \Gamma(j) \sqrt{1-n_j} \ a_i \ |... \ n_i \ ... \ n_j + 1 \ ...\rangle \\ &= \Gamma(i)\Gamma(j) \sqrt{n_i(1-n_j)} \ |... \ n_i - 1 \ ... \ n_j + 1 \ ...\rangle \end{aligned}$$

si ottiene esattamente lo stesso risultato con segno opposto, nel caso $n_i = 1$ e $n_j = 0$, e risultato nullo in tutti gli altri casi. Quindi, dato che il vettore numero di partenza è arbitrario, potremo sommare i due risultati ed ottenere

$$\left(a_i a_j^+ + a_j^+ a_i\right) |\mathbf{n}\rangle = 0 \qquad \text{per } i \neq j \tag{12}$$

dove $|\mathbf{n}\rangle$ indica un qualsiasi vettore numero. I due termini della equazione sopra sono perciò o entrambi nulli o l'uno l'opposto dell'altro, a seconda del vettore numero su cui operano. Nel caso $i = j$ il risultato è diverso, infatti

$$\begin{aligned} a_i a_i^+ |... \ n_i \ ...\rangle &= \Gamma_i \sqrt{1-n_i} \ a_i \ |... \ n_i + 1 \ ...\rangle \\ &= \sqrt{(n_i+1)(1-n_i)} \ |... \ n_i \ ...\rangle \end{aligned} \tag{13}$$

dove il fattore di fase è scomparso perché compare al quadrato. Nel caso $n_i = 0$ si ottiene lo stesso vettore numero di partenza. Invertendo l'ordine degli operatori

$$\begin{aligned} a_i^+ a_i |... \ n_i \ ...\rangle &= \Gamma(i) \sqrt{n_i} \ a_i^+ \ |... \ n_i - 1 \ ...\rangle \\ &= \sqrt{n_i (2-n_i)} \ |... \ n_i \ ...\rangle \end{aligned} \tag{14}$$

e stavolta si riottiene il vettore di partenza per $n_i = 1$, e zero altrimenti. Questi ultimi due risultati possono essere riassunti dalla formula

$$\left(a_i a_i^+ + a_i^+ a_i\right) |\mathbf{n}\rangle = |\mathbf{n}\rangle \tag{15}$$

che stabilisce che la sequenza sopra applicata ad un qualsiasi vettore numero ridà lo stesso vettore numero, in quanto uno dei due termini è nullo e l'altro lascia inalterato il vettore numero. Quindi la formula generale che racchiude tutti i casi (incluso il caso $i > j$) descritti nelle equazioni (12,15) è

$$\boxed{a_i a_j^+ + a_j^+ a_i = \left[a_i, a_j^+\right]_+ = \left[a_j^+, a_i\right]_+ = \delta_{i,j}} \tag{16}$$

dove il simbolo $[A, B]_+ = AB + BA$ viene detto anticommutatore. Come esempio consideriamo $|\mathbf{n}\rangle = |010.110\rangle$ e gli operatori a_3^+ e a_4

$$\begin{aligned} a_4 a_3^+ |010.110\rangle &= (-) a_4 |011.110\rangle = (-)|011.010\rangle \\ a_3^+ a_4 |010.110\rangle &= (-) a_3^+ |010.010\rangle = |011.010\rangle \\ \left(a_4 a_3^+ + a_3^+ a_4\right) |010.110\rangle &= 0 \end{aligned}$$

In modo analogo a quanto appena fatto si può verificare che valgono anche le seguenti relazioni

$$\left[a_j^+, a_i^+\right]_+ = [a_j, a_i]_+ = 0 \tag{17}$$

che possone essere riassunte dicendo che **uno scambio di posizione tra operatori contigui dello stesso tipo provoca un cambio di segno**. Nelle ultime due equazioni il caso $i = j$ implica che $a_i^+ a_i^+ = a_i a_i = 0$ a prescindere dall vettore numero su cui agiscono, in armonia col principio di Pauli. La principale conclusione di questa sezione è la seguente:

Le equazioni (16,17) contengono le proprietà di antisimmetria della funzione d'onda per fermioni, proprietà che non sono contenute nei vettori $|\mathbf{n}\rangle$.

2.3 Bosoni

Nel caso di bosoni (funzione d'onda simmetrica per scambio di particelle identiche) il fattore di fase $\Gamma(i)$ non è più necessario per cui gli operatori di creazione e distruzione sono definiti da

$$\begin{aligned} b_j |...\ n_j\ ...\rangle &= \sqrt{n_j} |...\ n_j - 1\ ...\rangle \\ b_j^+ |...\ n_j\ ...\rangle &= \sqrt{n_j + 1} |... n_j + 1\ ...\rangle \end{aligned}$$

Poiché adesso i numeri di occupazione possono essere maggiori di uno, i fattori nelle radici quadrate possono assumere valori diversi da zero e uno, e fungono da fattori di normalizzazione. Infatti, diversamente dai fermioni, per i ϕ^B i fattori di normalizzazione dipendono dal tipo di occupazione (7). A causa dell'assenza del fattore di fase, si può verificare che l'azione congiunta della sequenza di due operatori b_j^+ e b_i su un vettore di base, nel caso $i \neq j$, **è indipendente dall'ordine con cui agiscono**, cioè i due operatori commutano

$$\begin{aligned} b_i b_j^+ |...\ n_i\ ...\ n_j\ ...\rangle &= \sqrt{(n_j + 1) n_i} |...\ n_i - 1\ ...\ n_j + 1 ...\rangle \qquad \text{per } i \neq j \\ b_j^+ b_i |...\ n_i\ ...\ n_j\ ...\rangle &= \sqrt{(n_j + 1) n_i} |...\ n_i - 1\ ...\ n_j + 1 ...\rangle \end{aligned}$$

mentre nel caso $i = j$ si ottiene:

$$\begin{aligned} b_i b_i^+ |...\ n_i\ ...\rangle &= (n_i + 1) |...\ n_i\ ...\rangle \\ b_i^+ b_i |...\ n_i\ ...\rangle &= (n_i) |...\ n_i\ ...\rangle \end{aligned}$$

che mostra che gli operatori b_i e b_i^+ non commutano. Questi risultati sono completamente riassunti nelle propietà di commutazione

$$b_i b_j^+ - b_j^+ b_i = \left[b_i, b_j^+\right] = \delta_{i,j}$$

dove stavolta le parentesi quadre indicano l'usuale commutatore $[A, B] = AB - BA$. Procedendo in modo analogo, si può verificare che valgono anche le seguenti relazioni

$$\left[b_j^+, b_i^+\right] = [b_j, b_i] = 0$$

Le regole di anticommutazione per gli operatori a, a^+ e di commutazione per gli operatori b, b^+ *stabiliscono praticamente tutte le proprietà dello spazio di Fock per fermioni e bosoni.*

2.4 Operatori aggiunti in SQ

Dato un operatore $\mathcal{O}$, il suo aggiunto $\mathcal{O}^\dagger$ è definito da

$$\langle f|\mathcal{O}|g\rangle = \langle \mathcal{O}^\dagger f|g\rangle = \langle g|\mathcal{O}^\dagger|f\rangle^*$$

dove $|f\rangle$ e $|g\rangle$ sono generiche funzioni. Gli operatori a e a^+ sono gli aggiunti gli uni degli altri, cioè $(a)^\dagger{=}a^+$ e $(a^+)^\dagger{=}a$. In altre parole si vuol verificare che il segno + usato all'apice per i creatori, corrisponde al segno dagger † per l'operatore aggiunto. Per verificare questa affermazione basta considerare l'azione degli operatori, non su un vettore numero, ma in determinati elementi di matrice in modo da poter applicare le proprietà degli operatori aggiunti. Consideriamo un distruttore

$$a_k \left|...1_k...\right\rangle = \Gamma_k \left|...0_k...\right\rangle \tag{18}$$

e facciamone il prodotto scalare con il vettore numero risultante

$$\left\langle ...0_k... \left|a_k\right| ...1_k...\right\rangle = \Gamma_k \tag{19}$$

Se adesso applico le proprietà dell'operatore aggiunto posso scrivere

$$\left\langle ...0_k... \left|a_k\right| ...1_k...\right\rangle = \left\langle (a_k)^\dagger ...0_k...|...1_k...\right\rangle = \Gamma_k \tag{20}$$

ma è chiaro che il risultato sopra si ottiene soltanto se l'operatore $(a_k)^\dagger$ è proprio il creatore per lo spin orbitale k, per cui si deve necessariamente avere

$$(a_k)^\dagger = a_k^+ \tag{21}$$

Con analoghi e semplici ragionamenti si ottiene il risultato

$$\left(a_k^+\right)^\dagger = a_k \tag{22}$$

che completa la dimostrazione. Ovviamente questo vale anche per gli operatori di creazione e distruzione per bosoni (dimostrarlo per esercizio). Adesso quindi sappiamo che l'apice + (o dagger) che identifica i creatori, significa 'aggiunto'. Questa proprietà è di notevole importanza perché ci permette di manipolare gli elementi matrice come in PQ. Ad esempio

$$\langle \mathbf{n}'|a_i^+ a_j a_k^+ a_l|\mathbf{n}\rangle = \langle a_i \mathbf{n}'|a_j a_k^+ a_l|\mathbf{n}\rangle = \langle a_j^+ a_i \mathbf{n}'|a_k^+ a_l|\mathbf{n}\rangle = ...$$

2.5 Operatori di numero

Dalle (10,11) vediamo che l'operatore $\hat{n}_j = a_j^+ a_j$ (o $\hat{n}_j = b_j^+ b_j$) gode della proprietà che (fermioni)

$$\hat{n}_j|\mathbf{n}\rangle = a_j^+ a_j \ |...n_j...\rangle = \sqrt{n_j(2-n_j)} \ |...n_j...\rangle = n_j \ |...n_j...\rangle$$

in cui l'ultima equaglianza è ottenuta notando che il fattore $\sqrt{(2-n_j)n_j}$ vale 0 per n_j=0 oppure 1 per n_j=1. Nel caso di bosoni il risultato è lo stesso

$$\hat{n}_j|\mathbf{n}\rangle = b_j^+ b_j \ |...n_j...\rangle = n_j \ |...n_j...\rangle$$

Perciò i vettori di base nello spazio di Fock sono tutti autovettori dell'operatore $\hat{n}_j$ con autovalore uguale al numero di particelle che occupano lo spin orbitale φ_j. Si verifica che gli operatori di numero fermionici sono idempotenti

$$\hat{n}_j\hat{n}_j = a_j^+ a_j a_j^+ a_j = a_j^+ \left(1 - a_j^+ a_j\right) a_j = a_j^+ a_j$$

dato che le sequenze $a_j^+ a_j^+$ e $a_j a_j$ danno risultato nullo. I corrispondenti bosonici in generale non lo sono, infatti

$$\hat{n}_j\hat{n}_j \,|\mathbf{n}\rangle = n_j^2 \,|\mathbf{n}\rangle \tag{23}$$

per cui si comportano come idempotenti solo se operano su vettori numero con n_j=0 oppure n_j=1, ma in generale non sono idempotenti. Si verifica che gli operatori numero sono hermitiani sia per fermioni che per bosoni

$$\hat{n}_j^+ = \left(a_j^+ a_j\right)^+ = a_j^+ a_j = \hat{n}_j$$

Definiamo adesso l'operatore di numero totale di particelle $\hat{N}$ come

$$\hat{N} = \sum_{j=1}^{\infty} \hat{n}_j$$

Si dimostra che qualunque vettore numero è un suo autostato con autovalore uguale al numero di particelle contenuto nel vettore stesso

$$\hat{N} \ |\mathbf{n}\rangle = \left(\sum\nolimits_j \hat{n}_j\right) \ |\mathbf{n}\rangle = \left(\sum\nolimits_j n_j\right) \ |\mathbf{n}\rangle = N \ |\mathbf{n}\rangle$$

È anche facile dimostrare che qualunque combinazione lineare di vettori numero aventi lo stesso numero di particelle è ancora autostato dell'operatore $\hat{N}$. Dimostriamo adesso, per esercizio, che gli operatori di numero $\hat{n}_j$ costituiscono un set di operatori commutanti.

$$\begin{aligned}
[\hat{n}_i, \hat{n}_j] &= \left[a_i^+ a_i \ , \ a_j^+ a_j\right] = a_i^+ a_i a_j^+ a_j - a_j^+ a_j a_i^+ a_i \\
&= a_i^+ (\delta_{i,j} - a_j^+ a_i) a_j - a_j^+ (\delta_{i,j} - a_i^+ a_j) a_i \\
&= \delta_{i,j} \left(a_i^+ a_j - a_j^+ a_i\right) + a_i^+ a_j^+ a_i a_j - a_j^+ a_i^+ a_j a_i \\
&= 0 + a_i^+ a_j^+ a_i a_j - a_i^+ a_j^+ a_i a_j = 0
\end{aligned}$$

Per operatori bosonici vale lo stesso risultato

$$\begin{aligned}
[\hat{n}_i, \hat{n}_j] &= \left[b_i^+ b_i \ , \ b_j^+ b_j\right] = b_i^+ b_i b_j^+ b_j - b_j^+ b_j b_i^+ b_i && (24) \\
&= b_i^+ (\delta_{i,j} + b_j^+ b_i) b_j - b_j^+ (\delta_{i,j} + b_i^+ b_j) b_i && (25) \\
&= \delta_{i,j} \left(b_i^+ b_j - b_j^+ b_i\right) + b_i^+ b_j^+ b_i b_j - b_j^+ b_i^+ b_j b_i = 0 && (26)
\end{aligned}$$

Gli operatori numero presentano un'altra interessante proprietà che si può ricavare partendo dallo sviluppo di alcuni commutatori

$$\left[\hat{n}_j, a_k^+\right] = a_j^+ a_j a_k^+ - a_k^+ a_j^+ a_j = a_j^+ \left(\delta_{jk} - a_k^+ a_j\right) + a_j^+ a_k^+ a_j = \delta_{jk} a_k^+ \tag{27}$$

$$\left[\hat{n}_j, a_k\right] = a_j^+ a_j a_k - a_k a_j^+ a_j = -a_j^+ a_k a_j - \left(\delta_{jk} - a_j^+ a_k\right) a_j = -\delta_{jk} a_k \tag{28}$$

Utilizzando questi risultati si ottiene il commutatore dell'operatore numero totale con i creatori e distruttori

$$\left[\hat{N}, a_k^+\right] = a_k^+ \qquad\qquad \left[\hat{N}, a_k\right] = -a_k \tag{29}$$

in cui si nota che **l'operatore numero non commuta con i singoli operatori di creazione e distruzione**. Vediamo adesso il commutatore con una sequenza di operatori formata da un creatore e un distruttore

$$\begin{aligned}\left[\hat{N}, a_k^+ a_m\right] &= \sum\nolimits_i \left(a_i^+ a_i a_k^+ a_m - a_k^+ a_m a_i^+ a_i\right) \\ &= \sum\nolimits_i \left\{a_i^+ \left(\delta_{ik} - a_k^+ a_i\right) a_m - a_k^+ \left(\delta_{im} - a_i^+ a_m\right) a_i\right\} \\ &= a_k^+ a_m - a_k^+ a_m + \sum\nolimits_i \left(a_i^+ a_k^+ a_i a_m - a_k^+ a_i^+ a_m a_i\right) = 0\end{aligned}$$

Risulta che il commutatore è nullo. Questo risultato può essere generalizzato al caso di sequenze di operatori di qualunque lunghezza **purché esse conservino il numero di particelle** (number-conserving) la qual cosa implica che la sequenza deve contenere lo stesso numero di creatori e distruttori. Ad esempio si può dimostrare che

$$\left[\hat{N}, a_k^+ a_l a_m^+ a_p\right] = 0$$

mentre che per una sequenza che modifica il numero di particelle (come per esempio la (29)), il commutatore non è nullo

$$\left[\hat{N}, a_k^+ a_l a_m^+ a_p a_q^+\right] \neq 0$$

Questa proprietà risulta assai importante e verrà riconsiderata una volta che avremo determinato l'espressione dell'operatore hamiltoniano in seconda quantizzazione.

2.6 Generazione dei vettori di base nello spazio di Fock

Da quanto discusso finora risulta che

$$a_j^+ |-\rangle = b_j^+ |-\rangle = |00...1_j..0\rangle$$

per cui, per successive applicazioni di creatori, possiamo generare qualsiasi vettore numero nello spazio di Fock. Se applichiamo l'operatore $\Pi_{j=1}^N a_{k_j}^+$ (con $k_j \leq k_{j+1}$) allo stato vuoto otterremo per fermioni

$$\Pi_{j=1}^N a_{k_j}^+ |-\rangle = a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ ... a_{k_N}^+ |-\rangle = |0...1_{k_1}...1_{k_2}......1_{k_N}...\rangle \;\longleftrightarrow\; \phi_{\mathbf{k}}^F$$

in cui la ambiguità sul segno del vettore numero risultante è eliminata dal fatto che ciascun creatore $a_{k_j}^+$ opera su uno stato in cui tutti gli orbitali φ_l con $l < k_j$ sono vuoti.

Per i bosoni, dato che

$$b_j^+|...\ n_j\ ...\rangle = \sqrt{1+n_j}\ |...n_j{+}1...\rangle$$

il vettore numero del membro di destra sarà normalizzato non ad 1 ma a $(1+n_j)$. Per creare vettori numero normalizzati si possono allora usare degli operatori di creazione modificati che includano l'informazione sul numero di particelle già presenti nello spin orbitale dove viene creata la nuova particella bosonica. Definiamo

$$\underline{b}_j^+ = \frac{b_j^+}{\sqrt{1+n_j}}$$

che crea stati numero correttamente normalizzati.

3 Operatori nello spazio di Fock

Abbiamo stabilito una corrispondenza tra i vettori numero (in seconda quantizzazione o SQ) e gli stati nello spazio delle coordinate (che chiameremo di prima quantizzazione o PQ). Per completare il lavoro e poter lavorare in un PQ o SQ occorre stabilire anche una corrispondenza tra gli operatori della PQ e della SQ. Cerchiamo perciò di rappresentare l'effetto di operatori mono- e bi-particellari

$$\begin{aligned} h_1^N &= \sum_{i=1}^{N} h(x_i) \\ h_2^N &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1(\neq i)}^{N} g(x_i,x_j) \qquad \text{con} \quad g(x_i,x_j)=g(x_j,x_i) \end{aligned}$$

nello spazio di Fock. Nella rappresentazione in PQ questi operatori non dipendono dalla base usata ed operano sulle coordinate. In SQ si utilizzano i vettori di occupazione che sono vettori di base in uno spazio astratto e non contengono le coordinate, anche se strettamente collegati al set di spin orbitali nel senso che per es. $|00100...\rangle$ fa riferimento al terzo spin orbitale. Il riferimento alla base dovrà quindi essere contenuto esplicitamente nella forma che assumono gli operatori nel formalismo della SQ. Nello spazio dei vettori di Fock gli operatori non possono operare sulle coordinate spin spaziali, ma dovranno essere rappresentati mediante opportune combinazioni lineari di operatori di creazione e distruzione che operano sui vettori numero. D'altra parte i valori di aspettazione, e in generale gli elementi di matrice, dovranno essere indipendenti dalla scelta della rappresentazione (PQ o SQ) per gli operatori e gli stati. Quindi per un dato set di base, gli operatori nello spazio di Fock dovranno soddisfare a questa condizione.

3.1 Operatori mono-particellari

Per semplificare la notazione, supponiamo (senza alcuna perdita di generalità) di lavorare con uno stato fermionico a N particelle che ha i primi N spin-orbitali occupati e gli altri vuoti: ovvero $k_j{=}j$ per $j{=}1...N$, che corrisponde a $n_j{=}1$ per $j \leq N$ e $n_j{=}0$ per $j > N$. Esplicitando l'operatore mono-particellare, e ricordando che l'hamiltoniano commuta con l'operatore di antisimmetrizzazione $\left[h_1^N, \mathcal{A}\right] = 0$, [3] nella rappresentazione usuale (PQ) potremo scrivere

$$\begin{aligned}
h_1^N\ \phi^F_{1,\dots N}(x_1,\dots x_N) &= \sqrt{N!}\ h_1^N\ \mathcal{A}\ \Pi_{i=1}^N \varphi_i(x_i) \\
&= \sqrt{N!}\textstyle\sum_{j=1}^N\ \mathcal{A}\ \varphi_1(x_1)\dots\varphi_{j-1}(x_{j-1})\ \ [h(x_j)\varphi_j(x_j)]\dots\varphi_N(x_N) \\
&= \sqrt{N!}\sum_{j=1}^N\ \mathcal{A}\ \varphi_1(x_1)\dots\varphi_{j-1}(x_{j-1})\ \ \left[\sum_{m=1}^{s.orb}\varphi_m(x_j)\langle\varphi_m h\varphi_j\rangle\right]\dots\varphi_N(x_N)
\end{aligned}$$

$$h_1^N\ \phi^F_{1,\dots N} = \sum_{j=1}^N\sum_{m=1}^{s.orb}\langle\varphi_m|h|\varphi_j\rangle\sqrt{N!}\ \mathcal{A}\ \varphi_1(x_1)\dots\varphi_m(x_j)\dots\varphi_N(x_N) \tag{30}$$

$$= \sum_{j=1}^N\sum_{m=1}^{s.orb}\ \langle m|h|j\rangle\ \overline{\phi}^{F\ m}_{\ \ j}(x_1,x_2\dots x_N) \tag{31}$$

dove si è sfruttata la completezza della della base mono-particellare nel proiettare $h(x_j)\varphi_j(x_j)$. Si vede quindi che l'effetto di un operatore mono-elettronico su una delle funzioni di base a molte particelle è di trasformarla in una combinazione lineare di tutte le altre funzioni di base che differiscono da essa per una sola sostituzione. Nella formula precedente queste funzioni sono state "sopralineate" poiché esse, anche se normalizzate, non soddisfano in genere la convenzione $k_j < k_{j+1}$, per cui differiranno dai determinanti di Slater di riferimento per un fattore di fase che dipenderà dal numero di trasposizione necessarie per soddisfare la detta relazione.

Per trovare l'espressione degli operatori mono-particellari in SQ, occorre partire da un'espressione in SQ che corrisponda alla

$$h_1^N\ \phi^F_{1,\dots N}(x_1,\dots x_N) = \sum_{j=1}^N\sum_{m=1}^{s.orb}\langle m|h|j\rangle\ \overline{\phi}^{F\ m}_{\ \ j}(x_1,x_2\dots x_N) \tag{32}$$

ricavata sopra. Stabilite le corrispondenze

$$\phi^F_{1,\dots N}\quad\longleftrightarrow\quad a_1^+\dots a_{j-1}^+a_j^+a_{j+1}^+\dots a_N^+|-\rangle = \Pi_{j=1}^N\ a_j^+|-\rangle = |\mathbf{n}\rangle$$

$$\overline{\phi}^{F\ m}_{\ \ j}\quad\longleftrightarrow\quad a_1^+\dots a_{j-1}^+a_m^+a_{j+1}^+\dots a_N^+|-\rangle$$

si può scrivere la equazione in SQ corrispondente alla (32)

$$h_1^{SQ}|\mathbf{n}\rangle = \sum_{j=1}^N\ \sum_{m=1}^{s.orb.}\ \langle m|h|j\rangle\ |a_1^+\dots a_{j-1}^+a_m^+a_{j+1}^+\dots a_N^+|-\rangle \tag{33}$$

e cercare di manipolare il membro di destra in modo da trasformarlo in $(operatore)\,|\mathbf{n}\rangle$. Possiamo inserire alla destra della sequenza dei creatori il prodotto $a_ja_j^+$ che non ha alcun effetto

[3] H commuta con tutti gli operatori di permutazione. Dato che $H\,(1,2) = H\,(2,1)$

$$P_{12}\,\{H\,(1,2)\,\Psi\,(1,2)\} = H\,(2,1)\,\Psi\,(2,1) = H\,(1,2)\,P_{12}\Psi\,(1,2)$$

e poiché $\Psi\,(1,2)$ è arbitraria $[H, P_{12}] = 0$.

sul vettore numero, e trasportarlo immediatamente a destra dell'operatore a_m^+

$$
\begin{aligned}
h_1^{SQ}|\mathbf{n}\rangle &= \sum_{j=1}^{N}\sum_{m=1}^{s.orb.} \langle m|h|j\rangle\ |a_1^+ ... a_{j-1}^+ a_m^+ a_{j+1}^+ ... a_N^+ \left(a_j a_j^+\right)|-\rangle \\
&= \sum_{j=1}^{N}\sum_{m=1}^{s.orb.} \langle m|h|j\rangle\ |a_1^+ ... a_{j-1}^+ a_m^+ \left(a_j a_j^+\right) a_{j+1}^+ ... a_N^+|-\rangle \\
&= \sum_{j=1}^{N}\sum_{m=1}^{s.orb.} \langle m|h|j\rangle\ |a_1^+ ... a_{j-1}^+ \left(a_m^+ a_j\right) a_j^+ a_{j+1}^+ ... a_N^+|-\rangle \\
&= \sum_{j=1}^{N}\sum_{m=1}^{s.orb.} \langle m|h|j\rangle\ \left(a_m^+ a_j\right)\ |a_1^+ ... a_{j-1}^+ a_j^+ a_{j+1}^+ ... a_N^+|-\rangle \\
&= \sum_{j=1}^{s.orb.}\sum_{m=1}^{s.orb.} \langle m|h|j\rangle a_m^+ a_j\ |\mathbf{n}\rangle
\end{aligned}
$$

dove si sono usate le parentesi per evidenziare le manipolazioni delle equazioni. Notare che nell'ultima equazione la somma su j è stata estesa sugli spin orbitali dato che $a_j|\mathbf{n}\rangle = 0$ per $j > N$. In pratica questo significa passare dalla somma sulle particelle alla somma su tutti gli stati mono-particellari. Notare anche che per spostare $(a_m^+ a_j)$ verso sinistra si sono sfruttate le relazioni di anticommutazione

$$
a_{j-1}^+ a_m^+ a_j \ = \ -\, a_m^+ a_{j-1}^+ a_j \ = \ a_m^+ a_j a_{j-1}^+
$$

ovvero che $(a_m^+ a_j)$ commuta con tutti i creatori e distruttori purché non abbiano indici comuni.

Poiché il vettore $|\mathbf{n}\rangle$ è arbitrario, *anche per quel che concerne il numero di particelle*, in SQ potremo scrivere l'operatore mono-particellare che opera su qualsiasi vettore dello spazio di Fock come

$$
h_1^{SQ} = \sum_{j=1}^{s.orb.}\ \sum_{m=1}^{s.orb.} \langle m|h|j\rangle\ a_m^+ a_j
$$

Non è difficile verificare che per i bosoni si ottiene

$$
h_1^{SQ} = \sum_{j=1}^{s.orb}\ \sum_{m=1}^{s.orb} \langle m|h|j\rangle\ b_m^+ b_j
$$

L'espressione degli operatori mono-particellari in SQ per fermioni e bosoni è quindi identica, come del resto avviene in PQ. Poiché i vettori dello spazio di Fock non includono le proprietà di simmetria sotto le permutazioni, queste sono incluse negli operatori mono elettronici attraverso gli operatori di creazione e distruzione. Da notare anche che, diversamente dalla rappresentazione in PQ,

l'operatore in SQ non contiene il numero di particelle che è contenuto nei vettori dello spazio di Fock.

Vediamo un esempio dell'azione dell'operatore mono-elettronico in SQ su un vettore numero

$$
\begin{aligned}
h_1^{SQ}\,|111.000\rangle &= h_{11}\,|111.000\rangle + h_{41}\,|011.100\rangle + h_{51}\,|011.010\rangle + h_{61}\,|011.001\rangle && (34)\\
&+ h_{22}\,|111.000\rangle - h_{42}\,|101.100\rangle - h_{52}\,|101.010\rangle - h_{62}\,|101.001\rangle && (35)\\
&+ h_{33}\,|111.000\rangle + h_{43}\,|110.100\rangle + h_{53}\,|110.010\rangle + h_{63}\,|110.001\rangle && (36)
\end{aligned}
$$

Da notare che, oltre ad alcuni vettori numero differenti per l'originale per due numeri di occupazione, sopravvivono anche i termini della sommatoria con i=j, che danno luogo al vettore numero originale moltiplicato per un elemento di matrice. Questi ultimi saranno gli unici a contribuire nel valore medio dell'operatore e che determineranno quindi l'energia mono-elettronica

$$\left\langle 111.000 \left| h_1^{SQ} \right| 111.000 \right\rangle = h_{11} + h_{22} + h_{33} \tag{37}$$

Notare anche la completa equivalenze dei risultati della SQ con quelli della PQ.

3.2 Operatori bi-particellari

Consideriamo ora l'effetto di un operatore bi-elettronico che opera sul vettore di base $|1111_N 00..\rangle$ dello spazio di Fock per fermioni. Nella rappresentazione usuale, procendendo analogamente alla precedente sezione,

$$\begin{aligned} h_2^N\ \phi^F_{1...N}(x_1, ...x_N) &= \frac{1}{2} \sum_{j,m\neq j}^{N} \sqrt{N!}\ \mathcal{A}\ g(x_j, x_m)\ \Pi_{l=1}^N \varphi_l(x_l) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j,m\neq j}^{N} \sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs \mid jm\rangle \sqrt{N!}\ \mathcal{A}\ \varphi_1(x_1)...\varphi_r(x_j)...\varphi_s(x_m)...\varphi_N(x_N) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j,m\neq j}^{N} \sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs|jm\rangle\ \overline{\phi}^{F\ rs}_{\ jm} \end{aligned}$$

Nel passaggio dalla prima alla seconda riga si è sfruttata la proiezione su base completa di una funzione a due variabili

$$\begin{aligned} & g(x_j, x_m)\varphi_j(x_j)\varphi_m(x_m) \\ &= \sum_{r,s} \int dx \int dx' \varphi_r^*(x)\varphi_s^*(x') g(x, x')\varphi_j(x)\varphi_m(x')\varphi_r(x_j)\varphi_s(x_m) \\ &= \sum_{r,s}\ \langle rs|jm\rangle\ \varphi_r(x_j)\varphi_s(x_m) \end{aligned}$$

Con $\overline{\phi}^{F\ rs}_{\ jm}$ si è indicata la funzione di partenza in cui lo spin-orbitale φ_j è stato sostituito da φ_r e φ_m da φ_s. In SQ la equazione corrispondente è

$$h_2^{SQ}|\mathbf{n}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{j,m}^{N} \sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs|jm\rangle\ ...a^+_{j-1} a^+_r a^+_{j+1} ... a^+_{m-1} a^+_s a^+_{m+1} ... |-\rangle$$

Per trovare un'espressione di h_2^{SQ} sviluppiamo il membro di destra e procediamo come nel caso degli operatori mono-elettronici

$$\begin{aligned}
h_2^{SQ}|\mathbf{n}\rangle &= \frac{1}{2}\sum_{j,m}^{N}\sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs|jm\rangle \; |...a_r^+(a_j a_j^+)a_{j+1}^+...a_{m-1}^+a_s^+\left(a_m a_m^+\right)...a_N^+|-\rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_{j,m}^{N}\sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs|jm\rangle \; |...\left(a_r^+ a_j\right)a_j^+ a_{j+1}^+...a_{m-1}^+\left(a_s^+ a_m\right)a_m^+...a_N^+|-\rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_{j,m}^{N}\sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs|jm\rangle \; |a_r^+ a_j a_s^+ a_m \; a_1^+ a_2^+...a_N^+|-\rangle \\
&= \frac{1}{2}\sum_{j,m}^{s.orb}\sum_{r,s}^{s.orb} \langle rs|jm\rangle \; a_r^+ a_j a_s^+ a_m|\mathbf{n}\rangle
\end{aligned}$$

in cui la somma su j, m è stata estesa dalle particelle agli spin orbitali senza alterare il risultato. Potremmo quindi associare ad h_2^N la seguente espressione in SQ

$$h_2 = \frac{1}{2}\sum_{rsjm} \langle rs|jm\rangle \; a_r^+ \; a_j \; a_s^+ \; a_m \tag{38}$$

In questa espressione sono però contenuti dei termini che non rappresentano correttamente la grandezza fisica connessa ad h_2 (per es. la repulsione coulombiana). Infatti, considerando i contributi per $j = s$ si ottiene

$$\frac{1}{2}\sum_{mrs} \langle rs|sm\rangle \; a_r^+ \; a_s \; a_s^+ \; a_m = \frac{1}{2}\sum_{mrs} \langle rs|sm\rangle \; \left(a_r^+ a_m - a_r^+ a_s^+ a_s a_m\right)$$

dove si sono sfruttate le relazioni di anticommutazione tra gli operatori a. Supponendo la base completa ($\sum_s \varphi_s(x_1)^*\varphi_s(x_2) = \delta(x_1 - x_2)$), il primo termine in parentesi può essere sviluppato nel seguente modo

$$\begin{aligned}
&(1/2)\sum_{rm}\sum_{s}\int dx_1 \int dx_2 \; \varphi_r^*(x_1)\varphi_s^*(x_2)g(x_1,x_2)\varphi_s(x_1)\varphi_m(x_2) \; a_r^+ a_m \\
&= (1/2)\sum_{rm}\int dx_1 \int dx_2 \; \varphi_r^*(x_1)g(x_1,x_2)\varphi_m(x_2)\delta(x_1 - x_2) \; a_r^+ a_m \\
&= (1/2)\sum_{rm}\int dx_1 \; \varphi_r^*(x_1)g(x_1,x_1)\varphi_m(x_1) \; a_r^+ a_m
\end{aligned}$$

che nel caso in cui g rappresenta la repulsione coulombiana darebbe luogo al contributo non fisico (e divergente) della repulsione di una particella elementare con se stessa. Quindi dall'espressione (38) deve essere sottratto il contributo divergente per cui otteniamo

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\sum_{rsjm} \langle rs|jm\rangle \; \left(a_r^+ a_j a_s^+ a_m - \delta_{js} a_r^+ a_m\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{rsjm} \langle rs|jm\rangle \; \left(\delta_{js} a_r^+ a_m - a_r^+ a_s^+ a_j a_m - \delta_{js} a_r^+ a_m\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{rsjm} \langle rs|jm\rangle \; a_s^+ \; a_r^+ \; a_j \; a_m
\end{aligned}$$

Osserviamo quindi che per $s \neq j$ l'operatore $a_s^+ \ a_r^+ \ a_j \ a_m$ genera la stessa doppia sostituzione generata da $a_r^+ \ a_j \ a_s^+ \ a_m$ mentre che per $s = j$ genera una singola sostituzione eliminando però il contributo spurio. Il contributo spurio può essere anche visto come un inaccettabile contributo all'energia dovuto agli orbitali vuoti. Infatti la sequenza $a_j \ a_s^+$ per $j = s$ non fa che inserire dei contributi energetici di spin orbitali che non sono occupati nello stato su cui opera. Poiché in linea di principio il numero di spin orbitali vuuoti può essere infinito, ecco che il valore dell'energia del termine spurio può essere divergente.

Un modo simile di verificare che l'espressione (38) non funziona è di considerarne il valor medio su un generico vettore numero

$$\frac{1}{2}\sum_{rsjm}\langle rs|jm\rangle \left\langle \mathbf{n} \left| a_r^+ a_j a_s^+ a_m \right| \mathbf{n} \right\rangle \tag{39}$$

Consideriamo il caso r=m e s=j. Nel vettore numero si avrà risultato non nullo solo se n_m=1 e n_s=0 in modo che l'azione dei quattro operatori ripristina lo stesso vettore numero ed il risultante prodotto scalare vale uno. Quindi si avranno contributi al valore medio di h_2 del tipo $\langle ms|sm\rangle$ che coinvolgono perciò spin orbitali vuoti nel vettore numero, il che è un risultato assurdo. L'ultima prova che l'espressione (38) è palesemente sbagliata. Un'altra semplice prova si può ottenere considerando il valore medio di un vettore numero ad una sola particella

$$\frac{1}{2}\sum_{rsjm}\langle rs|jm\rangle \left\langle 100.000 \left| a_r^+ a_j a_s^+ a_m \right| 100.000 \right\rangle = \frac{1}{2}\langle 11|11\rangle + ... \tag{40}$$

dove si è considerato esplicitamente il termine con r=s=j=m=1. L'integrale bielettronico è

$$\langle rs|jm\rangle = \int dx_1 \int dx_2 \varphi_r^*(x_1)\varphi_s^*(x_2) g(x_1, x_2)\varphi_j(x_1)\varphi_m(x_2)$$

secondo la notazione di Dirac. Si nota che c'è un contributo di un fermione con se stesso, cioè un termine non fisicamente accettabile, di autointerazione.

Gli stessi ragionamento si possono applicare al caso dei bosoni ed anche in questo caso si trova che la forma opportuna di un operatore bi-particellare è la stessa dei fermioni. Quindi *la corretta espressione di un operatore bi-particellare è*

$$h_2^F = \frac{1}{2}\sum_{jklm} \ \langle jk|lm\rangle \ a_k^+ \ a_j^+ \ a_l \ a_m$$

$$h_2^B = \frac{1}{2}\sum_{jklm} \ \langle jk|lm\rangle \ b_k^+ \ b_j^+ \ b_l \ b_m$$

dove

$$\langle jk|lm\rangle = \int dx_1 \int dx_2 \varphi_j^*(x_1)\varphi_k^*(x_2) g(x_1, x_2)\varphi_l(x_1)\varphi_m(x_2).$$

In generale si può mostrare con ragionamenti simili ai precedenti che un operatore di p particelle

$$h_p^N = \frac{1}{p!}\sum_{j_1=1}^{N} ... \sum_{j_p=1}^{N} h_p(x_1 \ ... \ x_p) \qquad \text{con} \quad j_1 \neq j_2 \neq ... \neq j_p$$

in seconda quantizzazione viene espresso come

$$h_p^{F,B} = \frac{1}{p!} \sum_{L_1...L_p} \sum_{J_1...J_p} \langle L_1...L_p|J_1...J_p\rangle \;=\; \begin{cases} a^+_{L_p}...a^+_{L_1} a_{J_1}...a_{J_p} \\ b^+_{L}....b^+_{L_1} b_{J_1}...b_{J_p} \end{cases}$$

Per i sistemi di interesse chimico gli hamiltoniani contengono al massimo operatori a due particelle ed in seconda quantizzazione verranno scritti come

$$\boxed{H = \Omega_0 + \sum_j k \langle j\,|h|\,k\rangle\, a_j^+ a_k + \frac{1}{2}\sum_j klm \langle jk|lm\rangle\, a_k^+ a_j^+ a_l a_m}$$

Per concludere possiamo riassumere le caratteristiche degli operatori nelle due rappresentazioni viste

Proprietà degli operatori	Prima Quant.	Seconda Quant.
dipendenza dalla base	no	si
dipendenza dal n. di particelle	si	no
simmetria permutazionale delle particelle	no	si

Come si vede l'operatore hamiltoniano in SQ contiene delle sequenze di operatori di creazione e distruzione in equal numero, così che l'azione di H su uno stato qualsiasi genera una sequenza di stati tutti con lo stesso numero di particelle rispetto a quello di partenza. In altre parole l'hamiltoniano conserva il numero di particelle. Come abbiamo visto precedentemente, sotto queste condizioni l'operatore di numero $\hat{N} = \sum_j a_j^+ a_j$ commuta con l'operatore hamiltoniano e con tutti gli operatori esprimibili come sequenze (o stringhe) di un egual numero di creatori e distruttori.

$$\left[H, \hat{N}\right] = 0$$

Ciò indica che per tali hamiltoniani il numero di particelle è una costante del moto e quindi in questo caso i relativi autostati nello spazio di Fock saranno caratterizzati anche dal **numero di particelle** N che risulta quindi essere un **buon numero quantico**.

3.3 Esercizio: la relazione $[r, p] = i\hbar$ in SQ

Vogliamo dimostrare che la relazione $[r, p] = i\hbar$ (dove r e p si riferiscono alla coordinata e momento di una particella in una direzione) è verificata in SQ solo nel caso di una base completa. Dimostriamo prima questa relazione in PQ, lungo la coordinata x

$$(xp_x - p_x x)f(x) \;=\; x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) f + i\hbar\frac{\partial}{\partial x} x f \;=\; i\hbar\left(-xf' + f + xf'\right) \;=\; i\hbar f$$

che, dato che f è una qualsiasi funzione, dimostra la relazione cercata. Come è noto la relazione $[r, p] = i\hbar$ non vale nella fisica classica dove tutti gli operatori commutano ed è strettamenete connessa col principio di indeterminazione $\Delta x\ \Delta p_x \geq \hbar/2$ dove Δx e Δp_x sono le incertezze sulla posizione e momento lungo la direzione x. Si vede inoltre che l'operatore prodotto xp_x non è hermitiano $(xp_x)^+ = p_x^+ x^+ = p_x x \neq xp_x$ e quindi non corrisponde ad un osservabile fisico. Infatti il prodotto di due operatori hermitiani è ancora un operatore hermitiano solo se i due operatori commutano.

La rappresentazione degli operatori x e p_x in SQ per fermioni è

$$\hat{x} = \sum_{i,j} \langle i|x|j\rangle a_i^+ a_j \quad ; \quad \hat{p}_x = \sum_{k,l} \langle k|p_x|l\rangle a_k^+ a_l$$

ed il commutatore in SQ si scrive come

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \sum_{i,j} \sum_{k,l} \ \langle i|x|j\rangle \langle k|p_x|l\rangle \ [a_i^+ a_j, a_k^+ a_l] \tag{41}$$

Sviluppando il commutatore si ottiene

$$\begin{aligned}
[a_i^+ a_j, a_k^+ a_l] &= a_i^+ a_j a_k^+ a_l - a_k^+ a_l a_i^+ a_j \\
&= a_i^+ (\delta_{jk} - a_k^+ a_j) a_l - a_k^+ (\delta_{il} - a_i^+ a_l) a_j \\
&= \delta_{jk} a_i^+ a_l - a_i^+ a_k^+ a_j a_l - \delta_{il} a_k^+ a_j \ - \ a_k^+ a_i^+ a_l a_j \\
&= \delta_{jk} a_i^+ a_l - \delta_{il} a_k^+ a_j
\end{aligned}$$

che andiamo a sostituire nella equazione (41). Ricordando che stiamo lavorando con una base completa per cui $\sum_j |j\rangle\langle j| = I$ (operatore identità)

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{p}_x] &= \sum_{i,j,l} \langle i|x|j\rangle \langle j|p_x|l\rangle a_i^+ a_l - \sum_{i,j,k} \langle i|x|j\rangle \langle k|p_x|i\rangle a_k^+ a_j \\
&= \sum_{j,k} \left(\langle k|x p_x|j\rangle - \langle k|p_x x|j\rangle \right) a_k^+ a_j \\
&= \sum_{j,k} \langle k[x, p_x]j\rangle \ a_k^+ a_j \\
&= \sum_{j,k} \langle k|i\hbar|j\rangle \ a_k^+ a_j = i\hbar \sum_j \ a_j^+ a_j = i\hbar \sum_j \hat{n}_j = i\hbar \hat{N}
\end{aligned}$$

Si ricava quindi che il commutatore in SQ dà luogo all'operatore numero. Notare anche che, come sappiamo, il commutatore (che è comunque un operatore) non contiene il numero di particelle. Anche se apparentemente strano questo risultato è corretto e soddisfa il requisito che gli elementi di matrice in PQ e SQ devono essere identici. Considerando gli operatori x e p_x in PQ si verifica che

$$\textstyle\sum_i^N [x_i, p_{xi}] = i\hbar N$$

In SQ, se $|\mathbf{n}\rangle$ è un vettore numero a N particelle, si ottiene

$$\langle \mathbf{n}[\hat{x}, \hat{p}_x]\mathbf{n}\rangle = \left\langle \mathbf{n} \middle| i\hbar\hat{N} \middle| \mathbf{n} \right\rangle = i\hbar N$$

che è lo stesso risultato della PQ. Notare che, poiché abbiamo ipotizzato di lavorare con una base mono-particellare completa, otteniamo una perfetta eguaglianza tra i risultati della PQ e SQ. Questa non sarà verificata per le basi comunemente usate, che non sono complete.

4 Strategie di calcolo degli elementi di matrice

Consideriamo lo stato vuoto $|-\rangle$ (tutti gli n_j nulli). Si vede facilmemte che un elemento di matrice del tipo $\langle -|a_j^+ a_k^+ a_l a_m|-\rangle$ è nullo poiché l'operatore a destra cerca di distruggere una particella in uno spin orbitale vuoto. Invece l'elemento di matrice $\langle -|a_l a_m a_j^+ a_k^+|-\rangle$ potrà essere non nullo. È chiaro che i distruttori dovranno distruggere particelle negli s.o. φ_j e φ_k che sono gli unici occupati nel vettore numero su cui operano. L'elemento sopra si può anche scrivere $\langle a_m^+ a_l^+ - |a_j^+ a_k^+ -\rangle$ in cui appare più chiaro che per avere un risultato non nullo occorre che gli indici dei distruttori siano uguali a quelli dei creatori.

Possiamo dividere gli operatori di creazione e distruzione in due classi: quelli che applicati direttamente allo stato vuoto danno luogo a 0 (distruttori) e gli altri che creano stati ad una particella. La strategia di calcolo è la seguente: si operano le trasposizioni necessarie per portare i distruttori il più a destra possibile in modo che operino direttamente sullo stato vuoto ed il termine sia nullo. Tutto ciò che rimane come risultato delle trasposizioni darà luogo al risultato finale.

$$\begin{aligned} \left\langle - \left| lmj^+k^+ \right| - \right\rangle &= \left\langle - \left| l\left(\delta_{jm} - j^+m\right) k^+ \right| - \right\rangle & (42) \\ &= \delta_{jm}\langle -|lk^+|-\rangle - \langle -|lj^+mk^+|-\rangle \\ &= \delta_{jm}\langle -|\delta_{lk} - k^+l|-\rangle - \langle -|lj^+(\delta_{km} - k^+m)|-\rangle \\ &= \delta_{jm}\delta_{kl} - \delta_{km}\langle -|lj^+|-\rangle \\ &= \delta_{jm}\delta_{kl} - \delta_{km}\delta_{jl} & (43) \end{aligned}$$

che conferma che affinché il risultato non sia nullo occorre che gli indici dei distruttori siano gli stessi dei creatori. Notare anche che il caso $j{=}k$ non compare nel risultato poiché viola il principio di Pauli. Si possono indagare le ragioni per cui i due termini risultanti hanno segno opposto. Consideriamo il primo termine

$$\delta_{jm}\delta_{kl} \qquad \Longrightarrow \qquad \left\langle - \left| a_k a_j a_j^+ a_k^+ \right| - \right\rangle \tag{44}$$

ed operiamo con un operatore alla volte (per esempio nel caso $j{>}k$)

$$a_k a_j a_j^+ a_k^+ \left|-\right\rangle = a_k a_j a_j^+ \left|0...1_k...0_j...\right\rangle = -a_k a_j \left|0...1_k...1_j...\right\rangle = a_k \left|0...1_k...0_j...\right\rangle = \left|-\right\rangle \tag{45}$$

e vediamo che questa sequenza dà luogo allo stato vuoto senza alcun segno. La ragione è che gli elettroni negli spin orbitali φ_j e φ_k vergono distrutti nell'ordine opposto a quello con cui sono stati generati Per il secondo termine

$$\delta_{km}\delta_{jl} \qquad \Longrightarrow \qquad \left\langle - \left| a_j a_k a_j^+ a_k^+ \right| - \right\rangle \tag{46}$$

operando con un operatore per volta ($j{>}k$)

$$a_j a_k a_j^+ a_k^+ \left|-\right\rangle = a_j a_k a_j^+ \left|0...1_k...0_j...\right\rangle = -a_j a_k \left|0...1_k...1_j...\right\rangle = -a_j \left|0...0_k...1_j...\right\rangle = -\left|-\right\rangle \tag{47}$$

si vede che scaturisce un segno negativo, in accorndo con la (43). Si può verificare che il caso $j{<}k$ dà esattamente lo stesso risultato. Per questo secondo termine si può anche osservare che vale la seguente relazione

$$a_k a_j a_j^+ a_k^+ = -a_j a_k a_j^+ a_k^+ \qquad \text{per} \quad j \neq k \tag{48}$$

per cui i due termini della (43) devono avere segno opposto. Come esercizio si può adesso considerare la sequenza $\langle - |lj^+mk^+| -\rangle$ e studiare le differenze con il caso appena visto.

Queste considerazioni per lo stato vuoto si estendono a stati di qualunque numero di particelle. Una volta assegnato lo stato ed il corrispondente vettore numero, gli operatori di creazione e distruzione possono essere suddivisi ancora in due categorie, a seconda del risultato della loro azione diretta sullo stato di riferimento. Se φ_j e φ_a corrispondono rispettivamente a spin orbitali occupati e vuoti nello stato di riferimento $|0\rangle$ si avrà

$$\begin{array}{ll} a_j\,|0\rangle \neq 0 \qquad & a_a^+\,|0\rangle \neq 0 \\ a_j^+\,|0\rangle = 0 \qquad & a_a\,|0\rangle = 0 \end{array}$$

Quindi per determinare il risultato di un valore medio $\langle 0\,|...|\,0\rangle$ si cercherà di portare gli a_j^+ e gli a_a verso destra in modo da ottenere il risultato come effetto di un certo numero di scambi di posizione tra operatori contigui.

5 Energia di un singolo determinante di Slater

Vogliamo calcolare, come utile esercizio, il valor medio dell'Hamiltoniano rispetto ad un deteminante di Slater. Questa formula sarà utile nel metodo di Hartree-Fock. Ordiniamo gli spin-orbitali in modo che i primi N siano occupati e gli altri vuoti. Per aiutarci nella notazione usiamo per le sommatorie i seguenti simboli:

$i, j, k, l, m, ...$ per gli spin orbitali occupati
$a, b, c, ...$ per gli spin orbitali vuoti
$p, q, r, s, t, ...$ per tutti gli spin orbitali senza distinzione sul loro numero di occupazione

Lo stato di riferimento (normalizzato ad uno) è scrivibile come: $|0\rangle = \prod_{j=1}^{N} a_j^+|-\rangle$. Gli operatori di creazione e distruzione possono essere (come già visto per lo stato vuoto) divisi in due categorie a seconda che se applicati direttamente sullo stato $|0\rangle$ danno risultato nullo oppure no: $a_j^+|0\rangle = a_\mu|0\rangle = 0$ mentre che $a_j|0\rangle$ e $a_\mu^+|0\rangle$ danno risultato nonu nullo.

Il termine mono-elettronico è $\Omega_1 = \sum_{rs} h_{rs}\,\langle 0\,|r^+s|\,0\rangle$ e può essere calcolato notando che sia r che s devono correre sugli s.o. occupati per cui $\Omega_1 = \sum_{ij} h_{ij}\langle 0|i^+j|0\rangle$. Poi si cerca di portare i^+ verso destra, in modo che agisca direttamente su $|0\rangle$. Sfruttando le regole di anti commutazione

$$\Omega_1 = \sum_{ij} h_{ij}\langle 0|i^+j|0\rangle = \sum_{ij} h_{ij}\langle 0|\delta_{ij} - ji^+|0\rangle = \sum_i h_{ii}$$

Per il termine bielettronico si procede in maniera analoga. Si cerca di portare verso destra quegli operatori che applicati direttamente sullo stato $|0\rangle$ danno risultato nullo. Tutto ciò che rimane dalle commutazioni costituisce il risultato. Notiamo prima di tutto che tutti gli indici devono correre solo sugli orbitali occupati (ricordare che $\langle 0\,|r^+...\rangle = \langle r0|...\rangle$

$$\Omega_2 = \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle rs|tu\rangle \left\langle 0\left|s^+r^+tu\right|0\right\rangle \tag{49}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \left\langle 0\left|j^+i^+kl\right|0\right\rangle \tag{50}$$

Inoltre l'indice k dovrà essere diverso da l $(k \neq l)$ e così anche $(i \neq j)$

$$\begin{aligned}
\Omega_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq l} \langle ij|kl \rangle \left\langle 0 \left| j^+ \left(\delta_{ik} - k i^+ \right) l \right| 0 \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq l} \langle ij|kl \rangle \left[\delta_{ik} \left\langle 0 \left| j^+ l \right| 0 \right\rangle - \left\langle 0 \left| j^+ k i \left(\delta_{il} - l i^+ \right) \right| 0 \right\rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq l} \langle ij|kl \rangle \left[\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk} \right]
\end{aligned}$$

Considerando che quando $k = l$ oppure $i = j$ il relativo termine è nullo si possono rimuovere i vincoli $(k \neq l)$ e $(i \neq j)$, e si ottiene il risultato cercato in cui compaiono gli integrali coulombiani e di scambio

$$\langle 0|H|0 \rangle = \Omega_0 + \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \left[\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle \right]$$

che coincide, naturalmente, con il risultato che si sarebbe ottenuto con il formalismo della prima quantizzazione. Lo stesso risultato si sarebbe anche ottenuto, in modo più rapido, usando le regole basate sulle contrazioni, che discuteremo successivamente.

6 Energia di uno stato bosonico a singola occupazione

Anche se sono possibili stati con occupazione multipla $(n_j > 1)$, consideriamo uno stato di bosoni con gli stessi numeri di occupazione del singolo determinante di fermioni appena visto. $(n_s = 1$ per $s \leqslant N$, $n_s = 0$ per $s > N)$. La funzione d'onda naturalmente non sarà la stessa poiché simmetrica invece di antisimmetrica per scambio delle coordinate di due qualsiasi particelle. Come già detto lo hamiltoniano è formalmente lo stesso con la differenza che gli operatori che vi compaiono obbediscono alle regole di commutazione dei bosoni, che riassumiamo per comodità:

$$b_r b_s^+ = \delta_{rs} + b_s^+ b_r \qquad b_r^+ b_s^+ = b_s^+ b_r^+ \qquad b_r b_s = b_s b_r$$

Nella manipolazione delle equazioni stavolta non posso utilizzare la proprietà $a_j^+|0\rangle = 0$ perché posso porre due particelle nello stesso s.o., mentre che rimane valida $a_j|...0_j....\rangle = 0$. Il termine ad una particella sarà

$$\Omega_1 = \sum_{rs} h_{rs} \langle 0|r^+ s|0 \rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle 0|i^+ j|0 \rangle = \sum_{ij} h_{ij} \langle 0|\delta_{ij}|0 \rangle = \sum_i h_{ii}$$

che risulta identico al caso dei fermioni. Il termine bi-particellare invece risulterà diverso, infatti

$$\begin{aligned}
\Omega_2 &= \frac{1}{2} \textstyle\sum_{rstu} \langle rs|tu \rangle \left\langle 0 \left| s^+ r^+ t u \right| 0 \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \textstyle\sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle \left\langle 0 \left| j^+ i^+ k l \right| 0 \right\rangle
\end{aligned}$$

dato che i due distruttori devono corrispondere a spin orbitali occupati, e così i due creatori. Inoltre deve essere $k \neq l$ data la singola occupazione degli orbitali. Appare che i due unici modi per ripristinare lo stato $|0\rangle$ sono $i = k, j = l$ e $i = j, k = l$ per cui il risultato finale (tenuto conto che l'ordine degli operatori non ha rilevanza sul segno) sarà

$$\Omega_2 = \frac{1}{2}\sum_{k\neq l} \left[\langle kl|kl\rangle + \langle kl|lk\rangle\right]$$

Questo risultato assomiglia a quello dei fermioni con la differenza che il termine di scambio compare col segno + e dà un contributo positivo (destabilizzante) all'energia. Inoltre il termine $k = l$, che per i fermioni non dà contributo, deve essere qui esplicitamente escluso nelle sommatorie, perché altrimenti si realizzerebbe l'interazione di una particella bosonica con se stessa.

7 Regole di Slater nel formalismo della SQ

Le regole di Slater sono delle prescrizioni per la determinazione degli elementi di matrice di operatori mono- e bi-elettronici tra singoli determinanti, che differiscono di zero, una o due sostituzioni. Queste regole possono essere ricavate anche usando il formalismo della seconda quantizzazione. Abbiamo appena visto che per gli elementi di matrice diagonali (cioè tra determinanti uguali) vale la formula dell'energia per un singolo determinante di Slater. Vediamo adesso tra determinanti diversi,

Sia $|0\rangle$ il determinante di riferimento, j, k e a, b siano spin orbitali rispettivamente occupati e vuoti in $|0\rangle$. Gli spin orbitali siano delle funzioni reali. Una volta fissato un determinante di riferimento, tutti gli altri possibili determinanti di Slater con lo stesso numero di particelle possono essere ottenuti mediante operatori di eccitazione del tipo per esempio $a_a^+ a_j$ (singola sostituzione) o anche $a_a^+ a_j a_b^+ a_i$ (doppia sostituzione). Da un punto di vista formale perciò, tutti gli elementi di matrice sono riconducibili a valori medi presi sul determinante di riferimento $\langle 0 |...| 0\rangle$.

Singola sostituzione $\quad a_a^+ a_j\,|0\rangle$

operatore mono-elettronico

La strategia di calcolo prevede di spostare gli operatori con indice fisso $a^+ j$ verso sinistra in modo da realizzare situazioni del tipo $\langle 0 |a^+ ....| 0\rangle = 0$ oppure $\langle 0 |j ....| 0\rangle = 0$.

$$\begin{aligned}
\left\langle 0 \left|h_1\right| a^+ j 0\right\rangle &= \textstyle\sum_{rs} h_{rs} \left\langle 0 \left|r^+ s a^+ j\right| 0\right\rangle = \sum_{rs} h_{rs} \left\langle 0 \left|r^+ \left(\delta_{as} - a^+ s\right) j\right| 0\right\rangle \\
&= \textstyle\sum_{rs} h_{rs} \delta_{as} \left\langle 0 \left|r^+ j\right| 0\right\rangle + \sum_{rs} h_{rs} \left\langle 0 \left|a^+ r^+ s j\right| 0\right\rangle \\
&= \textstyle\sum_{rs} h_{rs} \delta_{rj} \delta_{sa} = h_{ja}
\end{aligned}$$

Come si vede l'effetto dei due operatori liberi $r^+ s$ è di annullare l'azione dell'eccitatore $a^+ j$, dando come risultato il determinante di riferimento.

operatore bi-elettronico

$$\left\langle 0 \left|h_2\right| a^+ j 0\right\rangle = \frac{1}{2}\textstyle\sum_{rstu} \langle rs|tu\rangle \left\langle 0 \left|s^+ r^+ t u a^+ j\right| 0\right\rangle$$

Affinché l'elemento di matrice sia non nullo occorre che l'azione dei sei operatori sul riferimento dia come risultato il riferimento stesso. Perciò due operatori con indici liberi dovranno annullare l'effetto dell'eccitatore, mentre che i rimenenti due indici liberi (un creatore e un distruttore) dovranno avere lo stesso valore, in modo da ricreare il riferimento. Vediamo nel dettaglio, a modo di esercizio. La strategia di calcolo prevede di spostare gli operatori con indice fisso a^+j verso sinistra, come nel caso precedente. Il valor medio risulterà dagli effetti delle trasposizione di operatori. Sviluppiamo per adesso il prodotto scalare

$$\begin{aligned}
&\left\langle 0\left|s^+r^+tua^+j\right|0\right\rangle && (51)\\
&=\left\langle 0\left|s^+r^+t\left(\delta_{ua}-a^+u\right)j\right|0\right\rangle && (52)\\
&=\delta_{ua}\left\langle 0\left|s^+r^+tj\right|0\right\rangle-\left\langle 0\left|s^+r^+\left(\delta_{ta}-a^+t\right)uj\right|0\right\rangle && (53)\\
&=-\delta_{ua}\left\langle 0\left|s^+\left(\delta_{rj}-jr^+\right)t\right|0\right\rangle+\delta_{ta}\left\langle 0\left|s^+\left(\delta_{rj}-jr^+\right)u\right|0\right\rangle+\left\langle 0\left|a^+s^+r^+tuj\right|0\right\rangle && (54)\\
&=-\delta_{ua}\delta_{rj}\left\langle 0\left|s^+t\right|0\right\rangle-\delta_{ua}\left\langle 0\left|\left(\delta_{sj}-js^+\right)r^+t\right|0\right\rangle+\delta_{ta}\delta_{rj}\left\langle 0\left|s^+u\right|0\right\rangle && (55)\\
&\quad+\delta_{ta}\left\langle 0\left|s^+\left(\delta_{sj}-js^+\right)r^+u\right|0\right\rangle && (56)\\
&=-\delta_{ua}\delta_{rj}\delta_{st}n_t+\delta_{ua}\delta_{sj}\delta_{rt}n_t+\delta_{ta}\delta_{rj}\delta_{su}n_u-\delta_{ta}\delta_{sj}\delta_{ru}n_u && (57)
\end{aligned}$$

che sostituito nell'espressione completa dà luogo a

$$\begin{aligned}
\left\langle 0\left|h_2\right|a^+j0\right\rangle &=\frac{1}{2}\sum\nolimits_k\left(-\langle jk|ka\rangle+\langle kj|ka\rangle+\langle jk|ak\rangle-\langle kj|ak\rangle\right) && (58)\\
&=\sum\nolimits_k\left(\langle jk|ak\rangle-\langle jk|ka\rangle\right) && (59)
\end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato la simmetria degli integrali bielettronici, per cui per esempio $\langle jk|ka\rangle = \langle kj|ak\rangle$. Le somme sull'indice k corrono sugli spin orbitali occupati del determinante di riferimento. Riunendo i due termini dell'hamiltoniano

$$\left\langle 0\left|H\right|a^+j0\right\rangle = h_{ja}+\sum\nolimits_k\left(\langle jk|ak\rangle-\langle jk|ka\rangle\right)=F_{ja} \qquad (60)$$

dove F è l'operatore di Fock riferito al singolo determinante di riferimento, cioè costruito con gli spin orbitali che risultano occupati nel riferimento. Notare che se $|0\rangle$ è il singolo determinante di Hartree-Fock, la matrice dell'operatore di Fock è diagonale, per cui l'elemento di matrice sopra è nullo, in accordo col teorema di Brillouin. Comunque, questa formula è valida in qualsiasi caso.

Doppia sostituzione $a_b^+a_ka_a^+a_j\,|0\rangle$

operatore mono-elettronico

Poichè il determinante $a_b^+a_ka_a^+a_j\,|0\rangle$ ha due spin orbitali sostituiti rispetto a $|0\rangle$ (gli spin orbitali φ_j e φ_k sono stati sostituiti da φ_a e φ_b), l'azione di h_1 riuscirà ad eliminare l'effetto di una sola sostituzione, ma non di entrambe, per cui il termine monoelettronico è nullo.

operatore bi-elettronico

$$\left\langle 0\left|h_2\right|b^+ka^+j0\right\rangle=\frac{1}{2}\sum\nolimits_{rstu}\langle rs|tu\rangle\left\langle 0\left|s^+r^+tub^+ka^+j\right|0\right\rangle$$

In questo caso per avere un risultato non nullo i quattro operatori liberi s^+r^+tu devono annullare l'effetto dell'eccitatore b^+ka^+j per cui i primi dovranno assumere gli indici dei secondi nei vari modi possibili. Ci aspettiamo perciò di ottenere dei prodotti di ben quattro delta di Dirac che elimineranno tutte e quattro le sommatorie. Procediamo come nel caso precedente, cercando di spostare verso sinistra i quattro operatori fissi.

$$\left\langle 0 \left| s^+ r^+ t u b^+ k a^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{61}$$
$$= \left\langle 0 \left| s^+ r^+ t \left(\delta_{ub} - b^+ u \right) k a^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{62}$$
$$= -\delta_{ub} \left\langle 0 \left| s^+ r^+ k t a^+ j \right| 0 \right\rangle - \left\langle 0 \left| s^+ r^+ \left(\delta_{bt} - b^+ t \right) u k a^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{63}$$
$$= -\delta_{ub} \left\langle 0 \left| s^+ \left(\delta_{rk} - k r^+ \right) t a^+ j \right| 0 \right\rangle + \delta_{bt} \left\langle 0 \left| s^+ r^+ k u a^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{64}$$
$$= -\delta_{ub}\delta_{rk} \left\langle 0 \left| s^+ t a^+ j \right| 0 \right\rangle + \delta_{ub} \left\langle 0 \left| \left(\delta_{sk} - k s^+ \right) r^+ t a^+ j \right| 0 \right\rangle + \delta_{bt} \left\langle 0 \left| s^+ \left(\delta_{rk} - k r^+ \right) u a^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{65}$$
$$= -\delta_{ub}\delta_{rk} \left\langle 0 \left| s^+ \left(\delta_{ta} - a^+ t \right) j \right| 0 \right\rangle + \delta_{ub}\delta_{sk} \left\langle 0 \left| r^+ \left(\delta_{ta} - a^+ t \right) j \right| 0 \right\rangle \tag{66}$$
$$+ \delta_{bt}\delta_{rk} \left\langle 0 \left| s^+ \left(\delta_{ua} - a^+ u \right) j \right| 0 \right\rangle - \delta_{bt} \left\langle 0 \left| \left(\delta_{sk} - k s^+ \right) r^+ \left(\delta_{ua} - a^+ u \right) j \right| 0 \right\rangle \tag{67}$$
$$= -\delta_{ub}\delta_{rk}\delta_{ta} \left\langle 0 \left| s^+ j \right| 0 \right\rangle + \delta_{ub}\delta_{sk}\delta_{ta} \left\langle 0 \left| r^+ j \right| 0 \right\rangle + \delta_{bt}\delta_{rk}\delta_{ua} \left\langle 0 \left| s^+ j \right| 0 \right\rangle - \delta_{bt}\delta_{sk}\delta_{ua} \left\langle 0 \left| r^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{68}$$
$$= -\delta_{ub}\delta_{rk}\delta_{ta}\delta_{sj} + \delta_{ub}\delta_{sk}\delta_{ta}\delta_{rj} + \delta_{bt}\delta_{rk}\delta_{ua}\delta_{sj} - \delta_{bt}\delta_{sk}\delta_{ua}\delta_{rj} \tag{69}$$

e sfruttando questo risultato si ottiene

$$\frac{1}{2}\sum\nolimits_{rstu} \langle rs|tu\rangle \left\langle 0 \left| s^+ r^+ t u b^+ k a^+ j \right| 0 \right\rangle = \frac{1}{2}\left(-\langle kj|ab\rangle + \langle jk|ab\rangle + \langle kj|ba\rangle - \langle jk|ba\rangle \right) \tag{70}$$

e considerando la simmetria degli integrali bielettronici, il risultato finale è

$$\left\langle 0 \left| H \right| b^+ k a^+ j 0 \right\rangle = \langle jk|ab\rangle - \langle jk|ba\rangle = \langle jk||ab\rangle \tag{71}$$

È quasi superfluo ricordare che questi risultati sono in completo accordo con le regole di Slater, più frequentemente ricavate nel formalismo della prima quantizzazione.

8 Operatori in forma Normale

Mostriamo adesso come sia possibile una semplificazione nel calcolo di valori medi in SQ. Sfruttando il teorema di Wick sugli operatori normali, vederemo che tutti i valori medi precedenti possono essere ricavati in modo più semplice, sfruttando regole assolutamente generali, essenzialmente basate sul concetto di "contrazione".

Sia $|0\rangle$ il nostro determinante di Slater di riferimento. Continuiamo ad usare la precedente notazione per gli indici:

$i, j, k, l, m, ...$ per gli spin orbitali occupati in $|0\rangle$ $n_i = n_j = ... = 1$

$a, b, c, d, ...$ per gli spin orbitali vuoti in $|0\rangle$ $n_a = n_b = ... = 0$

$p, q, r, s, t, ...$ per tutti gli spin orbitali (indici liberi) senza distinzione sul loro numero di occupazione.

Dividiamo ancora gli operatori di creazione e distruzione in due classi distinte:

1. quelli che applicati direttamente allo stato di riferimento danno risultato NON NULLO: $a_j |0\rangle \neq 0$ $a_a^+ |0\rangle \neq 0$ (che per comodità chiamiamo operatori di tipo uno)

2. quelli che applicati direttamente allo stato di riferimento danno risultato NULLO: $a_j^+ |0\rangle = 0$ $a_a |0\rangle = 0$ (che per comodità chiamiamo operatori di tipo zero)

Definizione: **Prodotto Normale** di una sequenza di operatori di creazione e distruzione $N(...)$ è la sequenza degli operatori riordinata in modo che gli operatori a_j e a_a^+ stiano tutti a sinistra per cui gli altri operatori a_j^+ e a_a staranno a destra (e quindi opereranno per primi sullo stato). Tutto ciò va moltiplicato per un fattore di fase $(-)^P$ dove P è la parità del numero di trasposizioni binarie necessarie ad ottenere la sequenza normale. Per esempio

$$N\left(a^+ j^+ kb\right) = -a^+ kj^+ b = a^+ kbj^+ \tag{72}$$

Si nota quindi che la sequenza normale non è unica, ma sono permesse tutte le possibili trasposizioni all'interno di ciascuna classe di operatori (tipo zero o tipo uno). Da notare anche che il concetto di prodotto normale è strettamenete connesso allo stato di riferimento, nel senso che la composizione delle due classi di operatori dipende dallo stato $|0\rangle$. L'utilità del prodotto normale sta nel fatto che il suo valore di aspettazione è sempre nullo

$$\langle 0 \left| N(AB...) \right| 0 \rangle = 0 \tag{73}$$

Ci possiamo convincere facilmente di questo risultato notando che
1. se nella sequenza di operatori c'è almeno un operatore di tipo zero questo opererà per primo sullo stato $|0\rangle$, per cui il risultato sarà nullo.
2. se nella sequenza di operatori ci sono solo operatori di tipo uno, allora l'azione di essi sullo stato può essere non nulla, ma si genera uno stato ortogonale a $|0\rangle$ per cui il prodotto scalare è nullo. Questo perché per ripristinare lo stato $|0\rangle$ ci sarebbe bisogno di operatori di tipo zero, che però sono assenti.

Definiamo adesso la **contrazione** di due operatori

$$\underline{AB} = \langle 0 \left| AB \right| 0 \rangle \tag{74}$$

che può soltanto assumere i valori di zero e uno. Solo due tipi di contrazioni danno 1 come risultato

$$\underline{a_a a_a^+} = \underline{a_i^+ a_i} = 1 \tag{75}$$

mentre che tutte le altre possibili contrazioni sono nulle. Si definisce la contrazione soltanto tra un creatore ed un distruttore, che implica un prodotto scalare tra vettori numero con lo stesso numero di particelle.

Definiamo ora il **Prodotto Normale con Contrazioni**[4]

$$N\left(A\dot{B}\bar{C}\bar{D}E\dot{F}GH...\right) \tag{76}$$

Si tratta di un prodotto normale in cui una o più coppie di operatori sono contratti. I simboli sopra gli operatori indicano le contrazioni: gli operatori con gli stessi simboli formano una coppia contratta. Come nell'esempio sopra, i due operatori contratti non sono necessariamente adiacenti. Le contrazioni possono essere portate fuori dal prodotto e possono essere sostituite dal loro valore (0 oppure 1). Per fare ciò è però necessario che i due operatori di ogni contrazione siano adiacenti. Ad ogni contrazione va perciò associato un fattore $(-1)^P$dove P è il numero di scambi necessari per portare vicino la coppia di operatori coinvolti nella contrazione. Va ricordato che negli scambi di posizione, i due operatori della contrazione devono conservare il loro ordine, per esempio nella sequenza sopra F potrà essere spostato verso sinistra, ma dovrà comunque rimanere alla destra di B, con cui forma una contrazione. Gli operatori non

[4] Usiamo qui una nuova simbologia dove i due operatori coinvolti nella stessa contrazione portano lo stesso simbolo sopra il simbolo dell'operatore.

contratti devono restare all'interno del prodotto normale. L'esempio sopra (B contratto con F e C contratto con D) si elabora nel seguente modo

$$N\left(A\dot{B}\bar{C}\bar{D}E\dot{F}GH...\right) = \underline{CD}\, N\left(A\dot{B}E\dot{F}GH...\right) \tag{77}$$

$$= -\underline{CD}\, N\left(A\dot{B}\dot{F}EGH...\right) = -\underline{CD}\ \underline{BF}\ N\left(AEGH...\right) \tag{78}$$

Vediamo un altro esempio con operatori concreti

$$N\left(\dot{a}\bar{j}^{+}\dot{b}^{+}r\bar{k}s^{+}\right) = -N\left(\dot{a}\dot{b}^{+}\bar{j}^{+}r\bar{k}s^{+}\right) = N\left(\underline{ab^{+}}\ \underline{j^{+}k}rs^{+}\right) \tag{79}$$

$$= \underline{ab^{+}}\ \underline{j^{+}k}\ N\left(rs^{+}\right) = \delta_{ab}\delta_{jk}N\left(rs^{+}\right) \tag{80}$$

Come già menzionato, giova ricordare che è assolutamente vietato invertire l'ordine degli operatori in una contrazione. Un prodotto normale è detto **completamente contratto** se tutti i suoi operatori sono contratti.

Si verifica adesso che

$$AB = N\left(AB\right) + \underline{AB} \tag{81}$$

e vale per ogni possibile coppia di operatori. Consideriamo i due casi in cui la sequenza AB è già in forma normale oppure no (ricordare che gli opertori A e B devono essere un creatore ed un distruttore).

$$AB \text{ già in forma normale: } N\left(AB\right) = AB \text{ e } \underline{AB} = 0 \text{ per cui si ottiene } \Longrightarrow AB = AB \tag{82}$$

$$AB \text{ non in forma normale: } N\left(AB\right) = -\,BA \text{ e } \underline{AB} = \delta_{AB} \text{ per cui } \Longrightarrow \left[A, B\right]_{+} = \delta_{AB} \tag{83}$$

Nella prima riga abbiamo verificato una identità, mentre che nella seconda riga abbiamo ritrovato le regole di anticommutazione degli operatori fermionici. Questo risultato trova una generalizzazione nel **teorema di Wick** indipendente dal tempo:

Ogni prodotto di n operatori a, a^{+} può essere scritto come somma del prodotto normale, più tutti i possibili prodotti normali con 1, 2 ...$n/2$ contrazioni.

$$\begin{aligned} ABCDEFG... = {} & N\left(ABCDEFG...\right) \\ & + \sum N\left(A\underline{BC}DEFG...\right) \qquad \text{tutte le singole contrazioni} \\ & + \sum N\left(A\underline{BC}D\underline{EF}G...\right) \qquad \text{tutte le doppie contrazioni} \\ & + \quad .... \\ & + \sum N\left(\underline{AB}\ \underline{CD}...\right) \qquad \text{tutti i termini completamente contratti} \end{aligned} \tag{84}$$

Tutte le possibili contrazioni implica naturalmente anche coppie non adiacenti. Ovviamente vale la pena di includere solo le contrazioni non nulle. Nel caso di due elettroni questo teorema coincide con la formula (81). Vediamo un altro esempio

$$a^{+}s^{+}rk = N\left(a^{+}s^{+}rk\right) - \underline{s^{+}k}\ N\left(a^{+}r\right) + \underline{s^{+}r}\ N\left(a^{+}k\right) - \underline{a^{+}r}\ N\left(s^{+}k\right) \tag{85}$$

$$+ \underline{a^{+}k}\ N\left(s^{+}r\right) - \underline{a^{+}r}\ \underline{s^{+}k} + \underline{a^{+}k}\ \underline{s^{+}r} \tag{86}$$

Il grande vantaggio pratico di questo teorema deriva dal fatto che nei valori di aspettazione, solo i termini completamente contratti danno risultato non nullo. Riferendoci all'esempio sopra

$$\left\langle 0 \left| a^{+}s^{+}rk \right| 0 \right\rangle = -\underline{a^{+}r}\ \underline{s^{+}k} + \underline{a^{+}k}\ \underline{s^{+}r} = -\delta_{ar}\delta_{sk} + \delta_{ak}\delta_{sr} = -\delta_{ar}\delta_{sk} \tag{87}$$

in quanto $a \neq k$. Quindi il teorema di Wick fornisce un modo veloce per valutare il valor medio di una qualsiasi sequenza di operatori: occorre determinare i termini completamente contratti, e ricordando che ogni contrazione dà luogo a 1 oppure 0, si arriva a stabilire abbastanza rapidamente il risultato. Vediamo subito, come esempio, il calcolo della sovrapposizione tra due determinanti singolarmente sostituiti

$$\left\langle a^+ k 0 \left| b^+ j \right| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \left| k^+ a b^+ j \right| 0 \right\rangle \tag{88}$$

$$= \left\langle 0 \left| N\left(k^+ a b^+ j\right) \right| 0 \right\rangle + \underline{a b^+} \left\langle 0 \left| N\left(k^+ j\right) \right| 0 \right\rangle + \underline{k^+ j} \left\langle 0 \left| N\left(a b^+\right) \right| 0 \right\rangle + \underline{a b^+}\,\underline{k^+ j} \tag{89}$$

$$= \delta_{ab} \delta_{jk} \tag{90}$$

dove, giusto per esemplificare, si sono considerati anche i prodotti parzialmente contratti che danno risultato nullo.

Corollario del Teorema di Wick: Un prodotto di due prodotti normali può essere espanso in modo analogo al prodotto degli operatori coinvolti includendo però solo contrazioni tra operatori uno del primo set e l'altro del secondo set. Per capire meglio, vediamo un esempio

$$N(ABCD...)\, N(RSTU...) = N(ABCD...RSTU...) \tag{91}$$

$$+ N\left(A\dot{B}CD...RS\dot{T}U...\right) \qquad \text{singole contrazioni} \tag{92}$$

$$+ N\left(\dot{A}B\bar{C}D...\bar{R}\dot{S}TU...\right) \qquad \text{doppie contrazioni} \tag{93}$$

$$..... \tag{94}$$

Come specificato nell'enunciato non devono essere incluse contrazioni tra operatori dello stesso set. Questo corollario è di grande importanza nei casi in cui si ha a che fare con prodotti normali e prodotti di operatori, come nell'esempio seguente (ricordiamo che $X = N(X)$)

$$N(ABC)\, D = N(ABC)\, N(D) \tag{95}$$

$$= N(ABCD) + N\left(\dot{A}BC\dot{D}\right) + N\left(A\dot{B}C\dot{D}\right) + N\left(AB\dot{C}\dot{D}\right) \tag{96}$$

$$= N(ABCD) + \underline{AD}\, N(BC) - \underline{BD}\, N(AC) + \underline{CD}\, N(AB) \tag{97}$$

8.1 Regole di Slater dal teorema di Wick

Il teorema di Wick (84) può essere sfruttato efficacemente per calcolare gli elementi di matrice in SQ. In pratica il valore medio di una qualsiasi sequenza di operatori può essere espresso mediante i soli termini totalmente contratti, per cui

$$\langle 0 \left| ABCDEF \right| 0 \rangle = \underline{AB}\;\underline{CD}\;\underline{EF} - \underline{AC}\;\underline{BD}\;\underline{EF} + \underline{AC}\;\underline{BE}\;\underline{DF} + ...$$

che esprime la cosidetta **regola delle contrazioni**.

Come sopra esposto, ricordiamo che due regole vanno rispettate scrupolosamente:

1. ORDINE: nelle contrazioni l'ordine dei due operatori della contrazione deve rispettare l'ordine originale. Ad esempio se ho $\langle 0|ABCDEF|0\rangle$ il termine $\underline{AC}\;\underline{BE}\;\underline{DF}$ è corretto mentre che $\underline{AB}\;\underline{EC}\;\underline{DF}$ non lo è perché nella contrazione $\underline{EC}$, C sta a destra di E mentre che nella sequenza originale C sta a sinistra di E.

2. SEGNO: il numero di permutazioni che bisogna eseguire per portare vicini tutti gli operatori che compaiono nelle coppie contratte, decide il segno del termine. Se tale numero è dispari il termine sarà negativo.

Singola sostituzione $a_a^+ a_j \left|0\right\rangle$

operatore mono-elettronico

$$\left\langle 0 \left| h_1 \right| a^+ j 0 \right\rangle = \sum_{rs} h_{rs} \left\langle 0 \left| r^+ s a^+ j \right| 0 \right\rangle$$
$$= \sum_{rs} h_{rs} \left(\underline{r^+ s}\ \underline{a^+ j} + \underline{r^+ j}\ \underline{s a^+} \right) = \sum_{rs} h_{rs} \delta_{rj} \delta_{sa} = h_{ja}$$

operatore bi-elettronico

$$\left\langle 0 \left| h_2 \right| a^+ j 0 \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \left\langle rs | tu \right\rangle \left\langle 0 \left| s^+ r^+ t u a^+ j \right| 0 \right\rangle$$

Le contrazioni che danno risultato non nullo sono riportate qui sotto insieme con la parità del numero di trasposizioni necessarie per portare vicini gli operatori che compaiono nella stessa contrazione (va considerato che la contrazione $\underline{a^+ j}$ dà risultato nullo)

$\underline{s^+ t}$	$\underline{r^+ j}$	$\underline{u a^+}$	dispari	$-\sum_s \left\langle js \vert sa \right\rangle$
$\underline{s^+ u}$	$\underline{r^+ j}$	$\underline{t a^+}$	pari	$\sum_s \left\langle js \vert as \right\rangle$
$\underline{s^+ j}$	$\underline{r^+ t}$	$\underline{u a^+}$	pari	$\sum_r \left\langle rj \vert ra \right\rangle$
$\underline{s^+ j}$	$\underline{r^+ u}$	$\underline{t a^+}$	dispari	$-\sum_r \left\langle rj \vert ar \right\rangle$

dove le contrazioni tra due dei quattro indici liberi $rstu$ sono tutti del tipo $\left\langle 0 \left| A^+ B \right| 0 \right\rangle = \delta_{AB} n_B$ per cui, una volta eliminato un indice della somma, l'indice della rimanente somma deve correre solo sugli spin orbitali occupati in $\left|0\right\rangle$.

$$\left\langle 0 \left| h_1 + h_2 \right| a^+ j 0 \right\rangle = h_{ja} + \sum_k \left\langle jk || ak \right\rangle$$

Doppia sostituzione $a_b^+ a_k a_a^+ a_j \left|0\right\rangle$

operatore bi-elettronico

Si deve calcolare il valore dell'elemento di matrice

$$\left\langle 0 \left| h_2 \right| b^+ k a^+ j 0 \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \left\langle rs | tu \right\rangle \left\langle 0 \left| s^+ r^+ t u b^+ k a^+ j \right| 0 \right\rangle$$

le possibili contrazioni sono (ricordando che $\underline{b^+ k}$=0 , $\underline{b^+ j}$=0 , $\underline{a^+ k}$=0 e $\underline{a^+ j}$=0)

$\underline{s^+ k}$	$\underline{r^+ j}$	$\underline{t b^+}$	$\underline{u a^+}$	dispari	$-\left\langle jk \vert ba \right\rangle$
$\underline{s^+ k}$	$\underline{r^+ j}$	$\underline{t a^+}$	$\underline{u b^+}$	pari	$\left\langle jk \vert ab \right\rangle$
$\underline{s^+ j}$	$\underline{r^+ k}$	$\underline{t b^+}$	$\underline{u a^+}$	pari	$\left\langle kj \vert ba \right\rangle$
$\underline{s^+ j}$	$\underline{r^+ k}$	$\underline{t a^+}$	$\underline{u b^+}$	dispari	$-\left\langle kj \vert ab \right\rangle$

per cui il risultato è

$$\left\langle 0 \left| H \right| b^+ k a^+ j 0 \right\rangle = \left\langle jk | ab \right\rangle - \left\langle jk | ba \right\rangle$$

in accordo quanto ricavato precedentemente.

8.2 Hamiltoniano in forma normale

Per utilizzare alcuni vantaggi degli operatori normali nel calcolo degli elementi di matrice, occorre scrivere l'hamiltoniano in forma normale, sfruttando i teoremi appena discussi. Nell'hamiltoniano in SQ

$$H = \sum_{rs} \left\langle r \left| h \right| s \right\rangle r^+ s + \frac{1}{2} \sum_{rstu} \left\langle sr | tu \right\rangle r^+ s^+ t u \tag{98}$$

compaiono prodotti di operatori che possiamo esprimere in forma normale.

$$r^+s = N\left(r^+s\right) + \underline{r^+s} \tag{99}$$

$$r^+s^+tu = N\left(r^+s^+tu\right) - \underline{r^+t}\ N\left(s^+u\right) + \underline{r^+u}\ N\left(s^+t\right) + \underline{s^+t}\ N\left(r^+u\right) - \underline{s^+u}\ N\left(r^+t\right) \tag{100}$$

$$- \underline{r^+t}\ \underline{s^+u} + \underline{r^+u}\ \underline{s^+t} \tag{101}$$

e sostituendo (ricordando che $\underline{r^+s} = n_s\ \delta_{rs}$)

$$H = \sum_{rs} \langle r\,|h|\,s\rangle \left(N\left(r^+s\right) + \underline{r^+s}\right) + \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle\, N\left(r^+s^+tu\right) \tag{102}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle\ \left(-\underline{r^+t}\ N\left(s^+u\right) + \underline{r^+u}\ N\left(s^+t\right) + \underline{s^+t}\ N\left(r^+u\right) - \underline{s^+u}\ N\left(r^+t\right)\right) \tag{103}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle \left(-\underline{r^+t}\ \underline{s^+u} + \underline{r^+u}\ \underline{s^+t}\right) \tag{104}$$

$$= \sum_{rs} \langle r\,|h|\,s\rangle\, N\left(r^+s\right) + \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle\, N\left(r^+s^+tu\right) + \sum_{j} \langle j\,|h|\,j\rangle \tag{105}$$

$$- \frac{1}{2}\sum_{jsu} \langle sj|ju\rangle\, N\left(s^+u\right) + \frac{1}{2}\sum_{jst} \langle sj|tj\rangle\, N\left(s^+t\right) + \frac{1}{2}\sum_{jru} \langle jr|ju\rangle\, N\left(r^+u\right) - \frac{1}{2}\sum_{jrt} \langle jr|tj\rangle\, N\left(r^+t\right) \tag{106}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{ij} \left(\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle\right) \tag{107}$$

Sfruttando la simmetria degli integrali bielettronici nonché l'espressione dell'energia del singolo determinante di riferimento

$$E_0 = \langle 0\,|H|\,0\rangle = \sum_{j} \langle j\,|h|\,j\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ij} \left(\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle\right) \tag{108}$$

si ottiene

$$H = E_0 + \sum_{rs} \left(\langle r\,|h|\,s\rangle + \sum_{j} \left[\langle rj|sj\rangle - \langle rj|js\rangle\right]\right) N\left(r^+s\right) + \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle\, N\left(r^+s^+tu\right) \tag{109}$$

Notiamo adesso che i coefficienti del prodotto normale a due operatori sono gli elementi di matrice dell'operatore di Fock riferito al determinante di riferimento

$$F_{rs} = \left\langle r \left| h + \sum\nolimits_j \left(J_j - K_j\right) \right| s \right\rangle \tag{110}$$

per cui l'espressione finale dell'hamiltoniano in SQ espresso in forma normale è

$$H = E_0 + \sum_{rs} F_{rs} N\left(r^+s\right) + \frac{1}{2}\sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle\, N\left(r^+s^+tu\right) \tag{111}$$

in cui il termine monoelettronico include elementi di matrice dell'operatore di Fock, anziché la parte monoelettronica dell'hamiltoniano. Val la pena di ricordare che nel caso in cui gli orbitali corrispondano agli orbitali canonici l'operatore di Fock è diagonale. L'hamiltoniano in forma normale è quindi ancora espresso nella base di spin orbitali ed è specifico del determinante di riferimento. Esso, oltre ai termini mono- e bi-elettronici, contiene anche un termine zero elettronico che vedremo è strettamente necessario dato che il valor medio degli operatori normali è nullo per cui

$$\langle 0 \left| H \right| 0 \rangle = \langle 0 \left| E_0 + ... \right| 0 \rangle = E_0 \tag{112}$$

L'effetto degli operatori normali è invece non nullo per elementi di matrice in cui il bra e il ket sono diversi, per esempio

$$\begin{aligned} \left\langle 0 \left| H \right| a^+ k 0 \right\rangle &= \left\langle 0 \left| E_0 + \sum_{rs} F_{rs} N\left(r^+ s\right) + \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle sr|tu\rangle \, N\left(r^+ s^+ tu\right) \right| a^+ k 0 \right\rangle & (113) \\ &= \sum_{rs} F_{rs} \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s\right) \right| a^+ k 0 \right\rangle & (114) \end{aligned}$$

Infatti i termini zero- e bi-elettronici sono nulli. La prima affermazione è ovvia, mentre per i termini bielettronici notiamo che (sfruttiamo il corollario di Wick)

$$\begin{aligned} &\left\langle 0 \left| N\left(r^+ s^+ tu\right) a^+ k \right| 0 \right\rangle & (115) \\ &= \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s^+ tu a^+\right) a^+ k \right| 0 \right\rangle + \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s^+ t\right) \underline{ua}^+ k \right| 0 \right\rangle - \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s^+ u\right) \underline{ta}^+ k \right| 0 \right\rangle & (116) \end{aligned}$$

Si nota che nello sviluppo di $N(ABCD)E$ (4 operatori nel prodotto normale) si ottengono prodotti normali di 3 e 5 operatori, cioè con uno in più e uno in meno rispetto a quello di partenza. L'azione di due operatori $N(ABCD)EF$ porterà a prodotti normali con 2,4,6 operatori. Il risultato sarà perciò nullo perché non si possono ottenere prodotti normali completamente contratti. Generalizzando, affinché

$$\langle 0 \left| XYZ..N\left(ABCD...\right) RSTU... \right| 0 \rangle \neq 0 \tag{117}$$

occorre che il numero di operatori esterni $XYZRSTU...$ sia maggiore o uguale del numero di operatori nel prodotto normale.

Per quanto riguarda i termini mono elettronici si opera come segue, sviluppando il prodotto scalare sopra

$$\begin{aligned} \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s\right) \right| a^+ k 0 \right\rangle &= \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s a^+\right) + N\left(r^+\right) \underline{sa}^+ \right| k 0 \right\rangle & (118) \\ &= \left\langle 0 \left| N\left(r^+ s a^+ k\right) \underline{sa}^+ + N\left(r^+ k\right) \underline{sa}^+ + \underline{r^+ k}\ \underline{sa}^+ \right| 0 \right\rangle & (119) \\ &= \delta_{rk} \delta_{sa} & (120) \end{aligned}$$

in cui sopravvive un unico termine, che elimina entrambe le sommatorie. Riassumendo

$$\left\langle 0 \left| H \right| a^+ k 0 \right\rangle = F_{ka} \tag{121}$$

in accordo con le regole di Slater e con la formula (60) precedentemente ricavata senza utilizzare gli operatori normali. Uno dei vantaggi dell'usare l'hamiltoniano in forma normale riguarda gli elementi di matrice tra determinanti che differiscono di una singola sostituzione. Infatti la presenza dell'operatore di Fock, che contiene una somma sugli spin orbitali occupati in $|0\rangle$, permette una notevole semplificazione nei termini a due elettroni.

Come esercizio consideriamo un elemento di matrice già trattato

$$\left\langle 0\left|h_2\right|b^+ka^+j0\right\rangle = \frac{1}{2}{\sum}_{rstu}\left\langle rs|tu\right\rangle \left\langle 0\left|N\left(s^+r^+tu\right)b^+ka^+j\right|0\right\rangle \tag{122}$$

Sviluppiamo il prodotto scalare

$$\begin{aligned}
&\left\langle 0\left|N\left(s^+r^+tu\right)b^+ka^+j\right|0\right\rangle && (123)\\
&=\left\langle 0\left|N\left(s^+r^+tub^+\right)+N\left(s^+r^+t\right)\underline{ub^+}-N\left(s^+r^+u\right)\underline{tb^+}\right|ka^+j0\right\rangle && (124)\\
&=\left\langle 0\left|N\left(r^+t\right)\underline{ub^+}\,\underline{s^+k}-N\left(s^+t\right)\underline{ub^+}\,\underline{r^+k}+N\left(r^+u\right)\underline{tb^+}\,\underline{s^+k}-N\left(s^+u\right)\underline{tb^+}\,\underline{r^+k}\right|a^+j0\right\rangle && (125)\\
&=\left\langle 0\left|N\left(r^+\right)\underline{ub^+}\,\underline{s^+kta^+}-N\left(s^+\right)\underline{ub^+}\,\underline{r^+kta^+}+N\left(r^+\right)\underline{tb^+}\,\underline{s^+kua^+}-N\left(s^+\right)\underline{tb^+}\,\underline{r^+kua}\right|j0\right\rangle && (126)\\
&=\underline{ub^+}\,\underline{s^+kta^+}\,\underline{r^+j}-\underline{ub^+}\,\underline{r^+kta^+}\,\underline{s^+j}+\underline{tb^+}\,\underline{s^+kua^+}\,\underline{r^+j}-\underline{tb^+}\,\underline{r^+kua}\,\underline{s^+j} && (127)
\end{aligned}$$

In pratica abbiamo ritrovato la regola delle contrazioni, che scaturisce dal teorema di Wick. Sostituendo nel valore medio sopra si ottiene il solito risultato

$$\left\langle 0\left|H\right|b^+ka^+j0\right\rangle = \left\langle jk|ab\right\rangle - \left\langle jk|ba\right\rangle \tag{128}$$

9 Cambio di base

9.1 Base discreta ortonormale

La scelta della base mono-elettronica è in larga misura arbitraria e va ricordato che una volta fissato un vettore numero, lo stato corrispondente dipende dall'ordinamento degli spin orbitali. Vediamo quali sono gli effetti di una trasformazione unitaria della base, sugli operatori di creazione e distruzione. Siano φ_j gli elementi di una base ortonormale e χ_μ quelli di un'altra base ortonormale. Le due basi sono collegate da

$$\begin{aligned}
\left|\varphi_j\right\rangle &= {\sum}_\mu \left|\chi_\mu\right\rangle \left\langle \chi_\mu|\varphi_j\right\rangle\\
\left|\chi_\mu\right\rangle &= {\sum}_j \left|\varphi_j\right\rangle \left\langle \varphi_j|\chi_\mu\right\rangle
\end{aligned}$$

dove gli elementi di matrice formano una matrice unitaria. È possibile stabilire una diretta corrispondenza tra uno spin-orbitale qualsiasi ed il suo operatore di creazione, cioè l'operatore che crea un elettrone in quello specifico spin-orbitale: $a_j^+\left|-\right\rangle \iff \left|\varphi_j\right\rangle$ per cui anche i creatori riferiti alla base φ saranno collegati a quelli riferiti alla base χ dalla stessa trasformazione unitaria. Potremo quindi scrivere:

$$\begin{aligned}
a_\mu^+ &= {\sum}_j a_j^+ \left\langle \varphi_j|\chi_\mu\right\rangle\\
a_\mu &= {\sum}_j \left\langle \chi_\mu|\varphi_j\right\rangle a_j
\end{aligned}$$

dove la seconda equazione è stata ottenuta prendendo l'aggiunto di entrambi i membri dell'equa zione precedente. A questo punto si possono calcolare le proprietà di commutazione nella base

χ

$$
\begin{aligned}
\left[a_\mu^+, a_\nu\right]_+ &= \textstyle\sum_{ij} \langle\varphi_i|\chi_\mu\rangle \langle\chi_\nu|\varphi_j\rangle \left[a_i^+, a_j\right]_+ \\
&= \textstyle\sum_{ij} \langle\varphi_i|\chi_\mu\rangle \langle\chi_\nu|\varphi_j\rangle \;\; \delta_{ij} \\
&= \textstyle\sum_{i} \langle\varphi_i|\chi_\mu\rangle \langle\chi_\nu|\varphi_i\rangle \\
&= \langle\chi_\nu|\chi_\mu\rangle = \delta_{\mu\nu}
\end{aligned} \tag{129}
$$

che quindi, come era da aspettarsi, sono le stesse per qualsiasi base ortonormale. Notare che si è sfruttata la completezza della base φ. Si è così verificato che una trasformazione unitaria conserva le regole di anticommutazione.

9.2 Base non ortonormale

Supponiamo adesso di voler passare da una base di spin orbitali ortonormali φ ad una spin orbitali non ortonormali χ. Supponiamo anche che entrambe le basi siano complete.Per la base non ortonormale si ha un amtrice di sovrapposizione (metrica)

$$
\langle\chi_\nu|\chi_\nu\rangle = S_{\mu\nu}
$$

che sarà diversa dalla matrice identità. In riferimento alla sezione precedente possiamo vediamo che le relazioni

$$
\begin{aligned}
|\chi_\mu\rangle &= \textstyle\sum_j |\varphi_j\rangle \langle\varphi_j|\chi_\mu\rangle \\
a_\mu^+ &= \textstyle\sum_j a_j^+ \langle\varphi_j|\chi_\mu\rangle
\end{aligned}
$$

sono ancora valide dato che esprimono la proiezione delle funzioni χ in una base ortonormale. Quindi la eq. 129 viene solo leggermente modificata nella parte finale dello sviluppo

$$
\left[a_\mu^+, a_\nu\right]_+ = \textstyle\sum_{ij} \langle\varphi_i|\chi_\mu\rangle \langle\chi_\nu|\varphi_j\rangle \left[a_i^+, a_j\right]_+ = \langle\chi_\nu|\chi_\mu\rangle = S_{\mu\nu}
$$

Per calcolare l'operatore di numero totale di particelle è opportuno introdurre una notazione un poco diversa in modo da semplificare le equazioni. Definiamo

$$
\begin{aligned}
|\varphi\rangle = &\text{ vettore riga contenente tutti gli spin orbitali della base } \varphi \\
\mathbf{a}^+ = &\text{ vettore riga contenente tutti i creatori nella base } \varphi
\end{aligned}
$$

mentre i corrispondenti bra e distruttori saranno disposti in vettori colonna. Lo stesso si può fare nella base χ i cui operatori di creazione e distruzione si chiameranno per comodità c_μ^+ e c_μ. La trasformazione tra le due basi si può allora esprimere in modo matriciale

$$
\begin{array}{ll}
|\chi\rangle = |\varphi\rangle \mathbf{M} & \mathbf{c}^+ = \mathbf{a}^+\mathbf{M} \\
\langle\chi| = \mathbf{M}^\dagger \langle\varphi| & \mathbf{c} = \mathbf{M}^\dagger\mathbf{a} \\
|\varphi\rangle = |\chi\rangle \mathbf{M}^{-1} & \mathbf{a}^+ = \mathbf{c}^+\mathbf{M}^{-1} \\
\langle\varphi| = \left(\mathbf{M}^\dagger\right)^{-1} \langle\chi| & \mathbf{a} = \left(\mathbf{M}^\dagger\right)^{-1} \mathbf{c}
\end{array}
$$

dove la matrice di trasformazione $\mathbf{M}_{j\mu} = \langle \varphi_j | \chi_\mu \rangle$ non è unitaria. In questo formalismo l'operatore di numero nella base $|\varphi\rangle$ è

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \mathbf{a}^{+}\mathbf{a} = \mathbf{c}^{+}\mathbf{M}^{-1}\left(\mathbf{M}^{\dagger}\right)^{-1}\mathbf{c} \\ &= \mathbf{c}^{+}\left(\mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{M}\right)^{-1}\mathbf{c}\end{aligned}$$

ma si può verificare che il prodotto di matrici è uguale alla matrice metrica nella base non ortonormale

$$\langle \chi | \chi \rangle = \mathbf{M}^{\dagger} \langle \varphi | \varphi \rangle \mathbf{M} = \mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{M} = \mathbf{S}$$

per cui il risultato finale è

$$\hat{N} = \mathbf{c}^{+}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{c}$$

che mostra come la non ortogonalità della base vada tenuta in considerazione del determinare il numero totale di particelle negli stati.

10 Operatori di campo: definizione operativa

Le equazione delle teorie many-body nel formalismo dei numeri di occupazione (SQ) sono spesso espresse in termini degli operatori di campo, che sono definiti nel seguente modo

$$\begin{aligned}\hat{\psi}^{+}(x) &= \textstyle\sum_j \varphi_j^{*}(x) a_j^{+} \\ \hat{\psi}(x) &= \textstyle\sum_j \varphi_j(x) a_j\end{aligned}$$

in cui si suppone, come al solito, che la base formata dagli spin orbitali φ sia completa. Gli operatori di campo sono perciò una combinazione lineare di operatori di creazione e distruzione "pesati" con il valore degli spin orbitali nel punto x dello spazio-spin. Come si vede, questi operatori hanno come argomento una coordinata spin-spaziale e quindi creano o distruggono un elettrone in un punto definito dello spazio con spin α o β. La trasformazione inversa può essere ottenuta nel modo seguente

$$\int dx \varphi_k(x)\, \hat{\psi}^{+}(x) = \textstyle\sum_j \displaystyle\int dx \varphi_k(x)\, \varphi_j^{*}(x)\; a_j^{+} = \textstyle\sum_j \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle\, a_j^{+} = a_k^{+} \tag{130}$$

$$\int dx \varphi_k^{*}(x)\, \hat{\psi}(x) = \textstyle\sum_j \displaystyle\int dx \varphi_k^{*}(x)\, \varphi_j(x)\;\; a_j = \textstyle\sum_j \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle\, a_j = a_k \tag{131}$$

e può risultare utile per comprendere l'effetto degli operatori di campo. Creare un elettrone nello spin orbitale φ_k equivale a creare elettroni nello spazio con un peso determinato dal valore dello spin orbitale φ_k nel punto x. Le regole di anticommutazione si possono ricavare abbastanza facilmente sfruttando ancora la completezza della base

$$\left[\hat{\psi}^{+}(x), \hat{\psi}(x')\right]_{+} = \textstyle\sum_{jk} \varphi_j^{*}(x)\varphi_k(x')\left[a_j^{+}, a_k\right]_{+} \tag{132}$$

$$= \textstyle\sum_j \varphi_j^{*}(x)\varphi_j(x') \tag{133}$$

$$= \delta\left(x - x'\right) \tag{134}$$

Come si vede il risultato è quello aspettato per le basi continue: la funzione discreta delta di Kronecker si trasforma nella funzione continua delta di Dirac.

Le regole complete di anticommutazione degli operatori di campo sono perciò

$$\left[\hat{\psi}^{+}(x), \hat{\psi}(x')\right]_{+} = \delta\left(x - x'\right)$$
$$\left[\hat{\psi}^{+}(x), \hat{\psi}^{+}(x')\right]_{+} = \left[\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')\right]_{+} = 0$$

Il significato che si attribuisce agli operatori di campo è di creare o distruggere una particella nel punto x dello spazio-spin. Questi operatori giustificano la parola Seconda Quantizzazione, dato che possono essere visti come gli strumenti necessari per descrivere un campo di materia i cui quanti sono le particelle. La PQ è la quantizzazione del moto delle particelle, la SQ è la quantizzazione della materia.

Cerchiamo ora di scrivere l'espressione dell'hamiltoniano con il formalismo degli operatori di campo:

$$\begin{aligned} h_1 &= \textstyle\sum_{ij} \langle \varphi_i \left| h \right| \varphi_j \rangle \, a_i^{+} a_j = \sum_{ij} \int dx \ \underbrace{\varphi_i^{*}(x) a_i^{+}} h(x) \underbrace{\varphi_j(x) a_j} \\ &= \textstyle\int dx \ \hat{\psi}^{+}(x) h(x) \hat{\psi}(x) \end{aligned}$$

dove si sono sfruttate le formule appena scritte. Per la parte bi-elettronica

$$h_2 = \frac{1}{2} \textstyle\sum_{ijkl} \int dx_1 \int dx_2 \ \varphi_i^{*}(x_1) \varphi_j^{*}(x_2) g(x_1, x_2) \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_l) a_j^{+} a_i^{+} a_k a_l$$

e stando attenti a non scambiare la posizione relativa degli operatori di creazione e distruzione, si ottiene

$$\begin{aligned} h_2 &= \frac{1}{2} \textstyle\int dx_1 \int dx_2 \left\{ \sum_j \varphi_j^{*}(x_2) a_j^{+} \right\} \left\{ \sum_i \varphi_i^{*}(x_1) a_i^{+} \right\} g(x_1, x_2) \\ &\left\{ \textstyle\sum_k \varphi_k(x_1) a_k \right\} \left\{ \sum_l \varphi_l(x_2) a_l \right\} \\ &= \frac{1}{2} \textstyle\int dx_1 \int dx_2 \ \hat{\psi}^{+}(x_2) \hat{\psi}^{+}(x_1) g(x_1, x_2) \hat{\psi}(x_1) \hat{\psi}(x_2) \end{aligned}$$

Si nota che le particelle vengono distrutte in un certo ordine, poi agisce l'operatore e quindi vengono **create negli stessi punti ma nell'ordine opposto** a come erano state distrutte. Come si può intuire, nel caso di bosoni l'ordine non ha alcuna importanza.

Se vogliamo scrivere l'operatore numero con questo formalismo si procede come nel caso già visto per una generica base a indice continuo

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \textstyle\sum_i a_i^{+} a_i = \int dx \int dx' \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^{*}(x') \hat{\psi}^{+}(x) \hat{\psi}(x') \\ &= \textstyle\int dx \int dx' \delta(x - x') \hat{\psi}^{+}(x) \hat{\psi}(x') \\ &= \int dx \ \hat{\psi}^{+}(x) \hat{\psi}(x) \end{aligned}$$

Questa formula ha un significato fisico ben definito. Si distrugge una particella in ogni punto dello spazio e se il risultato è diverso da zero (cioè esiste una certa densità in quel punto), la si ricrea accumulando il risultato su tutto lo spazio.

11 Operatori di campo: base continua

Adesso vogliamo definire gli operatori di creazione e distruzione in una base particolare, in modo che ci forniscano un aiuto per l'interpretazione della SQ come il formalismo necessario per descrivere la quantizzazione dei campi di materia. Per far questo dobbiamo estendere ciò che abbiamo appena imparato per basi con indici discreti al caso di basi continue normalizzate alla delta di Dirac

$$\langle\varphi_\varepsilon|\varphi_{\varepsilon'}\rangle = \int dx\ \varphi_\varepsilon^*(x)\varphi_{\varepsilon'}(x) = \delta(\varepsilon-\varepsilon')$$

ε è tipicamente un'energia. Se la base continua è completa, come nel caso delle autofunzioni di un operatore hermitiano che ammette solo uno spettro continuo di autovalori, si vede che la normalizzazione scelta è consistente col modo usuale di scrivere un operatore di proiezione

$$|\varphi_{\varepsilon'}\rangle = \int d\varepsilon\ |\varphi_\varepsilon\rangle\langle\varphi_\varepsilon|\varphi_{\varepsilon'}\rangle = \int d\varepsilon\ |\varphi_\varepsilon\rangle\delta(\varepsilon-\varepsilon') = |\varphi_{\varepsilon'}\rangle$$

Sfruttando la completezza della base possiamo proiettare uno spin orbitale della base discreta

$$|\varphi_j\rangle = \int d\varepsilon\ |\varphi_\varepsilon\rangle\langle\varphi_\varepsilon|\varphi_j\rangle$$

Invocando ancora la corrispondenza

$$|\varphi_\varepsilon\rangle \quad \longleftrightarrow \quad a_\varepsilon^+|-\rangle$$

e ricordando che si può scrivere $|\varphi_\varepsilon\rangle = \sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\varphi_\varepsilon\rangle$, gli operatori di creazione e distruzione nella base continua possono essere espressi mediante quelli della base discreta

$$\begin{aligned} a_\varepsilon^+ &= \textstyle\sum_j a_j^+\ \langle\varphi_j|\varphi_\varepsilon\rangle \\ a_\varepsilon &= \textstyle\sum_j a_j\ \langle\varphi_\varepsilon|\varphi_j\rangle \end{aligned}$$

Anche le proprietà degli anticommutatori si adeguano alla normalizzazione nel continuo, infatti

$$\begin{aligned} \left[a_\varepsilon^+, a_{\epsilon'}\right]_+ &= \sum_{j,l}\langle\varphi_j|\varphi_\varepsilon\rangle\langle\varphi_{\varepsilon'}|\varphi_l\rangle\ \left[a_j^+, a_l\right]_+ \\ &= \sum_j\langle\varphi_j|\varphi_\varepsilon\rangle\langle\varphi_{\varepsilon'}|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_{\varepsilon'}|\varphi_\varepsilon\rangle = \delta(\varepsilon-\varepsilon') \end{aligned}$$

Si dimostra anche che l'operatore di numero assume la forma aspettata, in cui si applica la normale ricetta per cui le somme su indici discreti diventano integrali sull'indice continuo

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \textstyle\sum_j a_j^+ a_j = \sum_j \int d\varepsilon\ a_\varepsilon^+\langle\varphi_\varepsilon|\varphi_j\rangle \int d\varepsilon'\ \langle\varphi_j|\varphi_{\varepsilon'}\rangle a_{\varepsilon'} \\ &= \int d\varepsilon \int d\varepsilon'\ a_\varepsilon^+\langle\varphi_\varepsilon|\underbrace{\textstyle\sum_j\varphi_j\rangle\langle\varphi_j}_{=I}|\varphi_{\varepsilon'}\rangle a_{\varepsilon'} \\ &= \int d\varepsilon \int d\varepsilon'\ a_\varepsilon^+\delta\left(\varepsilon-\varepsilon'\right)a_{\varepsilon'} \\ &= \int d\varepsilon\ a_\varepsilon^+ a_\varepsilon \end{aligned}$$

La definizione di operatore di campo si basa sull'operatore posizione e la sua equazione ad autovalori

$$\hat{x}\ \delta(x-x_0) = x_0\ \delta(x-x_0)$$

dove x_0 indica l'autovalore e x è la variabile della autofunzione $\varphi_{x_0} = \delta\left(x - x_0\right)$. Si tratta quindi di un operatore che ha solo uno spettro continuo di autovalori. L'autovalore corrisponde ad un valore della posizione mentre l'autofunzione corrispondente è una funzione delta di Dirac riferita alla posizione dell'autovalore. La funzione delta di Dirac viene trattata alla stregua di una funzione del tutto generica. Si verifica che le autofunzioni sono correttamente normalizzate

$$\langle \varphi_x | \varphi_{x'} \rangle = \int dx" \;\; \delta(x - x")\delta(x' - x") = \delta(x' - x)$$

Utilizzando i risultati generali per la trasformazione da basi discrete a basi continue, si definiscono gli operatori di campo in base alle autofunzioni dell'operatore posizione

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^{+}(x) &= a_x^{+} \\ \hat{\psi}\ (x) \ &= a_x \end{aligned}$$

che obbediscono alle già viste regole di anticommutazione per basi nel continuo:

$$\begin{aligned} \left[\hat{\psi}^{+}(x), \hat{\psi}(x')\right]_{+} &= \delta\left(x - x'\right) \\ \left[\hat{\psi}^{+}(x), \hat{\psi}^{+}(x')\right]_{+} &= \left[\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')\right]_{+} = 0 \end{aligned}$$

Il significato che si attribuisce agli operatori di campo è di creare o distruggere una particella nel punto x che adesso sta a significare la coordinata spin-spaziale di una particella fermionica. Questi operatori giustificano la parola Seconda Quantizzazione, dato che possono essere visti come gli strumenti necessari per descrivere un campo di materia i cui quanti sono le particelle, allo stesso modo in cui i fotoni sono i quanti del campo elettromagnetico. La PQ è la quantizzazione del moto delle particelle, la SQ è la quantizzazione della materia.

Eseguendo le trasformazioni dagli a_j, a_j^{+}, che operano in una base discreta ma completa, agli operatori di campo, si ottiene quanto segue

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^{+}(x) &= \textstyle\sum_j a_j^{+} \langle \varphi_j | \varphi_x \rangle = \sum_j \int dx' \;\; \varphi_j^{*}(x')\delta\left(x - x'\right) a_j^{+} = \sum_j \varphi_j^{*}(x) a_j^{+} \\ \hat{\psi}(x) &= \textstyle\sum_j \varphi_j(x) a_j \\ a_j^{+} &= \textstyle\int dx \;\; \varphi_j(x)\hat{\psi}^{+}(x) \\ a_j &= \textstyle\int dx \;\; \varphi_j^{*}(x)\hat{\psi}(x) \end{aligned}$$

Queste espressioni realizzano la trasformazione tra gli operatori espressi nelle due basi. Cerchiamo ora di scrivere l'espressione dell'hamiltoniano con il formalismo degli operatori di campo:

$$\begin{aligned} h_1 &= \textstyle\sum_{ij} \left\langle \varphi_i \left| h \right| \varphi_j \right\rangle a_i^{+} a_j = \sum_{ij} \int dx \;\; \underbrace{\varphi_i^{*}(x) a_i^{+}} h(x) \underbrace{\varphi_j(x) a_j} \\ &= \textstyle\int dx \;\; \hat{\psi}^{+}(x) h(x) \hat{\psi}(x) \end{aligned}$$

dove si sono sfruttate le formule appena scritte. Per la parte bi-elettronica

$$h_2 = \frac{1}{2} \textstyle\sum_{ijkl} \int dx_1 \; \int dx_2 \;\; \varphi_i^{*}(x_1)\varphi_j^{*}(x_2) g(x_1, x_2) \varphi_k(x_1) \varphi_l(x_l) a_j^{+} a_i^{+} a_k a_l$$

e stando attenti a non scambiare la posizione relativa degli operatori di creazione e distruzione, si ottiene

$$\begin{aligned} h_2 = & \frac{1}{2}\int dx_1 \int dx_2 \left\{ \sum_j \varphi_j^*(x_2) a_j^+ \right\} \left\{ \sum_i \varphi_i^*(x_1) a_i^+ \right\} g(x_1, x_2) \\ & \left\{ \sum_k \varphi_k(x_1) a_k \right\} \left\{ \sum_l \varphi_l(x_2) a_l \right\} \\ = & \frac{1}{2}\int dx_1 \int dx_2 \; \hat{\psi}^+(x_2)\hat{\psi}^+(x_1) g(x_1, x_2) \hat{\psi}(x_1)\hat{\psi}(x_2) \end{aligned}$$

Si nota che le particelle vengono distrutte in un certo ordine, poi agisce l'operatore e quindi vengono **create negli stessi punti ma nell'ordine opposto** a come erano state distrutte. Come si può intuire, nel caso di bosoni l'ordine non ha alcuna importanza.

Se vogliamo scrivere l'operatore numero con questo formalismo si procede come nel caso già visto per una generica base ad indice continuo

$$\begin{aligned} \hat{N} = & \sum_i a_i^+ a_i = \int dx \int dx' \underbrace{\sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x')}_{\delta(x-x')} \hat{\psi}^+(x) \hat{\psi}(x') \\ = & \int dx \; \hat{\psi}^+(x) \hat{\psi}(x) \end{aligned}$$

Questa formula ha un significato fisico ben definito. Si distrugge una particella in ogni punto dello spazio e se il risultato è diverso da zero (una particella è trovata), la si ricrea accumulando il risultato su tutto lo spazio.