Operatori di Spin in Seconda Quantizzazione

appunti di Chimica Teorica
corso di laurea magistrale in Chimica
ivo cacelli - marzo 2020

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

Note per lo studente: anche se viene riportata una breve introduzione, questa parte del programma richiede la conoscenza della teoria dei momenti angolari e degli accoppiamenti di momenti angolari. Questi argomenti si trovano in quasi tutti i testi di meccanica quantistica, per es. Atkins, Molecular Quantum Mechanics.

1 Operatori di spin

Prima di affrontare il problema dello spin nella Chimica Teorica occorre ricordare che gli operatori di spin non sono altro che operatori di momento angolare $\overrightarrow{J}$. Questi sono operatori vettoriali per cui hanno tre componenti

$$\overrightarrow{J} = \hat{\imath} J_x + \hat{\jmath} J_y + \hat{k} J_z \tag{1}$$

dove $\hat{\imath}$,$\hat{\jmath}$,$\hat{k}$ sono i tre versori cartesiani lungo le direzioni x,y,z rispettivamente. Il quadrato dell'operatore momento angolare è invece un operatore scalare

$$J^2 = \overrightarrow{J} \cdot \overrightarrow{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \tag{2}$$

Gli operatori momento angolare sono univocamente definiti dalle regole di commutazione tra le tre componenti cartesiane, espresse in forma compatta come prodotto vettoriale

$$\overrightarrow{J} \times \overrightarrow{J} = i\hbar \overrightarrow{J} \tag{3}$$

che, specificatamente per ogni elemento del vettore risultante, equivale a

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \qquad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \qquad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \tag{4}$$

Appare chiaro che questi operatori non possono essere considerati alla stregua di normali vettori cartesiani, per i quali il prodotto vettoriale di un vettore con se stesso dà risultato nullo. Infatti si tratta di vettori assiali, ovvero vettori che non cambiano segno sotto l'operazione di inversione, poiché scaturiscono dal prodotto vettoriale $r \times p$.

Dalla (4) appare che le componenti vettoriali degli operatori J_x, J_y e J_z non commutano tra di loro per cui non è possibile trovare un set di autofunzioni comuni a tutte e tre le componenti. Si scopre invece che J^2 commuta con le sue componenti $[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0$, per cui si possono trovare delle autofunzioni comuni a J^2 e J_z . Dopo alcune considerazioni formali basate esclusivamente sulle proprietà di commutazione (che si consiglia di approfondire in altri testi) si ricavano le importanti espressioni ad autovalori

$$\begin{aligned} J^2 \ |jm\rangle &= \hbar^2 j\,(j+1)\ |jm\rangle \qquad j \geq 0 && (5)\\ J_z\ |jm\rangle &= \hbar m\ |jm\rangle \qquad m=-j,...j-1,+j \qquad (2j+1) \text{ valori} && (6) \end{aligned}$$

in cui, come si vede, le autofunzioni portano l'etichetta del numero quantico momento angolare j e della componenete del momento angolare lungo z, m.

Lo spin dell'elettronone fu introdotto per indicare il momento angolare intrinseco dell'elettrone, allo scopo di spiegare alcuni fatti sperimentali. La teoria prevede che un atomo in un campo magnetico possegga ($2l$+1) diversi livelli di energia, determinati dal numero magntico m che esprime la proiezione del momento angolare orbitale nella direzione del campo. Questo è in disaccordo con i risultati sperimentali dell'analisi delle righe spettrali emesse in presenza di un campo magnetico omogeneo (effetto Zeeman), dove ogni livello si scinde in 2($2l$+1) livelli, e dai risultati dell'esperienza di O. Stern e W. Gerlach, dove un fascio di atomi per effetto di un forte campo magnetico disomogeneo si scinde in più fasci anche nel caso in cui l'elettrone atomico sia in uno stato con l=0. Tali risultati sperimentali trovano una spiegazione soddisfacente se si assume che l'elettrone possieda un momento angolare intrinseco. In particolare tale momento angolare doveva essere equivalente a $j = 1/2$ con le due componenti $m = \pm 1/2$ in una direzione, e vi fosse un momento magnetico associato, grosso modo come una spira percorsa da corrente. Diversamente dal momento angolare orbitale, lo spin non ha alcuna controparte classica; in un universo classico non ci sarebbe posto per lo spin. Gli operatori di spin presentano quindi le stesse regole di commutazione tra le componenti degli operatori momento angolare

$$\overrightarrow{S} \times \overrightarrow{S} = i\hbar \overrightarrow{S} \tag{7}$$

per cui si comportano come tali. Nel caso di un singolo elettrone le autofunzioni degli operatori di spin S^2 e S_z sono le funzioni $|\alpha\rangle$e $|\beta\rangle$

$$\begin{aligned} S^2\ |\alpha\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\ |\alpha\rangle \\ S^2\ |\beta\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\ |\beta\rangle \\ S_z\ |\alpha\rangle &= +\frac{1}{2}\hbar\ |\alpha\rangle \\ S_z\ |\beta\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar\ |\beta\rangle \end{aligned}$$

che non sono autofunzioni di S_x e S_y. È di grande utilità definire gli operatori gradino (salita e discesa)

$$\begin{aligned} S_+ &= S_x + iS_y \qquad \text{operatore di salita} \\ S_- &= S_x - iS_y \qquad \text{operatore di discesa} \end{aligned}$$

che per come sono definiti sono l'uno l'aggiunto dell'altro (quindi non sono hermitiani!). Per una singola particella danno luogo alle seguenti relazioni

$$\begin{aligned} S_+ \ |\alpha\rangle &= 0 \\ S_- \ |\alpha\rangle &= \hbar\,|\beta\rangle \\ S_+ \ |\beta\rangle &= \hbar\,|\alpha\rangle \\ S_- \ |\beta\rangle &= 0 \end{aligned}$$

In un sistema a N particelle si definisce un operatore di spin totale come

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^{N} \vec{S}_i \tag{8}$$

$$S_x = \sum_{i=1}^{N} S_{x_i} \qquad S_y = \sum_{i=1}^{N} S_{y_i} \qquad S_z = \sum_{i=1}^{N} S_{z_i} \tag{9}$$

dove $\vec{S}_{xi}$ è l'operatore di spin nella sua componente x che agisce sulle coordinate di spin della i-esima particella. Dalla natura vettoriale degli operatori momento angolare si può scrivere anche per sistemi a molte particelle

$$S^2 = \vec{S}\cdot\vec{S} = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \tag{10}$$

Si noti anche che S^2 contiene termini mono e bi-particellari

$$S^2 = (\sum_i \vec{S}_i)\cdot(\sum_j \vec{S}_j) = \sum_{i,j} \vec{S}_i\cdot\vec{S}_j = \sum_i S_i^2 + \sum_{i\neq j} \vec{S}_i\cdot\vec{S}_j \tag{11}$$

per cui in generale S^2 è un operatore bielettronico. Per due particelle l'operatore è $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1\cdot S_2$. Si può verificare che le proprietà di commutazione che valgono per una particella, continuano a valere anche per sistemi a molte particelle. Come esempio consideriamo la seguente commutazione

$$[S_x, S_y] = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}[S_{xi}, S_{yj}] = \left[\sum_{i=1}^{N} S_{xi}, \sum_{j=1}^{N} S_{yj}\right] = \sum_{i=1}^{N}[S_{xi}, S_{yi}] = \sum_{i=1}^{N} i\hbar S_{zi} = i\hbar S_z$$

in cui si è considerato che due operatori che operano su diverse particelle commutano. Anche per sistemi multielettronici si definiscono gli operatori gradino che risultano utili per poter scrivere S^2 in una forma particolarmente comoda quando si vuole valutare la sua azione sugli stati:

$$\begin{aligned} S_+ &= S_x + iS_y \qquad \text{operatore di salita} \\ S_- &= S_x - iS_y \qquad \text{operatore di discesa} \end{aligned} \tag{12}$$

Vediamo quale è l'effetto dell'operazione sequenziale S_+S_-:

$$\begin{aligned} S_+S_- &= (S_x + iS_y)(S_x - iS_y) = S_x^2 + S_y^2 - i\,[S_x, S_y] \\ &= S_x^2 + S_y^2 + \hbar S_z \end{aligned} \tag{13}$$

questo ci permette di scrivere S^2 come

$$S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S} = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S_z^2 - \hbar S_z + S_+ S_- \tag{14}$$

che risulterà utile nel seguito. In pratica abbiamo espresso S^2 in termini di S_+,S_-,S_z anziché S_x,S_y,S_z. Sviluppando invece $S_- S_+$ si arriva ad una espressione equivalente per S^2

$$S^2 = S_z^2 + \hbar S_z + S_- S_+ \tag{15}$$

Nel trattamento non relativistico l'hamiltoniano contiene solo i termini elettrostatici e quindi non contiene le coordinate di spin. La conseguenza è che gli operatori di spin commutano con l'hamiltoniano

$$\left[H, S^2\right] = [H, S_z] = 0 \tag{16}$$

per cui le autofunzioni dell'hamiltoniano possono essere scelte in modo da risultare autofunzioni anche dei due operatori di spin

$$S^2 \left|\Psi\right\rangle = \hbar^2 s\,(s+1) \left|\Psi\right\rangle \tag{17}$$

$$S_z \left|\Psi\right\rangle = \hbar m_s \left|\Psi\right\rangle \tag{18}$$

dove s e m_s sono i numeri quantici di spin che descrivono lo spin totale e la sua componente lungo l'asse z e Ψ è una autofunzione a molti elettroni dell'hamiltoniano. I valori possibili di s sono $0, 1/2, 1, 3/2...$ che hanno molteplicità (= numero di diverse proiezioni lungo z) $(2s+1) = 1, 2, 3, 4...$ per cui i corrispondenti stati vengono chiamati singoletti, doppietti, tripletti ... Nel seguito useremo le unità atomiche in cui $\hbar = 1$.

2 Operatori di spin in seconda quantizzazione

Adesso si tratta di scrivere S^2 in funzione di S_z, S_+ e S_- con il formalismo della SQ. Immaginiamo di disporre di una base completa di spin orbitali ortornormasli. Cominciamo con lo scrivere S_z

$$\begin{aligned} S_z &= \sum_{i,j}^{s.orb} \left\langle i \left| S_z \right| j \right\rangle \; a_i^+ a_j \\ &= \sum_{i\sigma_i} \sum_{j\sigma_j} \left\langle i\sigma_i \left| S_z \right| j\sigma_j \right\rangle \; a_{i\sigma_i}^+ a_{j\sigma_j} \end{aligned}$$

dove i, j corrono sugli orbitali spaziali mentre σ_i, σ_j corrono sulle autofunzioni di spin di singolo elettrone $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$. Sfruttando l'ortogonalità fra gli orbitali spaziali ed il fatto che le σ sono autostati di S_z, $\langle i\sigma_i \left| S_z \right| j\sigma_j\rangle = \langle i|j\rangle \langle \sigma_i \left| S_z \right| \sigma_j\rangle = \delta_{ij}\delta_{\sigma_i\sigma_j} \langle \sigma_i \left| S_z \right| \sigma_i\rangle$ si ottiene

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sum_j^{orb} \left(a_{j_\alpha}^+ a_{j_\alpha} - a_{j_\beta}^+ a_{j\beta} \right) \tag{19}$$

$$= \frac{\hbar}{2} \sum_j^{orb} \left(\hat{n}_{j\alpha} - \hat{n}_{j\beta} \right) \tag{20}$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left(\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta \right) \tag{21}$$

dove gli $\hat{N}_\sigma$ sono gli operatori che contano il numero di particelle con spin α e β. Poiché gli operatori numero commutano con l'hamiltoniano, si deduce che anche S_z commuta con H (come già dedotto da altri ragionamenti). Quindi tutti i singoli determinanti (vettori numero) sono autostati di S_z secondo la seguente formula

$$S_z |\mathbf{n}\rangle = \frac{\hbar}{2}\left(\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta\right)|\mathbf{n}\rangle = \frac{\hbar}{2}\left(N_\alpha - N_\beta\right)|\mathbf{n}\rangle \tag{22}$$

Ci possiamo chiedere se S_z commuta con i singoli operatori di creazione e distruzione. La risposta è chiaramente negativa, in quando gli operatori a e a^+cambiano il numero di elettroni α (o β) per cui il risultato dell'azione di S_z è differente a seconda che agisca prima o dopo l'operatore di creazione o distruzione. Usando le usuali regole di anticommutazione dei fermioni, si dimostra che

$$\begin{aligned} \left[S_z, a_{j\alpha}^+\right] &= +\frac{\hbar}{2}a_{j\alpha}^+ \qquad\qquad [S_z, a_{j\alpha}] = -\frac{\hbar}{2}a_{j\alpha} \qquad (23)\\ \left[S_z, a_{j\beta}^+\right] &= -\frac{\hbar}{2}a_{j\beta}^+ \qquad\qquad [S_z, a_{jb}] = +\frac{\hbar}{2}a_{j\beta} \qquad (24)\end{aligned}$$

Per esercizio possiamo anche verificare l'azione di uno di questi commutatori su un generico vettore numero

$$\begin{aligned} \left[S_z, a_{j\alpha}^+\right]|\mathbf{n}\rangle &= \left(S_z a_{j\alpha}^+ - a_{j\alpha}^+ S_z\right)|\mathbf{n}\rangle = \left(S_z a_{j\alpha}^+ - a_{j\alpha}^+ S_z\right)|\mathbf{n}\rangle \qquad (25)\\ &= \frac{\hbar}{2}\left\{\left(N_\alpha + 1 - N_\beta\right)a_{j\alpha}^+ - a_{j\alpha}^+\left(N_\alpha - N_\beta\right)\right\}|\mathbf{n}\rangle = \frac{\hbar}{2}a_{j\alpha}^+|\mathbf{n}\rangle \qquad (26)\end{aligned}$$

Questo risultato ha significato nel caso $n_{j\alpha}$=0 in $|\mathbf{n}\rangle$, nel caso $n_{j\alpha}$=1 entrambi i membri sono nulli ma l'uguaglianza vale ancora. Dato che il vettore numero è generico, la regola di commutazione è dimostrata.

Ricalcando il procedimento precedente otteniamo per gli operatori gradino, che sono monoelettronici, i seguenti risultati:

$$S_+ = \sum_{i\sigma_i}\sum_{j\sigma_j}\langle i\sigma_i |S_+| j\sigma_j\rangle\ a_{i\sigma_i}^+ a_{j\sigma_j} = \hbar\sum_j a_{j\alpha}^+ a_{j\beta} \tag{27}$$

poiché per S_+ l'unico elemento di matrice diverso da zero è $\langle\alpha |S_+| \beta\rangle = \hbar$ Con simili ragionamenti per S_- si ottiene

$$S_- = \sum_{i\sigma_i}\sum_{j\sigma_j}\langle i\sigma_i |S_-| j\sigma_j\rangle\ a_{i\sigma_i}^+ a_{j\sigma_j} = \hbar\sum_j a_{j\beta}^+ a_{j\alpha} \tag{28}$$

che corrisponde all'aggiunto di S_+. Abbiamo quindi ottenuto un'espressione di S_z e S^2 in seconda quantizzazione. Da notare che un generico singolo determinante di Slater è autostato di S_z, ma non lo è in generale di S^2 escluso casi particolari che discuteremo nel seguito.

<u>Applicazione:</u> calcolare $\langle\Psi |S^2| \Psi\rangle$, con $|\Psi\rangle = a_{1\alpha}^+ a_{2\alpha}^+ |-\rangle$, verificare inoltre se $|\Psi\rangle$ è autostato di S^2 e S_z. Ordinando gli spin orbitali come $|1\alpha, 2\alpha, 1\beta, 2\beta, ...\rangle$ il vettore numero corrispondente allo stato è $|\Psi\rangle = a_{1\alpha}^+ a_{2\alpha}^+ |-\rangle = |1100\rangle$.

$$\begin{aligned} S_z|0\rangle &= \frac{\hbar}{2}(\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta)|\Psi\rangle = \frac{\hbar}{2}(2-0)|\Psi\rangle = \hbar|\Psi\rangle \qquad (29)\\ S_z^2|0\rangle &= \hbar^2|\Psi\rangle \qquad (30)\end{aligned}$$

Eseguiamo per esercizio il calcolo di $S_+S_- |0\rangle$ usando i vettori numero

$$\begin{aligned}
S_- |\Psi\rangle &= \hbar \sum_j a^+_{j\beta} a_{j\alpha} |1100\rangle = \hbar \left(a^+_{1\beta} a_{1\alpha} |1100\rangle + a^+_{2\beta} a_{2\alpha} |1100\rangle \right) \\
&= \hbar \left(a^+_{1\beta} |0100\rangle - a^+_{2\beta} |1000\rangle \right) \\
&= \hbar \left(- |0110\rangle + |1001\rangle \right)
\end{aligned}$$

Applichiamo adesso l'operatore S_+ sul risultato di $S_- |\Psi\rangle$

$$\begin{aligned}
S_+S_- |\Psi\rangle &= \hbar^2 \left(a^+_{1\alpha} a_{1\beta} + a^+_{2\alpha} a_{2\beta} \right) \left(- |0110\rangle + |1001\rangle \right) \\
&= \hbar^2 \left(a^+_{1\alpha} |0100\rangle - a^+_{2\alpha} |1000\rangle \right) \\
&= \hbar^2 \left(a^+_{1\alpha} |1100\rangle + a^+_{2\alpha} |1100\rangle \right) = 2\hbar^2 |\Psi\rangle
\end{aligned}$$

ricomponendo gli addendi

$$\begin{aligned}
S^2 |\Psi\rangle &= \left(S_z^2 - \hbar S_z + S_+S_- \right) |\Psi\rangle & (31) \\
&= \hbar^2 (1 - 1 + 2) |\Psi\rangle = \hbar^2 2 |\Psi\rangle = \hbar^2 1 (1+1) |\Psi\rangle & (32)
\end{aligned}$$

per cui questo stato è autostato di S^2 con autovalore $s = 1$ (tripletto) e corrisponde allo stato $|sm_s\rangle = |11\rangle$. Lo stesso risultato può essere ottenuto lavorando con gli operatori sullo stato vuoto e sfruttando le usuali regole di anticommutazione

$$\begin{aligned}
S_+S_- |\Psi\rangle &= \hbar S_+ \sum_j a^+_{j\beta} a_{j\alpha} a^+_{1\alpha} a^+_{2\alpha} |-\rangle \\
&= \hbar S_+ \sum_j a^+_{j\beta} \left(\delta_{j1} - a^+_{1\alpha} a_{j\alpha} \right) a^+_{2\alpha} |-\rangle \\
&= \hbar S_+ \left(a^+_{1\beta} a^+_{2\alpha} - \sum_j a^+_{j\beta} a^+_{1\alpha} \left(\delta_{j2-} a^+_{2\alpha} a_{j\alpha} \right) \right) |-\rangle \\
&= \hbar S_+ \left(a^+_{1\beta} a^+_{2\alpha} - a^+_{2\beta} a^+_{1\alpha} \right) |-\rangle \\
&= \hbar^2 \sum_j a^+_{j\alpha} a_{j\beta} \left(a^+_{1\beta} a^+_{2\alpha} - a^+_{2\beta} a^+_{1\alpha} \right) |-\rangle \\
&= \hbar^2 \sum_j a^+_{j\alpha} \left(\delta_{j1} - a^+_{1\beta} a_{j\beta} \right) a^+_{2\alpha} |-\rangle - \hbar^2 \sum_j a^+_{j\alpha} \left(\delta_{j2} - a^+_{2\beta} a_{j\beta} \right) a^+_{1\alpha} |-\rangle \\
&= \hbar^2 a^+_{1\alpha} a^+_{2\alpha} |-\rangle - \hbar^2 a^+_{2\alpha} a^+_{1\alpha} |-\rangle \\
&= 2\hbar^2 a^+_{1\alpha} a^+_{2\alpha} |-\rangle
\end{aligned}$$

Altri esercizi simili possono essere eseguiti per esercizio con gli stati $a^+_{1\alpha} a^+_{2\beta} |-\rangle = |1001\rangle$ ed altri ancora.

3 Effetto dello spin sulle energie degli stati

Dato che l'hamiltoniano commuta con gli operatori di spin, ogni autostato (anche approssimato) di H può essere etichettato, oltre che con una lettera legata alla sua energia, anche con due numeri s, m_s che definiscono lo stato di spin. Per quanto riguarda S_z si verifica che tutti gli autostati di H che differiscono solamente per m_s hanno lo stesso autovalore, per cui il numero quantico m_s non costituisce una specificazione interessante ai fini dell'energia. La dimostrazione è

$$\begin{aligned} H\left|\Psi_{ksm_s}\right\rangle &= E_{ksm_s}\left|\Psi_{ksm_s}\right\rangle \\ S_- H\left|\Psi_{ksm_s}\right\rangle &= E_{ksm_s} S_-\left|\Psi_{ksm_s}\right\rangle \\ H\left|\Psi_{ksm_s-1}\right\rangle C &= E_{ksm_s}\left|\Psi_{ksm_s-1}\right\rangle C \end{aligned}$$

(C è una costante) da cui si deduce che $E_{ksm_s} = E_{ksm_s-1}$. Quindi l'etichetta m_s non è particolarmente interessante ed in genere viene omessa. Viene invece specificato il numero quantico di spin, o meglio, la degenerazione di spin $2s{+}1$: $s{=}0$ singoletto, $s{=}1/2$ doppietto, $s{=}1$ tripletto etc. Questo numero quantico non è solo una informazione generica, ma ha effetto sull'autovalre dell'energia, nonostante l'hamiltoniano con contenga variabili di spin. Un esempio importante riguarda gli stati a due elettroni in cui singoletto e triplettto costruiti con due orbitali singolarmente occupati hanno energie diverse, a causa delle specificità che deve avere la funzione d'onda di singoletto e tripletto. Le due funzioni sono

$$\begin{aligned} {}^1\Psi\left(x_1, x_2\right) &= \frac{1}{2}\left(ab + ba\right)\left(\alpha\beta - \beta\alpha\right) \\ {}^3\Psi\left(x_1, x_2\right) &= \frac{1}{2}\left(ab - ba\right)\left(\alpha\beta + \beta\alpha\right) \end{aligned}$$

ed hanno una simmetria permutazionale opposta per le funzioni spaziali e di spin. Mentre la funzione di spin non ha effetto sull'energia, la simmetria permutazionale della parte spaziale influenza il valore dell'energia. Infatti

$$\begin{aligned} {}^1E &= \langle a\left|h\right|a\rangle + \langle b\left|h\right|b\rangle + \langle ab|ab\rangle + \langle ab|ba\rangle \\ {}^3E &= \langle a\left|h\right|a\rangle + \langle b\left|h\right|b\rangle + \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \end{aligned}$$

dove il segno dell'integrale di scambio è determinato dal segno della combinazione lineare della parte spaziale. Il tripletto perciò avrà un'energia più bassa del singoletto, in quanto l'energia di repulsione coulombiana è la stessa ma l'energia di scambio stabilizza il tripletto e destabilizza il singoletto. Ad un più alto livello di accuratezza normalmente questo ordine energetico rimane, dato che le energie di correlazione dei due stati non sono molto diverse. Questo esempio vale anche per gli stati in cui partendo da un guscio chiuso di doppia occupazione si promuove un elettrone da un orbitale occupato ad uno vuoto. Perciò le condizioni cui deve soddisfare la funziona d'onda a seconda del suo autovalore di spin, determina delle proprietà permutazionali che si riflettono sull'energia. Quindi lo spin agisce indirettamente sull'energia, attraverso la struttura della funzione d'onda.

Un altro esempio tipico riguarda le regole di Hund, che stabiliscono che in presenza di orbitali degeneri parzialmente riempiti, lo stato più stabile è quello che ha la massima molteplicità di spin. La ragione sta nel fatto che le configurazioni elettroniche che hanno gli spin allineati hanno un'energia di scambio particolarmente favorevole.

Un caso ben noto in cui l'autovalore di un operatore che commuta con l'hamiltoniano ha effetto sull'energia riguarda gli atomi idrogeniodi. In questi sistemi H commuta con l'operatore momento angolare orbitale e nonostante l'energia dipenda solo dal numero quantico principale n, per ragioni fisiche, gli orbitali p ($l{=}1$) non possono corrispondere a stati con $n{=}1$, ma devono essere associati a stati con $n{=}2, 3, 4$...

4 Costruire stati di spin definito a partire da gusci chiusi

Vogliamo adesso sviluppare un ragionamento che ci permetterà in modo relativamente semplice di costruire degli stati di spin definito usando gli operatori della seconda quantizzazione. Supponiamo di partire da un singolo determinante di doppia occupazione restricted che indichiamo con $|0\rangle$. Come di consueto indichiamo con i, j, k..gli orbitali doppiamente occupati e con a, b, c... gli orbitali vuoti, mentre gli indici $r, s, t, ...$ indicano tutti gli orbitali indipendentemente dalla loro occupazione nel determinante $|0\rangle$. Adesso usiamo unità atomiche per cui $\hbar = 1$.

Come prima cosa vogliamo verificare che $|0\rangle$ sia autostato degli operatori di spin.

$$S_z |0\rangle = 0 \qquad \text{poiché} \quad N_\alpha = N_\beta \tag{33}$$

$$S_+ S_- |0\rangle = S_+ \sum_r a^+_{r\beta} a_{r\alpha} |0\rangle = 0 \tag{34}$$

Quest'ultimo risultato si ottiene considerando che quando l'indice r corre sugli orbitali vuoti $a_{r\alpha} |0\rangle = 0$ mentre che quando corre sugli orbitali occupati è il creatore $-a_{r\alpha} a^+_{r\beta} |0\rangle$ che dà risultato nullo. Quindi si ottiene

$$\begin{aligned} S^2 \ |0\rangle &= \left(S_z^2 - S_z + S_+ S_-\right) \ |0\rangle = 0 \\ S_z \ |0\rangle &= 0 \end{aligned} \tag{35}$$

per cui lo stato $|0\rangle$ soddisfa alle equazioni ad autovalori

$$\begin{aligned} S^2 \ |0\rangle &= s\,(s+1) \ |0\rangle \\ S_z \ |0\rangle &= m_s \ |0\rangle \end{aligned} \tag{36}$$

con $s = m_s = 0$. Queste ultime relazioni in verità valgono per tutti gli stati di singoletto, anche quelli costruiti come combinazione lineare di determinanti a guscio aperto. Infatti per ogni stato di singoletto $|0, 0\rangle$ vale $S_z |0, 0\rangle = 0$ e $S_- |0, 0\rangle = S_+ |0, 0\rangle = 0$ dato che per $s = 0$, l'unico valore ammesso di m_s è il valore 0.

Dato che gli operatori di spin si comportano come operatori di momento angolare possiamo cercare di sfruttare le tecniche di accoppiamento di momento angolare per costruire stati a molti elettroni che siano autostati dei due operatori di spin. Un generico determinante di Slater non è autostato degli operatori di spin, per cui, in generale, gli autostati di spin saranno combinazioni lineari di determinanti di Slater a diverso grado di eccitazione rispetto al determinante di riferimento $|0\rangle$. Fanno eccezione, come vedremo, i determinanti restricted in cui tutti gli elettroni spaiati hanno lo stesso spin; per esempio si dimostra che il singolo determinante $a^+_{1\alpha} a^+_{1\beta} ... a^+_{N\alpha} a^+_{N\beta} a^+_{N+1,\alpha} a^+_{N+2\alpha} |-\rangle$ è un tripletto con m_s=1.

Nel formalismo della seconda quantizzazione i determinanti eccitati possono essere costruiti attraverso sequenze di operatori di creazione e distruzione che agiscono sullo stato di riferimento $|0\rangle$. Quindi si può adoperare una tecnica afficace in cui si costruiscono delle opportune combinazioni lineari, non di determinanti, ma di sequenze di operatori di creazione e distruzione, che agendo sul riferimento $|0\rangle$, danno luogo a configurazioni elettroniche con buoni numeri quantici s e m_s. Lavorando sul numero di creatori e distruttori sarà anche possibile costruire delle configurazioni aventi un diverso numero di elettroni rispetto al riferimento. Iniziamo con alcuni casi semplici.

Consideriamo dei singololi operatori di creazione e distruzione che agiscono sullo stato di riferimento a guscio chiuso creando stati a $N + 1$ e $N - 1$ elettroni.

OPERATORE: $a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle$

$$
\begin{aligned}
S_z a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle &= (1/2)\left(N_\alpha - N_\beta\right) a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle = (1/2) a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle \\
S_+ S_- a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle &= S_+ \textstyle\sum_r a^+_{r\beta} a_{r\alpha} a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle = S_+ \sum_r a^+_{r\beta}\left(\delta_{rb} - a^+_{b\alpha} a_{r\alpha}\right)\left|0\right\rangle \\
&= S_+\left(a^+_{b\beta}\left|0\right\rangle + a^+_{b\alpha} S_-\left|0\right\rangle\right) = \textstyle\sum_r a^+_{r\alpha} a_{r\beta} a^+_{b\beta}\left|0\right\rangle \\
&= \textstyle\sum_r a^+_{r\alpha}\left(\delta_{rb} - a^+_{b\beta} a_{r\beta}\right)\left|0\right\rangle = a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle + a^+_{b\beta} S_+\left|0\right\rangle \\
&= a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle \\
S^2 a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} + 1\right) a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right) a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle
\end{aligned}
$$

da cui si deduce che lo stato $a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle$ è un autostato di doppietto $\left|1/2, 1/2\right\rangle$ degli operatori di spin . Facciamo quindi la seguente considerazione in cui si associano stati ed operatori alle autofunzioni degli operatori di spin

$$
\begin{array}{rcccc}
a^+_{b\alpha}\left|0\right\rangle & = & a^+_{b\alpha} & \left|0\right\rangle \\
\left|1/2, 1/2\right\rangle & = & \left|1/2, 1/2\right\rangle & \left|0, 0\right\rangle
\end{array}
\tag{37}
$$

concludendo che l'operatore $a^+_{b\alpha}$ può essere associato allo stato di spin di doppietto $\left|1/2, 1/2\right\rangle$. Ripetendo questo ragionamento per gli altri tre operatori che operando sullo stato $\left|0\right\rangle$ danno luogo a risultato non nullo possiamo riassumere i risultati nella seguente tabella

$$
\begin{array}{rccc}
\left|1/2, 1/2\right\rangle & \longleftrightarrow & a^+_{b\alpha} & a_{j\beta} \\
\left|1/2, -1/2\right\rangle & \longleftrightarrow & a^+_{b\beta} & a_{j\alpha}
\end{array}
\tag{38}
$$

Il risultato non dovrebbe sorprendere dato che un operatore di creaz./distruz. equivale ad un elettrone che ha giusto spin 1/2. Vogliamo adesso verificare che queste associazioni rispettino la fase degli stati che si creano. Ciò può essere verificato attraverso l'azione degli operatori salita e discesa. In particolare verifichiamo la relazione $S_+\left|1/2, -1/2\right\rangle = \left|1/2, 1/2\right\rangle$. Si verifica

$$
\begin{aligned}
S_+ a_{j\alpha}\left|0\right\rangle &= \textstyle\sum_r a^+_{r\alpha} a_{r\beta} a_{j\alpha}\left|0\right\rangle \\
&= -\textstyle\sum_r a^+_{r\alpha} a_{j\alpha} a_{r\beta}\left|0\right\rangle \\
&= -\textstyle\sum_r\left(\delta_{rj} - a^+_{j\alpha} a^+_{r\alpha}\right) a_{r\beta}\left|0\right\rangle \\
&= -a_{j\beta}\left|0\right\rangle
\end{aligned}
$$

Quindi vediamo che per gli operatori di distruzione si ottiene il risultato $S_+\left|1/2, -1/2\right\rangle = -\left|1/2, 1/2\right\rangle$ corretto ma con un segno sbagliato. Quindi la giusta associazione operatori stati non è quella precedentemente scritta ma la seguente

$$
\begin{array}{rccc}
\left|1/2, 1/2\right\rangle & \longleftrightarrow & a^+_{b\alpha} & -a_{j\beta} \\
\left|1/2, -1/2\right\rangle & \longleftrightarrow & a^+_{b\beta} & a_{j\alpha}
\end{array}
\tag{39}
$$

Abbiamo ricavato questa associazione operatori-stati utilizzando un ben preciso stato di riferimento. Si può verficare che questa associazione può essere estesa a qualsiasi altro stato su cui agiscono gli operatori, cioè a dire che questa associazione operatori - stati di spin, è indipendente dal riferimento. Ovviamente tutto ciò continua a valere per quegli operatori che agendo sullo stato in questione danno un risultato non nullo, ovvero devono distruggere elettroni in orbitali occupati oppure crearne in orbitali vuoti.

Possiamo adesso provare a costruire degli operatori più complicati che lasciano invariato il numero di particelle, utilizzando le regole di accoppiamento delle autofunzioni degli operatori momento angolare. Costruiamo per eserciozio un determinante singolarmente eccitato rispetto al riferimento $|0\rangle$considerando gli operatori a_b^+ e a_j entrambi corrispondenti a stati di doppietto con componente lungo z di $1/2$ oppure $-1/2$ a seconda dello spin dell'orbitale, secondo la tabella sopra.

Le regole di accoppiamento dei momenti angolari sono ben definite e possono essere sfruttate anche per i nostri scopi. Supponiamo di avere un sistema con N_1 elettroni nei 2^{N_1} possibili stati di spin $|s_1, m_{s1}\rangle$ e un altro sistema composto da N_2 elettroni nei 2^{N_2} possibili stati di spin. $|s_2, m_{s2}\rangle$. Nel tentativo di descrivere lo spin del sistema composito di $N_1{+}N_2$ elettroni possiamo formare tutti i possibili prodotti $|s_1, m_{s1}\rangle\, |s_2, m_{s2}\rangle$, ma si verifica che ciascuno di questi stati-prodotto è autostato di $S_z = S_{z1} + S_{z2}$ ma non è in generale autostato dell'operatore $S^2 = (S_1 + S_2) \cdot (S_1 + S_2)$. Nondimeno questi prodotti formano una base completa per la rappresentazione degli autostati di spin del sistema totale. Ciò che è necessario è eseguire una combinazione lineare di stati-prodotto per ottenere il risultato desiderato. I coefficienti di questa trasformazione unitaria vengono chiamato coefficienti di Clebsch-Gordan e la formula generale è

$$|S, M_s\rangle = \sum_{m_{s1}=-s_1}^{s_1} C(s_1, s_2, S\ ;\ m_{s1}, M_s - m_{s1})\ |s_1, m_{s1}\rangle\ |s_2, m - m_{s2}\rangle \tag{40}$$

dove $|S, M_s\rangle$ rappresenta lo stato di spin del sistema composito. I possibili valori di S sono determinati da s_1 e s_2 nel modo seguente

$$S = |s_1 - s_2|\,,\ |s_1 - s_2| + 1, ..., s_1 - s_2$$

e si può verificare che si possono formare $2^{N_1+N_2}$ stati. Questa formula e questi ragionamenti, che abbiamo qui presentato per lo spin, hanno una validità molto generale, nel senso che valgono per qualsiasi operatore di momento angolare. Il vantaggio è che i coefficienti di Clebsch-Gordan sono stati tabulati, per cui sono disponibili all'occorrenza.

Proviamo adesso ad applicare questo metodo al caso di sequenze di operatori in SQ. Consideriamo i possibili prodotti di un creatore per un distruttore per costruire uno stato corrispondente ad una singola eccitazione, con spin tripletto e momento nullo lungo z. Dato che i singoli operatori hanno spin 1/2 si tratta di usare la formula (40) con $s_1{=}s_2{=}1/2$, $S{=}1$ e $M_s{=}0$.

$$\begin{aligned}
|1,0\rangle &= \sum_{m=-1/2}^{1/2} C(1/2, 1/2, 1\ ;\ m, -m)\ |1/2, m\rangle\ |1/2, -m\rangle \\
&= \underset{1/\sqrt{2}}{C(1/2,1/2,1;-1/2,1/2)}\ \underset{a^+_{b\beta}}{|1/2,-1/2\rangle}\ \underset{-a_{j\beta}}{|1/2,1/2\rangle} + \underset{1/\sqrt{2}}{C(1/2,1/2,1;1/2,-1/2)}\ \underset{a^+_{b\alpha}}{|1/2,1/2\rangle}\ \underset{a_{j\alpha}}{|1/2,-1/2\rangle} \\
&= 1/\sqrt{2}\left(a^+_{b\alpha} a_{j\alpha} - a^+_{b\beta} a_{j\beta}\right)
\end{aligned}$$

I risultati completi dell'accoppiamento di due elettroni (o megli di un elettrone e di una buca) sono le seguenti

$$\begin{array}{rr} |1,1\rangle = (\alpha,\alpha) & T_{jb}\,(1,1) = -a^+_{b\alpha}a_{j\beta} \\ |1,0\rangle = (\alpha\beta+\beta\alpha)\,/\sqrt{2} & T_{jb}\,(1,0) = \left(a^+_{b\alpha}a_{j\alpha} - a^+_{b\beta}a_{j\beta}\right)/\sqrt{2} \\ |1,-1\rangle = (\beta,\beta) & T_{jb}\,(1,-1) = a^+_{b\beta}a_{j\alpha} \\ |0,0\rangle = (\alpha\beta-\beta\alpha)\,/\sqrt{2} & T_{jb}\,(0,0) = \left(a^+_{b\alpha}a_{j\alpha} + a^+_{b\beta}a_{j\beta}\right)/\sqrt{2} \end{array} \tag{41}$$

Se questa sequenza viene (come è di solito) applicata ad uno stato restricted di doppia occupazione si ottengono un singoletto ed un tripletto. Si potrebbe continuare, accoppiando ad esempio i risultati sopra ad un ulteriore elettrone, ottenendo stati a $N+1$ elettroni, di spin doppietto o quartetto. Si potrebbe anche utilizzare i risultati sopra sostituendo al distruttore un creatore per determinare stati a $N+2$ elettroni di singoletto o tripletto.

5 Operatori Spin-traced

Come dice la parola, si tratta di operatori che sono sommati sullo spin e quindi non includono le funzioni di spin nelle loro etichette. In molti casi permettono un semplificazion sia formale che sostanziale. Consideriamo un operatore che non dipende dallo spin e separiamo la parte spaziale dalla parte di spin dei singoli spin orbitali

$$\begin{aligned} F &= \sum_{rs}^{SO} \langle r\,|F|\,s\rangle\, a^+_r a_s = \left(\sum_{r\alpha} + \sum_{r\beta}\right)\left(\sum_{s\alpha} + \sum_{s\beta}\right)\langle r\,|F|\,s\rangle\, a^+_r a_s \\ &= \sum_{rs}^{O} \langle r\,|F|\,s\rangle \left(a^+_{r\alpha}a_{s\alpha} + a^+_{r\beta}a_{s\beta}\right) = \sum_{rs}^{O} F_{rs}\varepsilon_{rs} \end{aligned}$$

in cui abbiamo definito l'operatore spin-traced

$$\varepsilon_{rs} = a^+_{r\alpha}a_{s\alpha} + a^+_{r\beta}a_{s\beta}$$

Per questi operatori vale la seguente regola di commutazione

$$[\varepsilon_{rs}, \varepsilon_{tu}] = \delta_{st}\varepsilon_{ru} - \delta_{ru}\varepsilon_{ts}$$

Da notare anche che questi operatori coincidono con gli operatori di singoletto appena visti. Anche gli operatori bielettronici possono essere espressi mediante gli operatori spin-traced, mediante una serie passaggi un poco più elaborati

$$\begin{aligned}
G &= \frac{1}{2}\sum_{rstu}\sum_{\sigma_r\sigma_s\sigma_t\sigma_u}\langle r\sigma_r, s\sigma_s|t\sigma_t, u\sigma_u\rangle\, a^+_{s\sigma_s}a^+_{r\sigma_r}a_{t\sigma_t}a_{u\sigma_u}\\
&= \frac{1}{2}\sum_{rstu}\sum_{\sigma\tau}\langle rs|tu\rangle\, a^+_{s\sigma}a^+_{r\tau}a_{t\tau}a_{u\sigma}\\
&= \frac{1}{2}\sum_{rstu}\langle rs|tu\rangle\left(a^+_{s\alpha}a^+_{r\alpha}a_{t\alpha}a_{u\alpha}+a^+_{s\beta}a^+_{r\beta}a_{t\beta}a_{u\beta}+a^+_{s\alpha}a^+_{r\beta}a_{t\beta}a_{u\alpha}+a^+_{s\beta}a^+_{r\alpha}a_{t\alpha}a_{u\beta}\right)\\
&= \frac{1}{2}\sum_{rstu}\langle rs|tu\rangle\left(-a^+_{s\alpha}a^+_{r\alpha}a_{u\alpha}a_{t\alpha}-a^+_{s\beta}a^+_{r\beta}a_{u\beta}a_{t\beta}-a^+_{s\alpha}a^+_{r\beta}a_{u\alpha}a_{t\beta}-a^+_{s\beta}a^+_{r\alpha}a_{u\beta}a_{t\alpha}\right)\\
&= \frac{1}{2}\sum_{rstu}\langle rs|tu\rangle\left(-\delta_{ru}a^+_{s\alpha}a_{t\alpha}+a^+_{s\alpha}a_{u\alpha}a^+_{r\alpha}a_{t\alpha}+\delta_{ru}a^+_{s\beta}a_{t\beta}+a^+_{s\beta}a_{u\beta}a^+_{r\beta}a_{t\beta}-a^+_{s\alpha}a_{u\alpha}a^+_{r\beta}a_{t\beta}-a^+_{s\beta}a_{u\beta}a^+_{r\alpha}a_{t\alpha}\right)\\
&= \frac{1}{2}\sum_{rstu}\langle rs|tu\rangle\left(\varepsilon_{su}\varepsilon_{rt}-\delta_{ru}\varepsilon_{st}\right)=\frac{1}{2}\sum_{rstu}\langle rs|tu\rangle\left(\varepsilon_{rt}\varepsilon_{su}-\delta_{st}\varepsilon_{ru}\right)
\end{aligned}$$

Un'importante proprietà degli operatori spin-traced è che essi commutano con gli operatori di spin (si può dimostrare per esercizio)

$$[\varepsilon_{rs}, S_z] = \left[\varepsilon_{rs}, S^2\right] = 0$$

Questa proprietà ci permette di ricavarne an'altra di grande importanza. Supponiamo di disporre di uno stato elettronico che sia autostato di spin con autovalori s, m_s. Allora si può operare con un operatore spin-traced ed ottenere

$$\begin{aligned}
S^2|\phi\rangle &= s(s+1)|\phi\rangle\\
\varepsilon_{rs}S^2|\phi\rangle &= \varepsilon_{rs}s(s+1)|\phi\rangle\\
S^2\varepsilon_{rs}|\phi\rangle &= s(s+1)\,\varepsilon_{rs}|\phi\rangle
\end{aligned}$$

Lo stesso si può ottenere per S_z. Si deduce perciò che il nuovo stato $\varepsilon_{rs}|\phi\rangle$ è ancora autostato di spin con la stessa coppia di autovalori. Gli operatori spin-traced possono quindi essere sfruttati per ottenere degli stati eccitati con gli stessi autovalori di spin dello stato di partenza. Ciò li rende particolarmente utili per generare degli spazi configurazionali con elementi tutti con lo stesso spin. In pratica basta disporre di uno stato di spin e applicare successivamente un certo numero di operatori spin-traced.

6 Caso spin unrestricted

Per i sistemi con numero pari di elettroni, usualmente, i determinanti di Fock restricted ed unrestricted sono identici, cioè il trattamento unrestricted collassa nel restricted. Per i sistemi con un numero dispari di elettroni il trattamento unrestricted Hartree-Fock dà luogo ad una energia più bassa che nel caso restricted. Inoltre elimina la costrizione che gli spin orbitali abbiano a due a due la stessa parte spaziale, che corrisponde ad una forzatura, in quanto il potenziale di repulsione inter elettronico differisce per uno o più termini di scambio per gli spin orbitali α e β.

I determinanti unrestricted non sono autostati di S^2, ed inoltre autostati degli operatori di spin non si possono ottenere con combinazioni lineari di pochi determinanti, come nel caso restricted di cui si è discusso. Per esempio lo stato fondamentale dell'atomo Li $1s_\alpha 1s_\beta 2s_\alpha$ è un doppietto nel caso restricted in cui $1s_\alpha(r){=}1s_\beta(r)$, ma nel caso unrestricted $1s_\alpha(r) \neq 1s_\beta(r)$ oltre alla componente preponderante di doppietto contiene contaminazioni di quartetto, sestetto etc. Un determinante unrestricted può essere sempre espanso in stati puri di spin, ad esempio per un doppietto

$$\left|{}^2\Phi\right\rangle_{UHF} = a\left|{}^2\Phi\right\rangle + b\left|{}^4\Phi\right\rangle + c\left|{}^6\Phi\right\rangle + ...$$

in cui le funzioni pure di spin si possono ottenere dal determinante unrestricted usando opportuni operatori di proiezione. Un determinante unrestricted è praticamente sempre contaminato da componenti di più alta molteplicità, non di più bassa molteplicità. Da notare anche che se si usa un determinante unrestricted come stato di riferimento per calcoli post Hartree-Fock (as esempio MP2), una certa contaminazione di spin rimane nei risultati finali.

In questa sezione vogliamo calcolare, con i metodi della SQ, il valor medio di S_z e S^2 per un singolo determinante unrestricted con un numero di elettroni α maggiore del numero dei β, $N_\alpha > N_\beta$. Esso viene costruito occupando i primi N_β orbitali con due elettroni ed i rimanenti $N_\alpha - N_\beta$ con un elettrone α (in pratica nessun orbitale è singolarmente occupato nella parte β). Per S_z non sorgono problemi, in quanto esso, agendo su uno spin orbitale, non ne cambia lo spin, per cui i due sets di spin orbitali α e β si comportano in modo indipendente gli uni dagli altri. Sia $|0\rangle$ il nostro determinante unrestricted.

$$\langle 0\,|S_z|\,0\rangle = \frac{1}{2}\left\langle 0\left|\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta\right|0\right\rangle = \frac{1}{2}\left(\hat{N}_\alpha - \hat{N}_\beta\right)$$

I due operatori numero contano gli spin orbitali occupati con spin α e β, così il risultato è lo stesso del caso restricted. Diversamente accade per gli operatori di salita e discesa (che compaiono nella eq. 14) i quali trasformano lo spin degli elettroni. Intanto è necessario generalizzare gli operatori di salita e discesa (27,28) al caso unrestricted

$$S_+ = \sum_p^\alpha \sum_q^\beta \langle p\alpha\,|S_+|\,q\beta\rangle\ a^+_{p\alpha} a_{q\beta} = \sum_p^\alpha \sum_q^\beta \langle p_\alpha | q_\beta\rangle\ \ a^+_{p\alpha} a_{q\beta} \tag{42}$$

dove compare una doppia sommatoria: la prima su tutti gli spin orbitali α della base e la seconda sui β. Compare la matrice di sovrapposizione tra un spin orbitale α e uno β, che va a moltiplicare gli operatori. Notare che il coefficiente $\langle i_\alpha | j_\beta\rangle$ contiene solo l'integrale sulle coordinate spaziali, diversamente dall'elemento $\langle i\alpha\,|S_+|\,j\beta\rangle$ che include integrazione spin-spaziale. Nel caso restricted è facile vedere che questa formula coincide con la (27) in quanto $S^{\alpha\beta}_{ij}{=}\delta_{ij}$. Analogamente per S_- si ottiene

$$S_- = \sum_p^\beta \sum_q^\alpha \langle p_\beta | q_\alpha\rangle\ \ a^+_{p\beta} a_{q\alpha} \tag{43}$$

Sviluppiamo adesso il valore medio seguente

$$\begin{aligned}
\langle 0 \,| S_+ S_- |\, 0 \rangle &= \sum_{ps}^{\alpha} \sum_{qr}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle r_\beta | s_\alpha \rangle \left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{q\beta} a^+_{r\beta} a_{s\alpha} \right| 0 \right\rangle \\
&= \sum_{ps}^{\alpha} \sum_{qr}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle r_\beta | s_\alpha \rangle \left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} a_{q\beta} a^+_{r\beta} \right| 0 \right\rangle \\
&= \sum_{ps}^{\alpha} \sum_{qr}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle r_\beta | s_\alpha \rangle \left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} \left(\delta_{rq} - a^+_{r\beta} a_{q\beta} \right) \right| 0 \right\rangle \\
&= \sum_{ps}^{\alpha} \sum_{qr}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle r_\beta | s_\alpha \rangle \left\langle 0 \left| \delta_{rq} a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} - a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} a^+_{r\beta} a_{q\beta} \right| 0 \right\rangle \\
&= \sum_{ps}^{\alpha} \sum_{q}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle q_\beta | s_\alpha \rangle \left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} \right| 0 \right\rangle \\
&\quad - \sum_{ps}^{\alpha} \sum_{qr}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle r_\beta | s_\alpha \rangle \left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} a^+_{r\beta} a_{q\beta} \right| 0 \right\rangle
\end{aligned}$$

Abbiamo utilizzato le proprietà di anticommutazione tra creatori e distruttori solo per comodità, come vedremo immediatamente. Nel primo termine, dato che la somma su q non contiene un operatore con questo indice, valgono le due relazioni

$$\begin{aligned}
\sum_{q}^{\beta} \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \langle q_\beta | s_\alpha \rangle &= \langle p_\alpha | s_\alpha \rangle = \delta_{ps} \\
\left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} \right| 0 \right\rangle &= \delta_{ps} n_p
\end{aligned}$$

anche nel caso di basi incomplete, purché gli orbitali α e β sottendano allo stesso apzio funzionale. Per il secondo termine, dato che l'azione dei primi due operatori è indipendente da quella degli ultimi due, l'unico modo per riottenere lo stato $|0\rangle$ dopo l'azione degli operatori è

$$\left\langle 0 \left| a^+_{p\alpha} a_{s\alpha} a^+_{r\beta} a_{q\beta} \right| 0 \right\rangle = \delta_{ps} n_s \cdot \delta_{rq} n_q$$

Riassumendo

$$\langle 0 \,| S_+ S_- |\, 0 \rangle = \sum_{p}^{\alpha} n_p - \sum_{p}^{\alpha} \sum_{q}^{\beta} \left| \langle p_\alpha | q_\beta \rangle \right|^2 n_p n_q = N_\alpha - \sum_{i}^{N_\alpha} \sum_{j}^{N_\beta} \left| \langle i_\alpha | j_\beta \rangle \right|^2$$

dove le somme corrono sugli spin orbitali occupati. Raggruppando tutti i termini necessari a formare S^2, e continuando a considerare il caso $N_\alpha > N_\beta$, si ottiene

$$
\begin{aligned}
\left\langle 0 \left| S_z^2 - S_z + S_+ S_- \right| 0 \right\rangle &= \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2}\right)^2 - \frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + N_\alpha - \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} \left|\langle i_\alpha | j_\beta \rangle\right|^2 \\
&= \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2}\right)\left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1\right) - (N_\alpha - N_\beta) + N_\alpha - \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} \left|\langle i_\alpha | j_\beta \rangle\right|^2 \\
&= \left\langle S_{esatto}^2 \right\rangle + N_\beta - \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} \left|\langle i_\alpha | j_\beta \rangle\right|^2
\end{aligned}
$$

che è la formula cercata, in cui il secondo e terzo termine esprimono la contaminazione di spin. Notare che nel caso restricted in cui gli orbitali sono o doppiamente occupati ($n_{i\alpha} = n_{i\beta} = 1$) oppure singolarmente occupati nella la parte α ($n_{i\alpha} = n_{i\beta} + 1$) la doppia sommatoria si riduce a N_β e nessuna contaminazione di spin è presente nel valor medio.