

Indice

1	Tecniche variazionali	3
1.1	Metodo di Hartree-Fock stazionario	6
1.2	Seconda quantizzazione	8
1.3	Matrice densità di particella singola	10
1.4	Metodo di Hartree-Fock	13
1.4.1	Hartree-Fock con il metodo della matrice densità	13
1.5	Variatione dell'energia	17
1.6	Equazioni di HF nello spazio delle coordinate	24
1.6.1	Parentesi sulla matrice densità di particella singola nello spazio delle configurazioni	25
1.6.2	Equazioni di HF per un sistema omogeneo infinito	27
2	Metodo TDHF	29
2.1	Idea base del metodo TDHF	34
2.1.1	Deduzione dell'espressione dell'Hamiltoniana precedentemente usata mediante il teorema di Wick	43
3	Tamm-Dancoff	47
3.1	Derivazione di TDA e RPA col metodo delle equazioni del moto	53

Capitolo 1

Tecniche variazionali

L'equazione stazionaria di Schrödinger per un generico sistema fisico descritto dall'Hamiltoniana H ,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (1.1)$$

si dimostra essere equivalente all'equazione variazionale

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (1.2)$$

dove l'energia va intesa come funzionale di $|\psi\rangle$:

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (1.3)$$

Se l'energia E è minima, facendo una variazione infinitesima su ψ , cioè $\psi \rightarrow \psi + \delta\psi$, non deve variare E . Per dimostrare l'equivalenza tra la (1.1) e la (1.2) occorre allora mostrare che, quando ciò accade, ψ è una soluzione dell'equazione stazionaria di Schrödinger.

Consideriamo pertanto

$$E[\psi + \delta\psi] \equiv E + \delta E = \frac{\langle\psi + \delta\psi|H|\psi + \delta\psi\rangle}{\langle\psi + \delta\psi|\psi + \delta\psi\rangle} \quad (1.4)$$

e sviluppiamo nella variazione $\delta\psi$, trascurando i termini in $(\delta\psi)^2$:

$$\begin{aligned} E[\psi + \delta\psi] &= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle} \\ &\simeq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \left\{ 1 - \frac{\langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \right\} \end{aligned}$$

ossia

$$\begin{aligned} E[\psi + \delta\psi] &= E + \frac{\langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - E \frac{\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + O[(\delta\psi)^2] \\ &\equiv E + \delta E. \end{aligned}$$

Ne segue che la variazione dell'energia è

$$\delta E[\psi] = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \{ \langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle - E (\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle) \} = 0, \quad (1.5)$$

equivalente all'equazione (1.3). Da qui discende

$$\langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle + \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle = 0. \quad (1.6)$$

Notiamo che se si fosse effettuata una variazione della ψ puramente immaginaria (cosa lecita poiché la variazione è totalmente arbitraria):

$$|\delta\psi\rangle \rightarrow i|\delta\psi\rangle, \quad \langle\delta\psi| \rightarrow -i\langle\delta\psi|$$

in luogo della (1.6) si sarebbe ottenuto:

$$-i\langle\delta\psi|H - E|\psi\rangle + i\langle\psi|H - E|\delta\psi\rangle = 0$$

ovvero

$$\langle\delta\psi|H - E|\psi\rangle - \langle\psi|H - E|\delta\psi\rangle = 0. \quad (1.7)$$

Combinando le equazioni (1.6) e (1.7) segue allora

$$2\langle\delta\psi|H - E|\psi\rangle = 0 \quad (1.8)$$

che, data l'arbitrarietà di $\delta\psi$, implica l'equazione stazionaria di Schrödinger (1.1).

Il limite intrinseco del metodo variazionale sta nel fatto che, di solito, le funzioni “di prova” usate per ψ (e per le eventuali variazioni) sono limitate a insiemi di funzioni matematicamente “semplici”, in generale non comprendenti la funzione d'onda esatta. In tal caso la soluzione di minimo soddisfacente l'equazione (1.2) non sarà un'autofunzione esatta della (1.1), ma solo un'approssimazione.

Tuttavia il metodo variazionale è particolarmente utile per determinare lo stato fondamentale del sistema; infatti se E_0 è il corrispondente autovalore

(esatto) di energia, si può dimostrare che per qualunque funzione di prova utilizzata nella (1.3) vale la relazione:

$$E[\psi] \equiv \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0, \quad (1.9)$$

dove E_0 è, per definizione di stato fondamentale, l'autovalore più basso dell'equazione stazionaria di Schrödinger:

$$H|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle \quad .$$

Per dimostrare la (1.9) ricordiamo che le autofunzioni dell'equazione stazionaria di Schrödinger

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (1.10)$$

costituiscono un insieme *ONC*; quindi un'arbitraria funzione (nello stesso spazio) si potrà esprimere in serie di Fourier delle $|\psi_n\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n |\psi_n\rangle. \quad (1.11)$$

Ne segue che:

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \frac{\sum_{n,n'} a_n^* a_n \langle \psi_{n'} | H | \psi_n \rangle}{\sum_{n,n'} a_n^* a_n \langle \psi_{n'} | \psi_n \rangle} = \frac{\sum_{n,n'} a_n^* a_n E_n \delta_{n,n'}}{\sum_{n,n'} a_n^* a_n \delta_{n,n'}} \\ &= \frac{\sum_n E_n |a_n|^2}{\sum_n |a_n|^2} \geq \frac{\sum_n E_0 |a_n|^2}{\sum_n |a_n|^2} \equiv E_0 \quad q.e.d. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Infatti per qualsiasi n è, ovviamente, $E_n \geq E_0$, essendo E_0 l'energia dello stato fondamentale.

Notiamo che se $|\psi_0\rangle$ non è degenera, il segno di uguaglianza nella (1.9) vale se e soltanto se tutti i coefficienti a_n con $n \neq 0$ nella (1.11) si annullano, ovvero se $|\psi\rangle \propto |\psi_0\rangle$, che è lo stato fondamentale esatto.

Per ricercare, con questo metodo, il primo stato eccitato di H , occorrerà sviluppare $|\psi_1\rangle$ nel sottospazio delle $\{|\psi_n\rangle\}$ ortogonale a $|\psi_0\rangle$, effettuando la variazione di $E[|\psi_1\rangle]$ con la condizione ausiliaria $\langle \psi_1 | \psi_0 \rangle = 0$. Similmente si può procedere per determinare l'intero spettro di stati di H . Tuttavia il numero crescente di condizioni (di ortogonalità) ausiliarie complica notevolmente il metodo variazionale applicato agli stati eccitati e di fatto esso è stato utilizzato principalmente per la ricerca dello stato fondamentale.

1.1 Metodo di Hartree-Fock stazionario

Sistemi complessi interagenti sono in genere descritti da un'Hamiltoniana del tipo:

$$H = T + V \equiv \sum_{i=1}^A t(i) + \sum_{i>j} V(i, j) \quad (1.13)$$

dove $t(i)$ è l'energia cinetica delle singole particelle e $V(i, j)$ rappresenta un'interazione a due corpi che caratterizza la dinamica del sistema.

Anche nel caso di potenziali d'interazione relativamente "semplici" (come ad esempio l'interazione Coulombiana tra gli elettroni di un atomo complesso o di una molecola) la corrispondente equazione di Schrödinger (stazionaria o dipendente dal tempo) non può essere risolta esattamente, dato che le variabili spaziali delle singole particelle sono mescolate, a coppie, dal termine di interazione, e non è possibile separarle. Il problema può dunque venir risolto solo ricorrendo ad opportune tecniche di approssimazione.

Tuttavia è utile ricordare che molto spesso il comportamento di sistemi complessi risulta, dall'osservazione sperimentale, in accordo con modelli relativamente semplici: citiamo a questo proposito il successo del modello a shell per la descrizione di molte proprietà nucleari, malgrado l'interazione fra nucleoni sia tutt'altro che trascurabile. La caratteristica emergente da questo esempio è che i nucleoni nel nucleo si comportano come se fossero singolarmente soggetti a un potenziale medio (evidentemente prodotto dagli altri nucleoni), piuttosto che dominati dalla dinamica prodotta dalle interazioni di coppia.

Questi esempi inducono a tentare di descrivere un sistema di A fermioni (per es. nucleoni) interagenti tramite una Hamiltoniana approssimata di particelle indipendenti, del tipo

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^A h(i) = T + U_{HF} \quad (1.14)$$

dove l'energia potenziale è data da

$$U_{HF} = \sum_{i=1}^A u(i). \quad (1.15)$$

Il simbolo $u(i)$ ($i = \mathbf{r}_i, s_i, \dots$) indica un potenziale di particella singola o potenziale a un corpo, che rappresenta il *campo medio* cui sono soggette le

singole particelle del sistema, eventualmente prodotto dalla media delle loro interazioni con gli altri costituenti.

In questo schema semplificato l'equazione stazionaria di Schrödinger si scriverà:

$$\begin{aligned} H_{HF}\phi_n(1, 2 \dots A) &= \sum_{i=1}^A \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + u(i) \right) \phi_n(1, 2 \dots A) \\ &= E_n \phi_n(1, 2 \dots A) \quad . \end{aligned} \quad (1.16)$$

La funzione d'onda globale del sistema si costruisce allora, come è noto, a partire dalle funzioni d'onda di particella singola, soluzioni dell'equazione agli autovalori per $h(i)$:

$$h(i)\varphi_k(i) = \epsilon_k \varphi_k(i) \quad i \equiv \{\vec{r}_i, s_i, t_i\} \quad (1.17)$$

(s_i, t_i essendo rispettivamente spin e isospin del nucleone considerato) e si scriverà, tenendo conto dell'antisimmetrizzazione imposta dal principio di Pauli, nella forma di determinante di Slater:

$$\phi_n(1, 2 \dots A) = \phi_{k_1, k_2 \dots k_A}(1, 2 \dots A) = \frac{1}{\sqrt{A!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(1) & \varphi_{k_1}(2) & \dots & \varphi_{k_1}(A) \\ \varphi_{k_2}(1) & \varphi_{k_2}(2) & \dots & \varphi_{k_2}(A) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{k_A}(1) & \varphi_{k_A}(2) & \dots & \varphi_{k_A}(A) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

i k_i ($i = 1, 2 \dots A$) essendo, come nella (1.17), gli insiemi di numeri quantici necessari a specificare gli stati di particella singola.

Lo stato (1.18) appartiene all'autovalore di energia:

$$E_n \equiv E_{k_1, k_2 \dots k_A} = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_A} .$$

Ricordiamo qui alcuni punti rilevanti:

1. Lo stato fondamentale (e relativa energia) si ottiene ponendo gli A nucleoni negli A stati di particella singola più bassi in energia
2. Ovviamente due particelle che si trovino nel medesimo stato di particella singola φ_k comportano una funzione d'onda globale del sistema nulla, in accordo col principio di Pauli: ad essa corrisponde infatti un determinante con due righe uguali
3. Si noti che la (1.18) non è, ovviamente, la funzione d'onda esatta del sistema poiché è autostato dell'Hamiltoniana semplificata H_{HF} ; essa tuttavia ne possiede le corrette proprietà di simmetria.

1.2 Seconda quantizzazione

In seconda quantizzazione scriveremo lo stato di particella singola nella forma:

$$|\varphi_k\rangle = \hat{a}_k^\dagger |0\rangle \quad (1.19)$$

dove $|0\rangle$ è il vuoto e gli operatori di creazione (\hat{a}_i^\dagger) e distruzione (\hat{a}_i) soddisfano le regole di anticommutazione (per fermioni)

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{i,j} . \quad (1.20)$$

Le funzioni d'onda di particella singola $\varphi_k(\vec{r}, s, t)$ sono rappresentazioni nello spazio delle coordinate degli autostati dell'Hamiltoniana di particella singola h [vedi eq. (1.17)] e si ottengono proiettando la (1.19) sullo spazio delle coordinate:

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi_k \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{a}_k^\dagger | 0 \rangle. \quad (1.21)$$

In luogo della (1.18), scriveremo pertanto lo stato del sistema come

$$|HF\rangle = |\phi_n(1, 2 \dots A)\rangle = \prod_{i=1}^A \hat{a}_i^\dagger |0\rangle, \quad (1.22)$$

la cui proiezione sullo spazio delle coordinate degli A nucleoni coincide con la funzione d'onda (1.18) e ne possiede le stesse proprietà di antisimmetria grazie alle regole di anticommutazione imposte agli operatori di creazione \hat{a}_i^\dagger .

Il problema che ora si presenta è la determinazione sia di h che delle sue autofunzioni; poiché la filosofia di questa procedura consiste nel trovare la miglior approssimazione possibile all'Hamiltoniana "esatta" del sistema nell'ambito di modelli a particelle indipendenti, si userà il metodo variazionale in uno spazio di Hilbert limitato a stati espressi nella forma (1.18) ovvero (1.22).

Per cominciare, si consideri un arbitrario insieme ONC di stati di particella singola, $\{\chi_l\}$, spesso identificati con gli autostati dell'oscillatore armonico isotropo. Potremo allora formalmente esprimere gli stati incogniti φ_k in serie di Fourier dei χ_l :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_l D_{kl}^\dagger \chi_l(\vec{r}) \quad \text{con} \quad D_{kl}^\dagger = (\chi_l, \varphi_k) \quad (1.23)$$

dove i $D_{kl}^\dagger \equiv (D^\dagger)_{kl} = D_{lk}^*$ sono gli elementi di matrice di una trasformazione tra due basi ortonormali complete; pertanto dovrà trattarsi di una

trasformazione unitaria, soddisfacente la condizione:

$$DD^\dagger = D^\dagger D = 1 \quad (1.24)$$

ovvero

$$\sum_l D_{kl} D_{lm}^\dagger \equiv \sum_l D_{kl} D_{ml}^* = \delta_{km} \quad (1.25)$$

$$\sum_l D_{kl}^\dagger D_{lm} \equiv \sum_l D_{lk}^* D_{lm} = \delta_{km} \quad (1.26)$$

Se ora associamo agli stati χ_l degli operatori di creazione e distruzione $\hat{c}_l^\dagger, \hat{c}_l$, tali che

$$\chi_l(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \chi_l \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{c}_l^\dagger | 0 \rangle, \quad (1.27)$$

l'equazione (1.23) si traduce in un'analogia relazione per gli operatori:

$$\hat{a}_k^\dagger = \sum_l D_{kl}^\dagger \hat{c}_l^\dagger \quad (1.28)$$

e anche

$$\hat{a}_k = \sum_l D_{lk} \hat{c}_l. \quad (1.29)$$

Per trovare le relazioni inverse, moltiplichiamo la (1.28) da sinistra per D_{mk} e sommiamo su k :

$$\begin{aligned} \sum_k D_{mk} \hat{a}_k^\dagger &= \sum_{k,l} D_{mk} D_{kl}^\dagger \hat{c}_l^\dagger \\ &= \sum_l \left(\sum_k D_{mk} D_{lk}^* \right) \hat{c}_l^\dagger = \hat{c}_m^\dagger \end{aligned}$$

e analogamente

$$\begin{aligned} \sum_k D_{km}^\dagger \hat{a}_k &= \sum_{k,l} D_{km}^\dagger D_{lk} \hat{c}_l \\ &= \sum_l \left(\sum_k D_{mk}^* D_{lk} \right) \hat{c}_l = \hat{c}_m \end{aligned}$$

dove si è ripetutamente sfruttata l'unitarietà della matrice D .

Riassumendo:

$$\hat{c}_l^\dagger = \sum_k D_{lk} \hat{a}_k^\dagger \quad (1.30)$$

$$\hat{c}_l = \sum_k D_{kl}^\dagger \hat{a}_k \quad (1.31)$$

L'unitarietà di D implica anche che gli operatori \hat{c} , \hat{c}^\dagger obbediscano, a loro volta, a parentesi di anticommutazione fermioniche; infatti:

$$\begin{aligned} \{\hat{c}_l^\dagger, \hat{c}_{l'}\} &= \sum_{k,k'} D_{lk} D_{k'l'}^\dagger \{\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}\} \\ &= \sum_{k,k'} D_{lk} D_{k'l'}^\dagger \delta_{k,k'} = \sum_k D_{lk} D_{l',k}^* = \delta_{l,l'} \end{aligned} \quad (1.32)$$

$$\{\hat{c}_l, \hat{c}_{l'}\} = \sum_{k,k'} D_{kl}^\dagger D_{k'l'} \{\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}\} = 0 \quad (1.33)$$

e analogamente per $\{\hat{c}_l^\dagger, \hat{c}_{l'}^\dagger\}$.

1.3 Matrice densità di particella singola

Dato un determinante di Slater ϕ , è conveniente definire la sua *matrice densità di particella singola* ρ_W , di elementi

$$\rho_{W'} = \langle \phi | \hat{c}_{l'}^\dagger \hat{c}_l | \phi \rangle \quad (1.34)$$

che è l'elemento di matrice dell'operatore densità a un corpo in una base arbitraria.

Si vede facilmente che non esiste una corrispondenza biunivoca fra un determinante di Slater ϕ e l'insieme delle funzioni d'onda di particella singola $\{\varphi_k\}$ che lo costituiscono. Infatti una trasformazione unitaria *che non mescoli stati di particella* (non inclusi nel determinante) *e di buco* (corrispondenti agli stati effettivamente "occupati", in ϕ , dalle particelle del sistema) cambia le funzioni d'onda di particella singola, ma non il determinante di Slater stesso, a meno di un fattore di fase inessenziale (determinante della trasformazione sugli stati di particella singola).

Viceversa *esiste* una corrispondenza biunivoca fra un determinante di Slater e la sua densità di particella singola ρ . Pertanto è più conveniente rappresentare un determinante di Slater ϕ tramite la sua matrice densità.

Consideriamo il determinante di Slater ϕ costruito con le funzioni d'onda (di HF, per ora incognite) $\{\varphi_k\}$ [si veda la (1.22)] ed esprimiamo gli elementi della matrice densità a un corpo ρ_W , tenendo conto della trasformazione unitaria che mette in relazione gli operatori \hat{c}_l con gli \hat{a}_k :

$$\rho_{W'} = \langle \phi | \hat{c}_{l'}^\dagger \hat{c}_l | \phi \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \phi | \sum_{kk'} D_{V'k'} D_{kl}^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k | \phi \rangle \\
&= \sum_{k,k'} D_{V'k'} D_{kl}^\dagger \langle \phi | \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k | \phi \rangle
\end{aligned} \tag{1.35}$$

La matrice di densità di particella singola risulta diagonale proprio per quegli stati, con cui si è costruito il determinante $|\phi\rangle$, che corrispondono, in questo caso, agli operatori di creazione e distruzione che compaiono nella definizione (1.22).

Avremo pertanto:

$$\langle \phi | \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k | \phi \rangle = \theta(A - k) \delta_{kk'} \equiv \rho_k \delta_{k,k'} \tag{1.36}$$

infatti

$$\rho_k = \begin{cases} 1 & \text{se } k \leq A & (\text{stati occupati in } |\phi\rangle) \\ 0 & \text{se } k > A & (\text{stati vuoti in } |\phi\rangle) \end{cases}$$

La (1.35) diventa quindi

$$\rho_{W'} = \sum_{k,k'} D_{V'k'} D_{kl}^\dagger \rho_k \delta_{k,k'} = \sum_k D_{V'k} D_{kl}^\dagger \rho_k$$

ovvero

$$\rho_{W'} = \sum_{k=1}^A D_{V'k} D_{kl}^\dagger = \sum_{k=1}^A D_{V'k} D_{lk}^* \tag{1.37}$$

Si noti che rispetto alla generica base $\{\chi_l\}$ la matrice densità non è più diagonale (ossia la (1.37) non si riduce a $\rho_{W'} = \delta_{W'}$) perchè la somma sull'indice k è limitata ai soli stati di particella singola occupati in $|\phi\rangle$ e quindi non si può sfruttare la relazione di unitarietà $DD^\dagger = 1$.

Proprietà di $\rho_{W'}$

1. La traccia della matrice densità è uguale al numero di particelle nel sistema (e quindi al numero di stati occupati):

$$Tr \rho \equiv \sum_l \rho_{ll} = \sum_l \sum_{k=1}^A D_{lk} D_{kl}^\dagger = \sum_{k=1}^A \left(\sum_l D_{kl}^\dagger D_{lk} \right) = \sum_{k=1}^A 1 = A \tag{1.38}$$

2. Il quadrato dell'operatore densità a un corpo coincide con l'operatore stesso

$$\rho^2 = \rho \tag{1.39}$$

Infatti, considerando un generico elemento di matrice,

$$\begin{aligned}
 \rho_{l'l'}^2 &= \sum_k \rho_{lk} \rho_{k'l'} = \sum_{i=1}^A \sum_{j=1}^A \sum_k D_{ki} D_{il}^\dagger D_{l'j} D_{jk}^\dagger \\
 &= \sum_{i=1}^A \sum_{j=1}^A D_{l'j} \left(\sum_k D_{jk}^\dagger D_{ki} \right) D_{il}^\dagger = \sum_{i=1}^A \sum_{j=1}^A D_{l'j} \delta_{ij} D_{il}^\dagger \\
 &= \sum_{i=1}^A D_{l'i} D_{il}^\dagger = \rho_{l'l}
 \end{aligned}$$

3. dal punto 2) discende ovviamente che gli autovalori dell'operatore ρ sono soltanto 0 e 1.

Di fatto ρ è un operatore di proiezione che agisce nello spazio di Hilbert di tutte le funzioni d'onda di particella singola proiettando nel sottospazio definito dagli stati di buco (cioè degli stati che costituiscono il determinante di Slater corrispondente ad $|HF\rangle$). Infatti, indicando con $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ la base degli stati in cui ρ è diagonale, ed essendo $|i\rangle$ uno stato qualunque, si ha

$$\begin{aligned}
 \rho|i\rangle &= \sum_{\alpha,\beta} |\alpha\rangle \langle \alpha|\rho|\beta\rangle \langle \beta|i\rangle = \sum_{\alpha,\beta} |\alpha\rangle \rho_{\alpha\beta} \langle \beta|i\rangle \\
 &= \sum_{\alpha=1}^A |\alpha\rangle \langle \alpha|i\rangle
 \end{aligned}$$

Se poi $|i\rangle$ è uno stato di buco, allora

$$\rho|i\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \delta_{\alpha,i} \theta(A-i) = |i\rangle \theta(A-i), \quad (1.40)$$

ossia

$$\rho|i\rangle = \begin{cases} |i\rangle & \text{se } |i\rangle \text{ è stato di buco} \\ 0 & \text{se } |i\rangle \text{ è stato di particella} \end{cases} . \quad (1.41)$$

Infatti se i fa parte dello stesso insieme di stati di tipo $\{\alpha\}$ in cui ρ è definita diagonale, allora $\langle \beta|i\rangle = \delta_{\beta,i}$.

Analogamente definiamo un operatore di proiezione σ

$$\sigma = 1 - \rho$$

che proietta nel sottospazio degli "stati di particella" φ_m (stati non occupati in $|\phi\rangle$).

1.4 Metodo di Hartree–Fock

Il metodo (o approssimazione) di Hartree–Fock applica il principio variazionale illustrato nel primo paragrafo al sottospazio di Hilbert costituito dai determinanti di funzioni d’onda di particella singola, con lo scopo di determinare, in tale sottospazio, la “miglior” descrizione possibile del sistema.

Si considera pertanto l’insieme dei determinanti di Slater $\{\phi\}$ formati da A funzioni d’onda χ_i di particella singola (scelte in un sistema ONC, per altro arbitrario). Successivamente, in accordo con la (1.2), si minimizza l’energia del sistema nell’ambito di questo insieme.

Questa procedura è equivalente, per quanto detto sopra, a minimizzare l’energia rispetto all’insieme delle funzioni d’onda globali del sistema $\{\phi\}$ le cui matrici densità godono delle due proprietà:

$$\rho^2 = \rho \quad Tr\rho = A$$

1.4.1 Hartree–Fock con il metodo della matrice densità

Scriviamo l’Hamiltoniana in seconda quantizzazione per un sistema di fermioni:

$$\hat{H} = \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2} + \frac{1}{4} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} \quad (1.42)$$

dove

$$\bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} = v_{l_1 l_2, l_3 l_4} - v_{l_1 l_2, l_4 l_3} = \langle l_1 l_2 | v | l_3 l_4 \rangle - \langle l_1 l_2 | v | l_4 l_3 \rangle \quad (1.43)$$

è l’elemento di matrice antisimmetrizzato del potenziale d’interazione a due corpi fra i fermioni considerati e

$$t_{l_1 l_2} = \langle l_1 | T | l_2 \rangle \quad (1.44)$$

l’elemento di matrice dell’operatore energia cinetica (non necessariamente diagonale nella base considerata).

Alternativamente si poteva scrivere

$$\hat{H} = \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2} + \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} \quad (1.45)$$

dove $v_{l_1 l_2, l_3 l_4}$ rappresenta soltanto l’elemento di matrice “diretto” (non antisimmetrizzato) dell’interazione, dato che l’antisimmetrizzazione risulta già dalle regole di anticommutazione degli operatori fermionici \hat{c} e \hat{c}^\dagger .

Scriviamo ora, in termini di ρ , il valor medio nel determinante di Hartree-Fock dell'energia cinetica

$$\begin{aligned} \langle \phi | \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2} | \phi \rangle &= \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2} | \phi \rangle \\ \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \rho_{l_2 l_1} &= \sum_{l_1} (t\rho)_{l_1 l_1} = Tr(t\rho) \end{aligned} \quad (1.46)$$

e dell'energia potenziale

$$\frac{1}{2} \langle \phi | \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle \quad (1.47)$$

Per scrivere quest'ultimo in termini dalla matrice densità è necessario applicare il teorema di Wick al valor medio dei quattro operatori fermionici.

Ricordiamo il contenuto del **teorema di Wick**:

“Il prodotto *temporalmente ordinato* di operatori (per es. di creazione e di distruzione) $T\{ABCD\dots\}$ è uguale alla somma di prodotti *ordinati normalmente* degli stessi operatori, con un numero crescente di contrazioni tra coppie di operatori, fino ad esaurimento degli stessi”.

Esplicitamente:

$$\begin{aligned} T\{ABCD\dots\} &= N\{ABCD\dots\} + N\{A^\bullet B^\bullet CD\dots\} + N\{A^\bullet BC^\bullet D\dots\} + \dots \\ &\dots + N\{A^\bullet B^\bullet C^{\bullet\bullet} D^{\bullet\bullet} \dots\} + \dots + N\{A^\bullet BCD^{\bullet\bullet} \dots X^\bullet Y^{\bullet\bullet}\} + \\ &+ N\{A^\bullet B^\bullet C^{\bullet\bullet} D^{\bullet\bullet\bullet} \dots X^{\bullet\bullet} Y^{\bullet\bullet\bullet}\} + \end{aligned} \quad (1.48)$$

dove il *prodotto normale* N (o prodotto ordinato normalmente) è definito ordinando gli operatori in modo tale che tutti gli operatori di creazione siano alla sinistra degli operatori di distruzione (tenendo conto di un segno $-$ per ogni scambio di operatori fermionici necessario a portare gli operatori dati nell'ordine suddetto); il “vuoto” rispetto a cui è definito il prodotto normale, nonchè gli operatori di distruzione, nel nostro caso sarà assunto coincidere con lo stato $|\phi\rangle$. Inoltre nella (1.48) la *contrazione* di due operatori è definita come:

$$A^\bullet B^\bullet = T\{AB\} - N\{AB\} \quad (1.49)$$

ovvero anche

$$A^\bullet B^\bullet = \langle \phi | T\{AB\} | \phi \rangle \quad (1.50)$$

Infatti si può dimostrare, per calcolo diretto, che la contrazione è un numero e pertanto coincide con il suo valor medio, per esempio nello stato $|\phi\rangle$; d'altra

parte prendendo il valor medio della (1.49) su $|\phi\rangle$ segue la (1.50), essendo il valor medio di un prodotto normale identicamente nullo, per sua stessa definizione.

Dato che sviluppiamo il formalismo in descrizione di Schrödinger, ci interessa qui il caso di operatori indipendenti dal tempo. Pertanto il teorema di Wick si applica assumendo che il prodotto ordinato temporalmente coincida con il prodotto degli operatori nell'ordine dato.

Applichiamo pertanto la (1.48) al prodotto di 4 operatori contenuto nella (1.47), ricordando che, dalla definizione di prodotto normale, sopravvivono solo i termini completamente contratti, ossia:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle &= \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle \\ &\quad - \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle, \end{aligned} \quad (1.51)$$

dove l'ultimo termine è identicamente nullo, essendo, ovviamente:

$$\hat{c}_i \hat{c}_j \equiv \langle \phi | \hat{c}_i \hat{c}_j | \phi \rangle = 0 \quad (1.52)$$

$$\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger = 0. \quad (1.53)$$

Invece la contrazione di un \hat{c} con \hat{c}^\dagger risulta:

$$\hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \equiv \langle \phi | \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i | \phi \rangle = \rho_{ij} \quad (1.54)$$

e cioè un elemento della matrice di densità di particella singola, mentre

$$\hat{c}_i \hat{c}_j^\dagger = \{ \hat{c}_i, \hat{c}_j^\dagger \} - \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i = \delta_{ij} - \rho_{ij}. \quad (1.55)$$

Pertanto avremo

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle &= \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle \langle \phi | \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} | \phi \rangle - \langle \phi | \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_4} | \phi \rangle \langle \phi | \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle \\ &= \rho_{l_3 l_1} \rho_{l_4 l_2} - \rho_{l_4 l_1} \rho_{l_3 l_2} \end{aligned} \quad (1.56)$$

e quindi

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \phi | \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \{ \rho_{l_3 l_1} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_4 l_2} - \rho_{l_4 l_1} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_3 l_2} \} \end{aligned}$$

scambiando il nome degli indici (sommati) $l_3 \leftrightarrow l_4$ nel secondo termine, si ottiene

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \langle \phi | \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \hat{c}_{l_1}^\dagger \hat{c}_{l_2}^\dagger \hat{c}_{l_4} \hat{c}_{l_3} | \phi \rangle &= \\
&= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \{ \rho_{l_3 l_1} v_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_4 l_2} - \rho_{l_3 l_1} v_{l_1 l_2, l_4 l_3} \rho_{l_4 l_2} \} = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \rho_{l_3 l_1} \bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_4 l_2} = \frac{1}{2} \text{TrTr}(\rho \bar{v} \rho) \tag{1.57}
\end{aligned}$$

Pertanto

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \equiv E^{HF}[\rho] = \text{Tr}(t\rho) + \frac{1}{2} \text{TrTr}(\rho \bar{v} \rho). \tag{1.58}$$

Questa espressione contiene la matrice densità di particella singola espressa in una base qualunque e quindi *non dipende dalla base* scelta. Possiamo allora utilizzarla per esprimere formalmente l'energia (di HF) nella base stessa di HF (ossia l'insieme delle $\{\varphi_k\}$, peraltro ancora incognite) rispetto alla quale ρ è diagonale con autovalori 0 o 1; otterremo così:

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(t\rho) &= \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \rho_{l_2 l_1} = \sum_{l_1=1}^A \sum_{l_2=1}^A t_{l_1 l_2} \delta_{l_1 l_2} = \sum_{l=1}^A t_{ll} \\
\frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \rho_{l_3 l_1} \bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_4 l_2} &= \frac{1}{2} \sum_{l_1, l_2=1}^A \sum_{l_3, l_4=1}^A \delta_{l_3 l_1} \bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \delta_{l_4 l_2} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^A \bar{v}_{ij, ij} \tag{1.59}
\end{aligned}$$

Quindi nello schema di HF l'energia sarà espressa dalla formula:

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^A t_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^A \bar{v}_{ij, ij} \equiv \sum_{i=1}^A \left[t_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^A \bar{v}_{ij, ij} \right]. \tag{1.60}$$

Si noti che il termine $i = j$ non contribuisce poichè $\bar{v}_{ii, ii} = 0$.

1.5 Variazione dell'energia

Per determinare la base di HF dobbiamo minimizzare l'energia (1.58) o rispetto all'insieme dei determinanti di Slater $\{\phi\}$ oppure, avendo univocamente associato una matrice densità ad ogni determinante di Slater (tale che $\rho^2 = \rho$ e $Tr\rho = A$), rispetto alle matrici densità di particella singola ρ che godono delle stesse proprietà.

Ovviamente la variazione della matrice densità di particella singola,

$$\rho' = \rho + \delta\rho \quad (1.61)$$

deve esser tale che ρ' goda ancora della proprietà:

$$(\rho + \delta\rho)^2 = \rho + \delta\rho \quad (1.62)$$

ossia

$$\rho^2 + \rho\delta\rho + \delta\rho\rho = \rho + \delta\rho \quad (1.63)$$

che, essendo $\rho^2 = \rho$, implica:

$$\delta\rho = \rho(\delta\rho) + (\delta\rho)\rho \quad (1.64)$$

Notiamo inoltre che la densità “variata” deve soddisfare anche la condizione

$$Tr(\rho') \equiv Tr(\rho + \delta\rho) = Tr(\rho) + Tr(\delta\rho) = A \quad (1.65)$$

che implica

$$Tr(\delta\rho) = 0 \quad (1.66)$$

per la variazione di ρ .

Le (1.64) e (1.66) sono le condizioni cui deve soddisfare qualsiasi variazione $\delta\rho$ affinché alla nuova matrice densità di particella singola sia ancora associato un determinante di Slater.

Dalla (1.64), moltiplicando da sinistra per ρ , otteniamo

$$\rho(\delta\rho)\rho = 0. \quad (1.67)$$

Inoltre ricordando che $\rho = 1 - \sigma$, dalla (1.64) segue ancora:

$$\delta\rho = (1 - \sigma)\delta\rho + \delta\rho(1 - \sigma) = \delta\rho - \sigma(\delta\rho) + \delta\rho - (\delta\rho)\sigma \quad (1.68)$$

ossia

$$\delta\rho = \sigma(\delta\rho) + (\delta\rho)\sigma$$

e poichè $\sigma^2 = \sigma$

$$\sigma\delta\rho = \sigma^2\delta\rho + \sigma(\delta\rho)\sigma$$

si ottiene, analogamente alla (1.67),

$$\sigma(\delta\rho)\sigma = 0. \quad (1.69)$$

Considerando un generico elemento di matrice della (1.67) nella base di HF, dove ρ è diagonale, si ottiene:

$$\begin{aligned} [\rho(\delta\rho)\rho]_{kk'} &= \sum_{\alpha,\beta} \rho_{k\alpha}(\delta\rho)_{\alpha\beta}\rho_{\beta k'} \\ &= \theta(A-k)\theta(A-k')(\delta\rho)_{kk'} \equiv (\delta\rho)_{hh'} = 0, \end{aligned} \quad (1.70)$$

avendo indicato con h, h' stati occupati in $|\phi\rangle$ (ossia $h, h' \leq A$), anche detti *stati di buco*. Analogamente, dalla (1.69), otteniamo:

$$\begin{aligned} [\sigma(\delta\rho)\sigma]_{kk'} &= \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{k\alpha}(\delta\rho)_{\alpha\beta}\sigma_{\beta k'} \\ &= \theta(k-A)\theta(k'-A)(\delta\rho)_{kk'} \equiv (\delta\rho)_{pp'} = 0, \end{aligned} \quad (1.71)$$

dove p, p' ($p, p' > A$) rappresentano *stati di particella*, non occupati in $|\phi\rangle$. Pertanto gli elementi di matrice buco-buco e particella-particella di $\delta\rho$ devono annullarsi identicamente affinché la variazione della funzione d'onda di prova sia effettuata nell'ambito dei determinanti di Slater.

Quindi gli unici elementi di matrice non nulli della variazione della matrice densità di particella singola sono del tipo p-h ovvero h-p:

$$\delta\rho_{mi} \neq 0 \quad \delta\rho_{im} \neq 0 \quad (i \leq A, m > A). \quad (1.72)$$

Avremo allora per la variazione dell'energia

$$\begin{aligned} \delta E^{HF} &\equiv E^{HF}[\rho + \delta\rho] - E^{HF}[\rho] \\ &= \frac{\partial E^{HF}}{\partial \rho} \delta\rho = \sum_{k,k'} \left(\frac{\partial E^{HF}}{\partial \rho_{kk'}} \right) (\delta\rho)_{k'k} \\ &\equiv \sum_{k,k'} h_{kk'} \delta\rho_{k'k} = 0 \end{aligned} \quad (1.73)$$

dove k e k' sono in generale indici indifferenti. Tuttavia, tenendo conto delle (1.70), (1.71) e (1.72) che valgono appunto nella base di HF, ossia quella

che per definizione fornisce un minimo dell'energia, ne segue che la (1.73) si riduce in realtà a:

$$\delta E^{HF} = \sum_{m>A, i \leq A} \{h_{mi} \delta \rho_{im} + h_{im} \delta \rho_{mi}\} = 0. \quad (1.74)$$

La matrice hermitiana h_{mi} é definita come segue [vedi (1.73)]:

$$h_{kk'} = \frac{\partial E^{HF}[\rho]}{\partial \rho_{k'k}} \quad (1.75)$$

che diventa, utilizzando la (1.58),

$$\begin{aligned} h_{kk'} &= \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \frac{\partial \rho_{l_2 l_1}}{\partial \rho_{k'k}} + \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} \left[\bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_4 l_2} \frac{\partial \rho_{l_3 l_1}}{\partial \rho_{k'k}} + \rho_{l_3 l_1} \bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \frac{\partial \rho_{l_4 l_2}}{\partial \rho_{k'k}} \right] \\ &= \sum_{l_1 l_2} t_{l_1 l_2} \delta_{k', l_2} \delta_{k, l_1} + \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} [\bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \rho_{l_4 l_2} \delta_{k', l_3} \delta_{k, l_1} + \rho_{l_3 l_1} \bar{v}_{l_1 l_2, l_3 l_4} \delta_{k', l_4} \delta_{k, l_2}] \\ &= t_{kk'} + \frac{1}{2} \left[\sum_{l_2 l_4} \bar{v}_{k l_2, k' l_4} \rho_{l_4 l_2} + \sum_{l_1 l_3} \rho_{l_3 l_1} \bar{v}_{l_1 k, l_3 k'} \right] \\ &= t_{kk'} + \frac{1}{2} \sum_{l'} [\bar{v}_{kl, k' l'} \rho_{l' l} + \bar{v}_{lk, l' k'} \rho_{l' l}] \end{aligned}$$

Inoltre, poichè $\bar{v}_{kl, k' l'} = \bar{v}_{lk, l' k'}$,

$$h_{kk'} = t_{kk'} + \sum_{l'} \bar{v}_{kl, k' l'} \rho_{l' l}, \quad (1.76)$$

che formalmente possiamo scrivere come:

$$h = t + \Sigma \quad (1.77)$$

dove Σ è usualmente detto “campo autoconsistente” o *self-energia* ed è definito dai suoi elementi di matrice:

$$\Sigma_{kk'} = \sum_{l'} \bar{v}_{kl, k' l'} \rho_{l' l} \equiv \sum_{l'} (v_{kl, k' l'} - v_{kl, l' k'}) \rho_{l' l} \quad (1.78)$$

Osserviamo ancora una volta che la matrice densità qui utilizzata per esprimere la variazione dell'energia E è espressa attraverso i generici operatori $\hat{c}_i, \hat{c}_i^\dagger$ (relativi alla base “nota”) e non tramite quelli relativi alla base di HF, che invece ci proponiamo di trovare.

Tuttavia se la ρ è espressa nella base associata al determinante di Slater che minimizza l'energia, allora dev'essere, come abbiamo già detto,

$$\delta E^{HF} = \sum_{m>A, i \leq A} \{h_{mi}\delta\rho_{im} + h_{im}\delta\rho_{mi}\} = 0$$

e, poichè h e $\delta\rho$ sono hermitiani,

$$\delta E^{HF} = \sum_{m>A, i \leq A} \{h_{mi}\delta\rho_{im} + h_{mi}^* \delta\rho_{im}^*\} = 2\text{Re} \sum_{im} h_{mi}\delta\rho_{im} = 0. \quad (1.79)$$

Tale uguaglianza deve valere *per arbitrari valori degli elementi di matrice particella–buco di $\delta\rho$* (che abbiamo visto essere gli unici non nulli). Pertanto nella base di HF (in cui ρ è diagonale, cioè $\rho_{ll'} = \theta(A-l)\delta_{ll'}$) devono annullarsi identicamente gli elementi di matrice particella–buco di h , ossia (è essenziale tener conto del fatto che i $\delta\rho_{im}$ sono arbitrari e indipendenti)

$$h_{mi} \equiv t_{mi} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{mj,ij} = 0. \quad (1.80)$$

Possiamo interpretare la (1.80) dicendo che, nella base in cui ρ è diagonale, l'Hamiltoniana di particella singola h non può mescolare stati di particella con stati di buco. Ciò equivale ad affermare che h e ρ commutano:

$$[h, \rho] = [t + \Sigma(\rho), \rho] = 0. \quad (1.81)$$

Infatti calcolando un generico elemento di matrice del commutatore (1.81), sempre assumendo che ρ sia diagonale, si ha:

$$\begin{aligned} [h, \rho]_{kk'} &= \sum_l (h_{kl}\rho_{lk'} - \rho_{kl}h_{lk'}) \\ &= h_{kk'}\theta(A-k') - h_{kk'}\theta(A-k) \\ &= h_{kk'} [\theta(A-k') - \theta(A-k)]. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Quest'ultima espressione può essere diversa da zero solo se $k' < A$ e $k > A$ o viceversa, ma in tal caso l'elemento di matrice di h si annulla identicamente il che prova la (1.81).

La (1.81) costituisce un'equazione non lineare in ρ , generalmente non facile da risolvere. *Essa implica altresì che h e ρ possono essere diagonalizzate simultaneamente.*

Come si è già accennato in precedenza, la base in cui ρ è diagonale non è determinata univocamente, ma solo a meno di trasformazioni unitarie che lascino invariata la distinzione fra stati di particella e stati di buco (cioè non mescolino i primi con i secondi). Possiamo pertanto sfruttare questa arbitrarietà *per definire la base di HF* come quell'insieme di stati di particella singola rispetto ai quali tanto h che ρ sono diagonali, riducendo così il problema variazionale ad un problema agli autovalori:

$$h_{kk'} = t_{kk'} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{kj,k'j} = \epsilon_{k'} \delta_{kk'} \quad (1.83)$$

In altre parole se partiamo da un insieme arbitrario di funzioni d'onda di particella singola $\{\chi_l\}$, la base di HF sarà definita da quella trasformazione unitaria che, applicata alle χ_l , produce degli stati rispetto ai quali tanto h che ρ sono diagonali. Trovare tale trasformazione (e quindi gli elementi di matrice) equivale a trovare la base di HF.

Supponiamo quindi che, nella base χ_l , h abbia elementi di matrice

$$h_{ll'} = t_{ll'} + \sum_{pp'} \bar{v}_{lp,l'p'} \rho_{p'p} \quad (1.84)$$

e cerchiamo quella trasformazione D che operi il passaggio ad una base [si veda la (1.23)]

$$\varphi_k = \sum_l D_{kl}^\dagger \chi_l = \sum_l D_{lk}^* \chi_l \quad (1.85)$$

rispetto alla quale

$$\begin{cases} \rho_{kk'} &= \delta_{kk'} \theta(A - k) \\ h_{kk'} &= \epsilon_k \delta_{kk'} \end{cases}$$

Gli elementi di matrice trasformati di h sono

$$\begin{aligned} h_{kk'} &\equiv \langle \varphi_k | h | \varphi_{k'} \rangle = \sum_{l,l'} \langle \chi_l | D_{lk} h D_{k'l'}^\dagger | \chi_{l'} \rangle \\ &= \sum_{ll'} D_{lk} h_{ll'} D_{k'l'}^\dagger = \sum_{ll'} D_{lk} h_{ll'} D_{l'k'}^* \end{aligned} \quad (1.86)$$

mentre abbiamo visto a suo tempo che la matrice densità di particella singola è esprimibile come [vedi (1.37)]:

$$\rho_{pp'} = \sum_{j=1}^A D_{p'j} D_{jp}^\dagger \equiv \sum_{j=1}^A D_{p'j} D_{pj}^* \quad (1.87)$$

Perciò applicando alla (1.84) D da sinistra e D^\dagger da destra otteniamo:

$$\begin{aligned} \sum_{l'} D_{lk} h_{ll'} D_{l'k'}^* &= \sum_{l'} D_{lk} t_{ll'} D_{l'k'}^* \\ &+ \sum_{pp'} \sum_{l'} \sum_{j=1}^A D_{lk} \bar{v}_{lp, l'p'} D_{p'j} D_{pj}^* D_{l'k'}^* = \epsilon_{k'} \delta_{k, k'} . \end{aligned} \quad (1.88)$$

Moltiplichiamo ora ambo i membri per D_{nk}^* e sommiamo su k . Otteniamo:

$$\begin{aligned} \sum_{l'} \sum_k \left(D_{lk} D_{kn}^\dagger \right) t_{ll'} D_{l'k'}^* \\ + \sum_{pp'} \sum_{l'} \sum_{j=1}^A \left(\sum_k D_{lk} D_{kn}^\dagger \right) \bar{v}_{lp, l'p'} D_{p'j} D_{pj}^* D_{l'k'}^* = \sum_k \epsilon_{k'} \delta_{k, k'} D_{nk}^* \end{aligned}$$

ovvero

$$\sum_{l'} \delta_{nl} t_{ll'} D_{l'k'}^* + \sum_{pp'} \sum_{l'} \sum_{j=1}^A \delta_{nl} \bar{v}_{lp, l'p'} D_{p'j} D_{pj}^* D_{l'k'}^* = \epsilon_{k'} D_{nk'}^*$$

e cioè

$$\sum_{l'} t_{n, l'} D_{l'k'}^* + \sum_{j=1}^A \sum_{l'} \sum_{pp'} \bar{v}_{np, l'p'} D_{p'j} D_{pj}^* D_{l'k'}^* = \epsilon_{k'} D_{nk'}^* .$$

Pertanto

$$\sum_{l'} \left\{ t_{n, l'} + \sum_{j=1}^A \sum_{pp'} \bar{v}_{np, l'p'} D_{p'j} D_{pj}^* \right\} D_{l'k'}^* = \epsilon_{k'} D_{nk'}^*$$

e cambiando $n \rightarrow l$, $k' \rightarrow k$ si ottiene infine:

$$\sum_{l'} \left\{ t_{ll'} + \sum_{j=1}^A \sum_{pp'} \bar{v}_{lp, l'p'} D_{p'j} D_{pj}^* \right\} D_{l'k}^* = \epsilon_k D_{lk}^* \quad (1.89)$$

che sono le equazioni di Hartree–Fock (una per ogni valore di l e di k). Sotto questa forma esse si presentano come un problema agli autovalori hermitiano.

Si vede subito che si tratta di un problema non lineare dal fatto che le incognite D_{lk} (o D_{lk}^* , elementi della matrice della trasformazione che ci conduce alla base di HF) compaiono non linearmente nel termine potenziale dell'energia.

Si tratta inoltre di un sistema di equazioni accoppiate dato che, a fissato k , ogni equazione contiene tutti i possibili valori di l . Una volta risolte le eq. (1.89) le funzioni d'onda di particella singola che minimizzano l'energia del sistema e rendono diagonale l'Hamiltoniana di particella singola saranno date da

$$\varphi_k = \sum_l D_{lk}^* \chi_l$$

Abbiamo così derivato un'Hamiltoniana di particella singola che, in seconda quantizzazione, si scrive

$$\begin{aligned} \hat{H}^{HF} &= \sum_{kk'} h_{kk'} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} = \sum_{kk'} (t + \Sigma)_{kk'} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \\ &= \sum_{kk'} \left(t_{kk'} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{kj,k'j} \right) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} = \sum_k \epsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \\ &= \sum_k \left(t_{kk} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{kj,kj} \right) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \end{aligned} \quad (1.90)$$

Il determinante di Slater costruito occupando gli A livelli più bassi definiti dagli autovalori e dalle autofunzioni della (1.90) corrisponde ad una energia E che è stazionaria rispetto a piccole variazioni della funzione d'onda.

Essa sarà data (cfr 1.60) da

$$E_0^{HF} = \langle HF | \hat{H} | HF \rangle = \sum_{i=1}^A \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^A \bar{v}_{ij,ij} \quad (1.91)$$

e quindi non coincide con la somma delle ϵ_i . Infatti

$$\epsilon_i = t_{ii} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{ij,ij}$$

e per calcolare l'energia del sistema occorre contare una sola volta l'interazione $\bar{v}_{ij,ij}$ tra una coppia di particelle, donde la necessità del secondo termine nella (1.91).

1.6 Equazioni di HF nello spazio delle coordinate

Riprendiamo l'equazione (1.83) nella base di HF, in cui tanto h che ρ sono diagonali:

$$t_{kk'} + \sum_{i=1}^A \bar{v}_{ki,k'i} = \epsilon_{k'} \delta_{k,k'} \quad (1.92)$$

ossia, esplicitando gli elementi di matrice,

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}' \varphi_k^*(\vec{r}') \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \varphi_{k'}(\vec{r}') + \\ & + \sum_{i=1}^A \int d\vec{r}'' d\vec{r}' \varphi_k^*(\vec{r}'') \varphi_i^*(\vec{r}') v(\vec{r}'', \vec{r}') \left\{ \varphi_{k'}(\vec{r}'') \varphi_i(\vec{r}') - \varphi_i(\vec{r}'') \varphi_{k'}(\vec{r}') \right\} \\ & = \epsilon_{k'} \int d\vec{r}' \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_{k'}(\vec{r}') \end{aligned} \quad (1.93)$$

dove le $\{\varphi_K\}$ sono un insieme ONC che costituiscono la base di Hartree-Fock.

Moltiplichiamo ora ambo i membri della (1.93) per $\varphi_k(\vec{r})$ e sommiamo su k utilizzando la proprietà di chiusura,

$$\sum_k \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}) = \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \quad .$$

Si ottiene così

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_{k'}(\vec{r}) + \sum_{i=1}^A \int d\vec{r}' \varphi_i^*(\vec{r}') v(\vec{r}, \vec{r}') \left\{ \varphi_{k'}(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}) - \varphi_i(\vec{r}') \varphi_{k'}(\vec{r}) \right\} = \epsilon_{k'} \varphi_{k'}(\vec{r}) \quad (1.94)$$

ovvero, cambiando k' in k ,

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_k(\vec{r}) + \left[\int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{i=1}^A |\varphi_i(\vec{r}')|^2 \right] \varphi_k(\vec{r}) \\ & - \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{i=1}^A \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.95)$$

che sono le equazioni di Hartree-Fock nello spazio delle coordinate.

1.6.1 Parentesi sulla matrice densità di particella singola nello spazio delle configurazioni

Nelle equazioni di Hartree–Fock (1.95) possiamo far comparire la matrice densità di particella singola nello spazio delle configurazioni. Infatti partendo dalla solita definizione

$$\rho_W = \langle \phi | \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l | \phi \rangle \quad (1.96)$$

e introducendo gli operatori di campo,

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\vec{r})^\dagger &= \sum_{l'} \chi_{l'}^*(\vec{r}) \hat{c}_{l'}^\dagger \\ \hat{\psi}(\vec{r}) &= \sum_{l'} \chi_{l'}(\vec{r}) \hat{c}_{l'}, \end{aligned}$$

in termini dei quali

$$\hat{c}_l^\dagger = \int d\vec{r} \chi_l(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \quad (1.97)$$

$$\hat{c}_l = \int d\vec{r} \chi_l^*(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}), \quad (1.98)$$

otteniamo, sostituendo le (1.97) e (1.98) nella (1.96):

$$\rho_W = \int d\vec{r} d\vec{r}' \chi_{l'}(\vec{r}') \chi_l^*(\vec{r}) \langle \phi | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | \phi \rangle \quad (1.99)$$

per cui scriveremo

$$\rho_W = \int d\vec{r} d\vec{r}' \chi_{l'}(\vec{r}') \chi_l^*(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.100)$$

dove si è definita la *matrice densità di particella singola nello spazio delle configurazioni* come:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, \vec{r}') &\equiv \langle \phi | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | \phi \rangle \\ &= \sum_{kk'} \chi_{k'}^*(\vec{r}') \chi_k(\vec{r}) \langle \phi | \hat{c}_{k'}^\dagger \hat{c}_k | \phi \rangle \\ &= \sum_{kk'} \chi_{k'}^*(\vec{r}') \chi_k(\vec{r}) \rho_{kk'}. \end{aligned} \quad (1.101)$$

Si noti ora che, nella base di HF delle $\{\varphi_k\}$, $\rho_{kk'}$ è diagonale. Pertanto la matrice densità di particella singola nello spazio delle configurazioni e nella base di HF diventa

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{k=1}^A \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}) \quad (1.102)$$

che, per $\vec{r} = \vec{r}'$, fornisce

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^A |\varphi_k(\vec{r})|^2 \quad (1.103)$$

coincidente con la densità del sistema.

Possiamo ora riscrivere le equazioni di HF (1.95) nello spazio delle configurazioni utilizzando la precedente definizione di densità di particella singola:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_k(\vec{r}) + \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}) - \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}, \vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') = \epsilon_k\varphi_k(\vec{r}) \quad (1.104)$$

In questo sistema di A equazioni (una per ogni k) il termine

$$U_H(\vec{r}) \equiv \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}') = \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{j=1}^A |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \quad (1.105)$$

risulta essere un potenziale locale (il potenziale di Hartree), dipendente dalla densità locale $\rho(\vec{r})$, mentre

$$U_F(\vec{r}, \vec{r}') = v(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}, \vec{r}') = v(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{j=1}^A \varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r}) \quad (1.106)$$

è un potenziale non locale (o di scambio) che deve la sua origine all'antisimmetrizzazione della funzione d'onda globale del sistema. La sua azione su una funzione d'onda $\varphi_k(\vec{r})$ si esplica integrando su tutto lo spazio:

$$\int d\vec{r}' U_F(\vec{r}, \vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') .$$

Scriveremo pertanto le equazioni di Hartree–Fock nella forma compatta:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_k(\vec{r}) + U_H(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}) - \int d\vec{r}' U_F(\vec{r}, \vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') = \epsilon_k\varphi_k(\vec{r}) . \quad (1.107)$$

Esse forniscono, per un sistema di A fermioni, la “miglior” descrizione possibile in termini di fermioni *indipendenti*. Come appare esplicitamente dalla loro struttura, le equazioni di Hartree–Fock costituiscono un sistema di equazioni integro–differenziali, non lineari.

1.6.2 Equazioni di HF per un sistema omogeneo infinito

In un sistema infinito l'omogeneità dello spazio impone che le funzioni d'onda di particella singola possano solo essere onde piane, come nel caso di un sistema non interagente. Si può infatti dimostrare che in questo caso le onde piane sono, effettivamente, le soluzioni delle equazioni di HF.

Poniamo

$$\varphi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

dove V è un volume di normalizzazione e sostituiamo nelle (1.95):

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \varphi_k(\vec{r}) + \frac{A}{V} \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_k(\vec{r}) \\ - \frac{\eta}{V^{3/2}} \sum_{k' \leq k_F} \int d\vec{r}' v(\vec{r}, \vec{r}') e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} = \epsilon_k \varphi_k(\vec{r}). \end{aligned} \quad (1.108)$$

In essa si è trasformata la $\sum_{i=1}^A$ in $\eta \sum_{k' \leq k_F}$ dove, nel caso di nucleoni con spin s ed isospin t , $\eta = (2s+1)(2t+1)$ e k_F è l'impulso di Fermi, che corrisponde al massimo numero d'onda occupato nello stato fondamentale.

La (1.108) si può facilmente riscrivere nella forma (generalmente il potenziale d'interazione v può dipendere da \vec{r}, \vec{r}' solo attraverso la loro differenza, $\vec{r} - \vec{r}'$; qui inoltre assumiamo che esso non dipenda dallo spin e dall'isospin dei nucleoni):

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \varphi_k(\vec{r}) + \frac{A}{V} \int d\vec{r}' v(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_k(\vec{r}) \\ - \frac{\eta}{V} \sum_{k' \leq k_F} \int d\vec{r}' v(\vec{r} - \vec{r}') e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}'-\vec{r})} \varphi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.109)$$

dove è evidente che le $\varphi_k(\vec{r})$ sono soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock, appartenenti agli autovalori:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_H - U_F(\vec{k}) \quad (1.110)$$

avendo posto

$$U_H = \frac{A}{V} \int d\vec{r}' v(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \rho_0 \int d\vec{x} v(\vec{x})$$

$$\begin{aligned}
U_F(\vec{k}) &= \frac{\eta}{V} \sum_{k' \leq k_F} \int d\vec{r}' v(\vec{r}' - \vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r}' - \vec{r})} \\
&= \rho_0 \int d\vec{x} v(\vec{x}) \frac{3}{k_F x} j_1(k_F x) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}
\end{aligned}$$

dove $\rho_0 \equiv A/V = 2k_F^3/3\pi^2$ è la densità del sistema e j_1 la funzione sferica di Bessel di ordine uno.

Infatti, conoscendo le soluzioni esplicite per le funzioni d'onda di HF di un sistema omogeneo infinito, si può facilmente ottenere la corrispondente matrice densità di particella singola nello spazio delle configurazioni. Per materia nucleare infinita è $\eta = 4$, per cui

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{k=1}^A \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}) \\
&= \frac{4}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \theta(k_F - k) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\
&= \frac{1}{2\pi^3} \int d\vec{k} \theta(k_F - k) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} = \frac{2}{x\pi^2} \int_0^{k_F} dk k \sin kx \\
&= \frac{2}{x^3 \pi^2} \left(-t \cos t \Big|_0^{k_F x} + \int_0^{k_F x} \cos t dt \right) \\
&= \frac{2k_F^3}{3\pi^2} \frac{3}{k_F x} \left(\frac{\sin k_F x}{(k_F x)^2} - \frac{\cos k_F x}{k_F x} \right) \\
&= \rho_0 \frac{3}{k_F x} j_1(k_F x). \tag{1.111}
\end{aligned}$$

Capitolo 2

Metodo TDHF

Il metodo di Hartree–Fock dipendente dal tempo (TDHF) genera, come si vedrà nel seguito, funzioni d’onda che descrivono un sistema (ad esempio un nucleo) la cui distribuzione di densità oscilla nel tempo (ovvero vibra). Quindi la teoria TDHF rappresenta la corretta formulazione dei modelli fenomenologici vibrazionali comunemente usati per i nuclei atomici.

Da questo punto di vista il TDHF può anche essere considerato il miglior metodo (da un punto di vista euristico) per poter dedurre le equazioni RPA.

Esso venne proposto da Dirac nel 1930 per gli atomi e successivamente ripreso da Forrel (1957) per i nuclei. La presentazione che se ne fa qui è basata sul teorema di Thouless.

Teorema di Thouless

Il teorema di Thouless afferma che se $|G\rangle$ è un generico determinante di Slater (funzione d’onda fattorizzata in prodotto di stati di particella singola), per es. $|HF\rangle$, un qualunque altro determinante di Slater $|G'\rangle$, *non* ortogonale a $|G\rangle$, può essere espresso nella forma

$$|G'\rangle = \mathcal{N} \exp \left[\sum_{m=N+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N (c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i) \right] |G\rangle \quad (2.1)$$

dove \mathcal{N} è una costante di normalizzazione (che d’ora in avanti tralascieremo) m è uno stato di particella ed i uno stato di buco relativamente al determinante di partenza $|G\rangle$.

Nella (2.1) $|G\rangle$ è un determinante di Slater di N particelle in seconda

quantizzazione:

$$|G\rangle = \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_2}^\dagger \dots \hat{a}_{k_N}^\dagger |0\rangle$$

in cui gli N stati più bassi (in energia) sono occupati, cosicchè $\hat{a}_{k_N}^\dagger |0\rangle$ è lo stato di particella singola di energia più elevata nella distribuzione di Fermi. Lo stato (2.1) prende il nome di *funzione d'onda variazionale di Thouless*.

Osserviamo anzitutto che è

$$\left[\sum_{m=N+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N (c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i) \right]^r = 0 \quad (r > N) \quad (2.2)$$

Infatti gli \hat{a}_i considerati sono soltanto in numero di N e una potenza con $r > N$ deve contenere almeno un \hat{a}_i^2 che, per le regole di anticommutazione, è identicamente nullo e annulla $|G\rangle$, se applicato ad esso.

La (2.2) implica che *soltanto* i primi $N + 1$ termini della serie di potenze in cui si può sviluppare l'esponenziale nella (2.1) danno contributi non nulli.

Notiamo inoltre che gli N operatori:

$$\sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \quad \text{con} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.3)$$

commutano fra di loro, ossia

$$\left[\sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, \sum_{m'=N+1}^{\infty} c_{m'j} \hat{a}_{m'}^\dagger \hat{a}_j \right] = 0 \quad (2.4)$$

Infatti dall'identità:

$$[A, BC] = \{A, B\} C - B \{A, C\}$$

segue

$$\begin{aligned} [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, \hat{a}_{m'}^\dagger \hat{a}_j] &= \hat{a}_m^\dagger [\hat{a}_i, \hat{a}_{m'}^\dagger \hat{a}_j] + [\hat{a}_m^\dagger, \hat{a}_{m'}^\dagger \hat{a}_j] \hat{a}_i \\ &= \hat{a}_m^\dagger (\{\hat{a}_i, \hat{a}_{m'}^\dagger\} \hat{a}_j - \hat{a}_{m'}^\dagger \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\}) \\ &+ (\{\hat{a}_m^\dagger, \hat{a}_{m'}^\dagger\} \hat{a}_j - \hat{a}_{m'}^\dagger \{\hat{a}_m^\dagger, \hat{a}_j\}) \hat{a}_i = 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

e ciò vale per tutte le coppie di termini nella (2.4).

Pertanto riscriviamo la (2.1) nella forma:

$$|G'\rangle = \exp \left[\sum_{i=1}^N \left(\sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right) \right] |G\rangle \quad (2.6)$$

e poichè gli operatori entro parentesi tonda, sommati nell'esponente della (2.6), commutano fra loro grazie alla (2.4), si può scrivere l'esponenziale della somma come prodotto di esponenziali, fattorizzando la (2.6) come segue:

$$|G'\rangle = \prod_{i=1}^N \exp \left(\sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right) |G\rangle \quad (2.7)$$

Inoltre poichè, come si è già osservato, $\hat{a}_i^2 = 0$, dallo sviluppo in serie di potenze di ciascun esponenziale contenuto nel produttorio restano soltanto i primi due termini:

$$\exp \left(\sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right) = 1 + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i$$

e quindi

$$\begin{aligned} |G'\rangle &= \prod_{i=1}^N \left(1 + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right) |G\rangle \\ &= \prod_{i=1}^N \left(1 + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right) \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \dots \hat{a}_N^\dagger |0\rangle \\ &= \left(\hat{a}_1^\dagger + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{m1} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_1^\dagger \right) \dots \left(\hat{a}_N^\dagger + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mN} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_N \hat{a}_N^\dagger \right) |0\rangle \\ &= \left(\hat{a}_1^\dagger + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{m1} \hat{a}_m^\dagger \right) \dots \left(\hat{a}_N^\dagger + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mN} \hat{a}_m^\dagger \right) |0\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

dove si è tenuto conto che:

1. i singoli \hat{a}_k^\dagger commutano con tutte le parentesi contenenti operatori \hat{a}_i con $i \neq k$;
2. $\hat{a}_j \hat{a}_j^\dagger |0\rangle = (1 - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j) |0\rangle = |0\rangle$.

Se ora definiamo degli operatori:

$$\hat{b}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \quad , \quad (2.9)$$

la (2.8) si può riscrivere più semplicemente nella forma:

$$|G'\rangle = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger \dots \hat{b}_N^\dagger |0\rangle. \quad (2.10)$$

Essa è ancora, esplicitamente, un determinante di Slater, e quindi esprimibile mediante una (nuova) base ONC di funzioni d'onda di particella singola, purchè che gli operatori \hat{b} obbediscano alla stessa algebra degli operatori \hat{a} .

Si osservi inoltre che non solo $|G'\rangle$ non è ortogonale a $|G\rangle$, ma anzi

$$\langle G|G'\rangle = \langle G| \prod_{i=1}^N \left(1 + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right) |G\rangle = 1 \quad (2.11)$$

Dimostriamo ora che gli operatori \hat{b}_i obbediscono alla medesima algebra degli \hat{a}_i . Dalla definizione (2.9) si ottiene:

$$\begin{aligned} \{\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger\} &= \left\{ \left(\hat{a}_i + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi}^* \hat{a}_m \right), \left(\hat{a}_j^\dagger + \sum_{n=N+1}^{\infty} c_{nj} \hat{a}_n^\dagger \right) \right\} \\ &= \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} + \left\{ \hat{a}_i, \sum_{n=N+1}^{\infty} c_{nj} \hat{a}_n^\dagger \right\} + \left\{ \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi}^* \hat{a}_m, \hat{a}_j^\dagger \right\} \\ &+ \left\{ \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi}^* \hat{a}_m, \sum_{n=N+1}^{\infty} c_{nj} \hat{a}_n^\dagger \right\} \\ &= \delta_{i,j} + \sum_{m=N+1}^{\infty} \sum_{n=N+1}^{\infty} c_{mi}^* c_{nj} \{\hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger\} \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto del fatto che i e j indicano stati sotto il mare di Fermi, mentre m e n indicano stati sopra il mare di Fermi, quindi mai coincidenti con i, j . Pertanto:

$$\{\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger\} = \delta_{i,j} + \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi}^* c_{mj}. \quad (2.12)$$

La (2.12) implica che l'algebra è conservata (nel passaggio dagli \hat{a} agli operatori \hat{b}) a meno di termini in c^2 , che saranno trascurabili solo se i c sono quantità molto piccole rispetto a 1. Più esplicitamente si ha:

$$\{\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger\} = \begin{cases} 1 + \sum_{m=N+1}^{\infty} |c_{mi}|^2 & \text{se } i = j \\ \sum_{m=N+1}^{\infty} c_{mi}^* c_{mj} & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.13)$$

Per conseguenza lo stato espresso dal teorema di Thouless è, a sua volta, un determinante di Slater *solo a meno di termini* $\mathcal{O}(c^2)$.

In generale, se vogliamo scrivere per un nucleo composto di A fermioni una funzione d'onda che, pur essendo approssimata, sia ad ogni istante di tempo un determinante di Slater $|\phi(t)\rangle$ scriveremo, secondo il teorema di Thouless,

$$|\phi(t)\rangle = \exp \left\{ \sum_{m,i} c_{mi}(t) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right\} |HF\rangle \quad (2.14)$$

dove $|HF\rangle$ è il determinante di Hartree–Fock statico, tale che

$$E_0 = \langle HF | \hat{H} | HF \rangle$$

e la dipendenza dal tempo è contenuta nei coefficienti (per ora arbitrari, purchè piccoli) c_{mi} . Si usa la solita notazione, in base alla quale n, m indicano stati di particella rispetto ad $|HF\rangle$ ($n, m > A$) mentre i, j indicano stati di buca ($i, j \leq A$).

Una proprietà che sarà utile nel seguito si ottiene dal principio variazionale (1.8) applicato allo stato $|HF\rangle$:

$$\langle \delta(HF) | \hat{H} - E | HF \rangle = 0. \quad (2.15)$$

dove scriviamo la variazione dello stato nella forma

$$|HF + \delta(HF)\rangle = \exp \left[\sum_{i=1}^A \sum_{m=A+1}^{\infty} c_{mi} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \right] |HF\rangle \quad (2.16)$$

i coefficienti c_{mi} essendo infinitesimi (ed eventualmente indipendenti dal tempo). Il teorema di Thouless ci garantisce che la (2.16) è ancora un determinante di Slater.

Sviluppando allora la (2.16) e sostituendo nella (2.15) si ottiene

$$\begin{aligned} & \langle \delta(HF) | \hat{H} - E | HF \rangle \\ &= \langle HF | \left\{ \exp \left[\sum_{i=1}^A \sum_{m=A+1}^{\infty} c_{mi}^* \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \right] - 1 \right\} (\hat{H} - E) | HF \rangle \\ &= \sum_{i=1}^A \sum_{m=A+1}^{\infty} c_{mi}^* \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m (\hat{H} - E) | HF \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Ma poichè i c_{mi}^* sono indipendenti tra loro, ne segue che la (2.17) è soddisfatta solo se imponiamo, separatamente:

$$\langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} | HF \rangle = 0 \quad (2.18)$$

$$\langle HF | \hat{H} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle = 0 \quad (2.19)$$

la seconda condizione essendo conseguenza della relazione, analoga alla (2.15), in cui la variazione dello stato sia nel “ket” anzichè nel “bra”.

2.1 Idea base del metodo TDHF

Il metodo di Hartree–Fock dipendente dal tempo si basa ancora una volta sul principio variazionale illustrato nel primo capitolo, ma considerando la sua naturale estensione all’equazione di Schrödinger dipendente dal tempo (laddove nel capitolo 1 si lavora sull’equazione stazionaria).

Utilizziamo pertanto la funzione d’onda di Thouless [eq.(2.14) e proponiamoci di determinare i coefficienti $c_{mi}(t)$ che in essa compaiono imponendo il seguente principio variazionale:

$$\langle \delta\phi(t) | \left(\hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) | \phi(t) \rangle = \mathcal{O}(c^2) \quad (2.20)$$

dove si è posto $\mathcal{O}(c^2)$ anzichè zero, tenendo conto del fatto che il teorema di Thouless stesso è valido allo stesso ordine nei coefficienti dello sviluppo. (i coefficienti c devono comunque essere infinitesimi).

Abbiamo quindi il seguente quadro

- Hartree–Fock statico
equazione stazionaria di Schrödinger $\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$
 \Downarrow
principio variazionale statico $\langle \delta\phi | \hat{H} - E | \phi \rangle = 0$
- TDHF
equazione temporale di Schrödinger $\hat{H}|\phi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle$
 \Downarrow
principio variazionale dinamico $\langle \delta\phi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \phi(t) \rangle = 0$

L'Hamiltoniana del sistema (nella base di Hartree–Fock) si può scrivere come segue (per la deduzione di questa formula si veda il paragrafo successivo):

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^A \bar{v}_{ij,ij} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} N(\hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'}) \quad (2.21)$$

dove

$$\epsilon_{\nu} = t_{\nu\nu} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{\nu j,\nu j}$$

e $N(\dots)$ è il prodotto normalmente ordinato. Il secondo termine (che non ha natura operatoriale) a secondo membro della (2.21) permette di ottenere dal valor medio di \hat{H} in $|HF\rangle$ il corretto autovalore di energia dello stato fondamentale; il terzo termine, per definizione di prodotto normale, non ha effetto sullo stato $|HF\rangle$, ma i suoi elementi di matrice potranno eventualmente essere diversi da zero in stati diversi, quali quelli prodotti dallo sviluppo (2.14).

Al fine di rendere più esplicita l'equazione variazionale (2.20), valutiamo dapprima, separatamente, $\langle \phi(t) | \hat{H} | \phi(t) \rangle$ e $\langle \phi(t) | \partial / \partial t | \phi(t) \rangle$, riservandoci di farne successivamente la variazione rispetto ai parametri infinitesimi c_{mi} :

$$\langle \phi(t) | \hat{H} | \phi(t) \rangle = \langle HF | e^{\sum_{n,j} c_{nj}^*(t) \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_n} \hat{H} e^{\sum_{m,i} c_{mi}(t) \hat{a}_m^{\dagger} \hat{a}_i} | HF \rangle \quad (2.22)$$

Consistentemente con la (2.20) terremo solo termini sino all'ordine c^2 . In tal caso:

$$\begin{aligned} \exp \left\{ \sum_{m,i} c_{mi}(t) \hat{a}_m^{\dagger} \hat{a}_i \right\} &\simeq 1 + \sum_{m>A} \sum_{i \leq A} c_{mi}(t) \hat{a}_m^{\dagger} \hat{a}_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}(t) c_{nj}(t) \hat{a}_m^{\dagger} \hat{a}_i \hat{a}_n^{\dagger} \hat{a}_j + \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

e analogamente per l'operatore hermitiano coniugato. Avremo quindi:

$$\begin{aligned} \langle \phi(t) | \hat{H} | \phi(t) \rangle &\simeq \langle HF | \hat{H} | HF \rangle + \\ &+ \sum_{n,j} c_{mi}^*(t) \langle HF | \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_n \hat{H} | HF \rangle + \sum_{m,i} c_{mi}(t) \langle HF | \hat{H} \hat{a}_m^{\dagger} \hat{a}_i | HF \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{nj}^*(t) c_{mi}(t) \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{H} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}(t) c_{jn}(t) \langle HF | \hat{H} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}^*(t) c_{nj}^*(t) \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} | HF \rangle . \quad (2.24)
\end{aligned}$$

Notiamo subito che il secondo e il terzo termine sono nulli in virtù delle relazioni (2.18) e (2.19), che esprimono la condizione di minimo per lo stato di HF quando si applica il principio variazionale statico.

Viceversa la valutazione del **quarto termine** nella (2.24) richiede un certo numero di considerazioni e si effettua utilizzando il teorema di Wick, per ricondurre il valor medio su $|HF\rangle$ di prodotti di 4 o più operatori di creazione e distruzione a prodotti di opportune contrazioni fra i medesimi. Sostituiamo la forma esplicita (2.21) dell'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned}
\langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{H} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle & = \\
& = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_{\nu}^\dagger \hat{a}_{\nu} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle \\
& - \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^A \bar{v}_{kk',kk'} \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle \\
& + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n N \left(\hat{a}_{\mu}^\dagger \hat{a}_{\nu}^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle . \quad (2.25)
\end{aligned}$$

i) termine di particella singola (ricordiamo che $m, n > A$ e $i, j \leq A$)

$$\begin{aligned}
\sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_{\nu}^\dagger \hat{a}_{\nu} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle & = \\
& = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \langle HF | \left(\hat{a}_j^\dagger \right)^{\bullet} \left(\hat{a}_n \right)^{\bullet\bullet} \left(\hat{a}_{\nu}^\dagger \right)^{\circ} \left(\hat{a}_{\nu} \right)^{\circ} \left(\hat{a}_m^\dagger \right)^{\bullet\bullet} \left(\hat{a}_i \right)^{\bullet} | HF \rangle + \\
& + \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \langle HF | \left(\hat{a}_j^\dagger \right)^{\bullet} \left(\hat{a}_n \right)^{\bullet\bullet} \left(\hat{a}_{\nu}^\dagger \right)^{\bullet\bullet} \left(\hat{a}_{\nu} \right)^{\circ} \left(\hat{a}_m^\dagger \right)^{\circ} \left(\hat{a}_i \right)^{\bullet} | HF \rangle + \\
& + \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \langle HF | \left(\hat{a}_j^\dagger \right)^{\bullet} \left(\hat{a}_n \right)^{\bullet\bullet} \left(\hat{a}_{\nu}^\dagger \right)^{\circ} \left(\hat{a}_{\nu} \right)^{\bullet} \left(\hat{a}_m^\dagger \right)^{\bullet\bullet} \left(\hat{a}_i \right)^{\circ} | HF \rangle = \\
& = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \theta(A - \nu) \delta_{n,m} \delta_{i,j} + \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \delta_{\nu,n} \delta_{\nu,m} \delta_{i,j} \theta(\nu - A) \\
& - \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \delta_{j,\nu} \delta_{i,\nu} \delta_{m,n} \theta(A - \nu)
\end{aligned}$$

$$= \delta_{m,n} \delta_{i,j} \left\{ \sum_{\nu \leq A} \epsilon_\nu + \epsilon_m - \epsilon_i \right\} \quad (2.26)$$

ii) il secondo termine (c-number) dell'Hamiltoniana fornisce:

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu=1}^A \bar{v}_{\mu\nu,\mu\nu} \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu=1}^A \bar{v}_{\mu\nu,\mu\nu} \delta_{i,j} \delta_{m,n} . \quad (2.27)$$

iii) termine con il prodotto normale. In questo termine si può procedere applicando il teorema di Wick *come se* il prodotto normale non ci fosse, con l'eccezione che gli operatori con indici j, n, m, i non si possono contrarre tutti fra di loro perchè in tal caso resterebbe $\langle HF | N(\dots) | HF \rangle$ che, come noto, è identicamente nullo.

Si hanno quattro casi:

1.

$$\begin{aligned} & \langle HF | (\hat{a}_j^\dagger)^\bullet (\hat{a}_n)^\bullet \bullet N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\bullet \bullet (\hat{a}_\nu^\dagger)^\circ (\hat{a}_{\nu'})^\bullet (\hat{a}_{\mu'})^\circ \circ \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^\circ (\hat{a}_i)^\circ | HF \rangle \\ & = -\delta_{\nu,i} \delta_{\mu',m} \delta_{\mu,n} \delta_{\nu',j} \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.

$$\begin{aligned} & \langle HF | (\hat{a}_j^\dagger)^\bullet (\hat{a}_n)^\bullet \bullet N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\circ (\hat{a}_\nu^\dagger)^\bullet \bullet (\hat{a}_{\nu'})^\circ \circ (\hat{a}_{\mu'})^\bullet \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^\circ (\hat{a}_i)^\circ | HF \rangle \\ & = -\delta_{\nu,n} \delta_{\mu,i} \delta_{\nu',m} \delta_{\mu',j} \end{aligned} \quad (2.29)$$

3.

$$\begin{aligned} & \langle HF | (\hat{a}_j^\dagger)^\bullet (\hat{a}_n)^\bullet \bullet N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\bullet \bullet (\hat{a}_\nu^\dagger)^\circ (\hat{a}_{\nu'})^\circ \circ (\hat{a}_{\mu'})^\bullet \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^\circ (\hat{a}_i)^\circ | HF \rangle \\ & = \delta_{\nu,i} \delta_{\mu,n} \delta_{\mu',j} \delta_{\nu',m} \end{aligned} \quad (2.30)$$

4.

$$\begin{aligned} & \langle HF | (\hat{a}_j^\dagger)^\bullet (\hat{a}_n)^\bullet \bullet N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\circ (\hat{a}_\nu^\dagger)^\bullet \bullet (\hat{a}_{\nu'})^\bullet (\hat{a}_{\mu'})^\circ \circ \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^\circ (\hat{a}_i)^\circ | HF \rangle \\ & = \delta_{\nu,n} \delta_{\mu,i} \delta_{\mu',m} \delta_{\nu',j} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Quindi:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle \\
&= \frac{1}{4} \{ -\bar{v}_{ni,mj} - \bar{v}_{in,jm} + \bar{v}_{ni,jm} + \bar{v}_{in,mj} \} \\
&= \frac{1}{2} \{ \bar{v}_{in,mj} - \bar{v}_{in,jm} \} = \bar{v}_{in,mj} \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Infine l'espressione completa del quarto termine, eq.(2.25), risulta:

$$\begin{aligned}
& \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{H} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle \\
&= \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \theta(A - \nu) \delta_{n,m} \delta_{i,j} + \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \delta_{\nu,n} \delta_{\nu,m} \delta_{i,j} \theta(\nu - A) + \\
&- \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \delta_{j,\nu} \delta_{i,\nu} \delta_{m,n} \theta(A - \nu) - \frac{1}{2} \sum_{l,k=1}^A \bar{v}_{lk,lk} \delta_{i,j} \delta_{m,n} + \bar{v}_{in,mj} \\
&= \delta_{m,n} \delta_{i,j} \left\{ \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \theta(A - \nu) + \epsilon_m - \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{l,k=1}^A \bar{v}_{lk,lk} \right\} + \bar{v}_{in,mj} \tag{2.33}
\end{aligned}$$

Per la valutazione del **quinto termine** nella (2.24) sostituiamo anche questa volta l'espressione esplicita dell'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \langle HF | \hat{H} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \langle HF | \hat{a}_{\nu}^\dagger \hat{a}_{\nu} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle \\
&- \frac{1}{4} \sum_{k,l=1}^A \bar{v}_{kl,kl} \langle HF | \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle \\
&+ \frac{1}{8} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF | N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle. \tag{2.34}
\end{aligned}$$

I primi due termini sono nulli perchè implicano almeno una contrazione del tipo $(\hat{a}_{m(n)}^\dagger)^\bullet (\hat{a}_{i(j)})^\bullet$, che si annulla dato che indici del tipo i, j non possono mai coincidere con indici tipo m, n .

Resta pertanto da valutare l'ultimo termine. Anche per esso si presentano quattro casi, con scelte diverse delle possibili contrazioni:

1.

$$\begin{aligned} \langle HF|N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\bullet (\hat{a}_\nu^\dagger)^{\bullet\bullet} (\hat{a}_{\nu'})^\circ (\hat{a}_{\mu'})^{\circ\circ} \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^{\circ\circ} (\hat{a}_i)^{\bullet\bullet} (\hat{a}_n^\dagger)^\circ (\hat{a}_j)^\bullet |HF\rangle \\ = -\delta_{\mu,j} \delta_{\nu,i} \delta_{\nu',n} \delta_{\mu',m} \end{aligned} \quad (2.35)$$

2.

$$\begin{aligned} \langle HF|N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\bullet (\hat{a}_\nu^\dagger)^{\bullet\bullet} (\hat{a}_{\nu'})^\circ (\hat{a}_{\mu'})^{\circ\circ} \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^{\circ\circ} (\hat{a}_i)^\bullet (\hat{a}_n^\dagger)^\circ (\hat{a}_j)^{\bullet\bullet} |HF\rangle \\ = \delta_{\mu,i} \delta_{\nu,j} \delta_{\nu',n} \delta_{\mu',m} \end{aligned} \quad (2.36)$$

3.

$$\begin{aligned} \langle HF|N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\bullet (\hat{a}_\nu^\dagger)^{\bullet\bullet} (\hat{a}_{\nu'})^\circ (\hat{a}_{\mu'})^{\circ\circ} \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^\circ (\hat{a}_i)^\bullet (\hat{a}_n^\dagger)^{\circ\circ} (\hat{a}_j)^{\bullet\bullet} |HF\rangle \\ = -\delta_{\mu,i} \delta_{\nu,j} \delta_{\nu',m} \delta_{\mu',n} \end{aligned} \quad (2.37)$$

4.

$$\begin{aligned} \langle HF|N \left\{ (\hat{a}_\mu^\dagger)^\bullet (\hat{a}_\nu^\dagger)^{\bullet\bullet} (\hat{a}_{\nu'})^\circ (\hat{a}_{\mu'})^{\circ\circ} \right\} (\hat{a}_m^\dagger)^\circ (\hat{a}_i)^{\bullet\bullet} (\hat{a}_n^\dagger)^{\circ\circ} (\hat{a}_j)^\bullet |HF\rangle \\ = \delta_{\mu,j} \delta_{\nu,i} \delta_{\nu',m} \delta_{\mu',n} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Pertanto il quinto termine della (2.24) risulta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF|N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j |HF\rangle \\ = \frac{1}{8} \{ -\bar{v}_{ji,mn} + \bar{v}_{ij,mn} - \bar{v}_{ij,nm} + \bar{v}_{ji,nm} \} = \frac{1}{2} \bar{v}_{ij,mn} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Per il **sesto termine** della (2.24), in modo del tutto analogo, si trova:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF|\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) |HF\rangle \\ = \frac{1}{2} \bar{v}_{mn,ij} . \end{aligned} \quad (2.40)$$

Allora, mettendo assieme i risultati precedenti, eq.(2.33), (2.39), (2.40), e ricordando che

$$E_0 \equiv \langle HF|\hat{H}|HF\rangle = \sum_{\nu=1}^A \epsilon_\nu - \frac{1}{2} \sum_{l,k=1}^A \bar{v}_{lk,lk} ,$$

si ottiene

$$\begin{aligned}
\langle \phi(t) | \hat{H} | \phi(t) \rangle &= E_0 + \\
&+ \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{nj}^*(t) c_{mi}(t) \left\{ \delta_{m,n} \delta_{i,j} \left[\sum_{\nu \leq A} \epsilon_\nu + \epsilon_m - \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{l,k=1}^A \bar{v}_{lk,lk} \right] + \bar{v}_{in,mj} \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}(t) c_{nj}(t) \bar{v}_{ij,mn} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}^*(t) c_{nj}^*(t) \bar{v}_{mn,ij} + \mathcal{O}(c^3) \\
&= E_0 \left(1 + \sum_{m>A} \sum_{i \leq A} |c_{mi}(t)|^2 \right) + \sum_{m>A} \sum_{i \leq A} |c_{mi}(t)|^2 (\epsilon_m - \epsilon_i) \\
&+ \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{nj}^*(t) c_{mi}(t) \bar{v}_{ni,jm} + \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}^*(t) c_{nj}^*(t) \bar{v}_{mn,ij} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{m,n>A} \sum_{i,j \leq A} c_{mi}(t) c_{nj}(t) \bar{v}_{ij,mn} + \mathcal{O}(c^3) \tag{2.41}
\end{aligned}$$

A questo punto ricordiamo che, per impostare il principio variazionale (2.20), si deve ancora calcolare

$$\begin{aligned}
\langle \phi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi(t) \rangle &= \\
&= \langle HF | e^{\sum_{n,j} c_{nj}^*(t) \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{\sum_{m,i} c_{mi}(t) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i} | HF \rangle \\
&= \langle HF | \left[1 + \sum_{n,j} c_{nj}^*(t) \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n + \frac{1}{2} \sum_{m',n',i',j'} c_{n',j'}^*(t) c_{m',i'}^*(t) \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{i'}^\dagger \hat{a}_{m'} \right] \times \\
&\times i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[1 + \sum_{m,i} c_{mi}(t) \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \sum_{m',n',i',j'} c_{m',i'}(t) c_{n',j'}(t) \hat{a}_{m'}^\dagger \hat{a}_{i'}^\dagger \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{j'} \right] | HF \rangle \\
&= \sum_{m,n,i,j} c_{nj}^*(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{mi}(t) \langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | HF \rangle + \mathcal{O}(c^3) \\
&= \sum_{m>A} \sum_{i \leq A} c_{mi}^*(t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{mi}(t) . \tag{2.42}
\end{aligned}$$

Ricordiamo qui, per inciso, che lo stato $|\phi(t)\rangle$ non è normalizzato a 1 ($\langle \phi(t) | \phi(t) \rangle \neq 1$), ma valgono tuttavia le relazioni:

$$\langle \phi(t) | HF \rangle = 1 \quad \text{e} \quad \langle HF | HF \rangle = 1. \tag{2.43}$$

Possiamo ora imporre la condizione variazionale (2.20), ricordando che una variazione sullo stato $|\phi\rangle$ è esprimibile come segue:

$$\begin{aligned} |\delta\phi(t)\rangle &= \sum_{m>A} \sum_{i\leq A} \frac{\partial |\phi(t)\rangle}{\partial c_{mi}} \delta c_{mi} \\ &\simeq \sum_{m,i} \delta c_{mi} \left(\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i + \sum_{nj} c_{nj} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \right) |HF\rangle \end{aligned} \quad (2.44)$$

e analoga relazione vale per lo stato duale (che andrà variato rispetto ai c_{mi}^*).

Scriviamo pertanto la (2.20) nella forma:

$$\begin{aligned} \langle \delta\phi(t) | \hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi(t) \rangle &= \\ &= \sum_{m,i} \frac{\partial}{\partial c_{mi}^*} \left(\langle \phi(t) | \hat{H} | \phi(t) \rangle - \langle \phi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi(t) \rangle \right) \delta c_{mi}^* = 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

e poichè le variazioni (infinitesime) δc_{mi}^* sono arbitrarie e indipendenti tra loro, la (2.45) sarà soddisfatta solo imponendo, separatamente:

$$\frac{\partial}{\partial c_{mi}^*} \left(\langle \phi(t) | \hat{H} | \phi(t) \rangle - \langle \phi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi(t) \rangle \right) = 0. \quad (2.46)$$

Dalle espressioni (2.41) e (2.42) discendono infine le equazioni:

$$\begin{aligned} E_0 c_{mi}(t) + (\epsilon_m - \epsilon_i) c_{mi}(t) + \sum_{nj} c_{nj}(t) \bar{v}_{mj,in} + \sum_{nj} c_{nj}^*(t) \bar{v}_{mn,ij} \\ - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{mi}(t) = 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

ovvero

$$\begin{aligned} (E_0 + \epsilon_m - \epsilon_i) c_{mi}(t) + \\ + \sum_{n>A} \sum_{j\leq A} \{ c_{nj}(t) \bar{v}_{mj,in} + c_{nj}^*(t) \bar{v}_{mn,ij} \} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{mi}(t), \end{aligned} \quad (2.48)$$

che sono, di fatto, le *equazioni di Hartree-Fock dipendenti dal tempo*. Come si vede, si tratta di un sistema di equazioni differenziali del prim'ordine accoppiate per i coefficienti (in linea di principio infiniti) $c_{mi}(t)$, noti i quali possiamo scrivere lo stato del sistema $|\phi(t)\rangle$ e la sua evoluzione nel tempo. Osserviamo che, più correttamente, le soluzioni delle equazioni suddette

forniscono non uno, ma diversi stati del sistema, che identificheremo, nell'ambito dello schema di approssimazione considerato (TDHF), con gli stati eccitati del sistema stesso.

Ricordiamo che, viceversa, il principio variazionale stazionario fornisce direttamente, per definizione, lo stato *fondamentale* del sistema in approssimazione di campo medio; la legge di evoluzione temporale per questo stato ($|HF\rangle$) è quella tipica degli stati stazionari se ci limitiamo a considerare come operatore Hamiltoniano la \hat{H}_{HF} . Tuttavia $|HF\rangle$ non è autostato dell'Hamiltoniana completa \hat{H} e infatti l'effetto dell'interazione residua [ultimo termine della (2.21)] può produrre, nell'evoluzione temporale del sistema, una miscela di autostati di \hat{H}_{HF} .

Una situazione concreta alla quale è stato applicato questo tipo di formalismo riguarda gli stati eccitati nucleari di tipo vibrazionale, dei quali sono stati osservati numerosi esempi; molti di essi non sono riconducibili a moti di singole particelle, ma piuttosto a modi collettivi di eccitazione corrispondenti a frequenze ben definite.

Possiamo allora cercare, fra le soluzioni delle equazioni TDHF (2.48), se esistono soluzioni oscillanti nel tempo, del tipo:

$$c_{mi}(t) = \left(Y_{mi} e^{-i\Omega t} + Z_{mi}^* e^{i\Omega t} \right) \quad (2.49)$$

dove Ω è la frequenza (reale) di oscillazione, *comune a tutti* i gradi di libertà particella-buco (m, i) che compongono lo stato $|\phi\rangle$.

Sostituiamo pertanto la (2.49) nella (2.48):

$$\begin{aligned} & [E_0 + (\epsilon_m - \epsilon_i)] \left(Y_{mi} e^{-i\Omega t} + Z_{mi}^* e^{i\Omega t} \right) + \\ & + \sum_{nj} \left\{ \bar{v}_{mj, in} \left(Y_{nj} e^{-i\Omega t} + Z_{nj}^* e^{i\Omega t} \right) \bar{v}_{mn, ij} \left(Y_{nj}^* e^{i\Omega t} + Z_{nj} e^{-i\Omega t} \right) \right\} \\ & = i\hbar \left[(-i\Omega) Y_{mi} e^{-i\Omega t} + i\Omega Z_{mi}^* e^{i\Omega t} \right] \end{aligned} \quad (2.50)$$

e poichè i due esponenziali sono linearmente indipendenti, la (2.50) sarà soddisfatta eguagliando separatamente i coefficienti di $e^{-i\Omega t}$ e di $e^{i\Omega t}$ nei due membri dell'equazione:

$$[E_0 + (\epsilon_m - \epsilon_i)] Y_{mi} + \sum_{nj} [\bar{v}_{mj, in} Y_{nj} + \bar{v}_{mn, ij} Z_{nj}] = \hbar\Omega Y_{mi} \quad (2.51)$$

$$[E_0 + (\epsilon_m - \epsilon_i)] Z_{mi} + \sum_{nj} [\bar{v}_{mj, in} Z_{nj} + \bar{v}_{mn, ij} Y_{nj}] = -\hbar\Omega Z_{mi} \quad (2.52)$$

Si noti che la seconda equazione è scritta prendendo la complessa coniugata dell'equazione che deriverebbe dalla (2.50); pertanto si sarebbe dovuto scrivere

$$(\epsilon_m - \epsilon_i)^* Z_{mi} + \sum_{nj} \left\{ \bar{v}_{mj,in}^* Z_{nj} + \bar{v}_{mn,ij}^* Y_{nj} \right\} = -\hbar\Omega Z_{mi}$$

ma dato che tanto le energie che gli elementi di matrice del potenziale sono quantità reali si è tolto il simbolo di coniugazione complessa.

Le equazioni (2.51) e (2.52) sono note in letteratura come **equazioni RPA**: esse appaiono qui come una naturale estensione della teoria di HF stazionaria.

2.1.1 Deduzione dell'espressione dell'Hamiltoniana precedentemente usata mediante il teorema di Wick

Applichiamo il teorema di Wick, già usato nel capitolo precedente, per riscrivere formalmente il prodotto di 4 operatori contenuto nel termine di interazione a due corpi dell'Hamiltoniana come segue (si assume come vuoto lo stato $|HF\rangle$):

$$\begin{aligned} T(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'}) &\equiv \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} = N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) + \\ &+ \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \right) - \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\mu'} \right) + \\ &+ \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} \right) - \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \right) \\ &+ \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle \\ &- \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \end{aligned} \quad (2.53)$$

Si noti che la contrazione

$$N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) = \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger | HF \rangle N \left(\hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \quad (2.54)$$

è zero per un vuoto che conserva il numero di particelle (e pertanto non è stata qui considerata), ma non, ad esempio, nel caso di un sistema superconduttore o superfluido.

Consideriamo quindi l'Hamiltoniana in seconda quantizzazione

$$\hat{H} = \sum_{\nu\nu'} T_{\nu\nu'} \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'}$$

, dove $\bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'}$ è l'elemento di matrice antisimmetrizzato dell'interazione a due corpi, e riscriviamola utilizzando la (2.53):

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{\nu\nu'} T_{\nu\nu'} \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \left\{ N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) + \right. \\
&+ \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \right) - \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\mu'} \right) + \\
&+ \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} \right) - \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \right) \\
&+ \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle \\
&\left. - \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \right\} \quad (2.55)
\end{aligned}$$

Tenendo ora conto della proprietà di antisimmetrizzazione

$$\bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} = -\bar{v}_{\mu\nu,\nu'\mu'} = -\bar{v}_{\nu\mu,\mu'\nu'} = \bar{v}_{\nu\mu,\nu'\mu'},$$

scambi rispetto ai quali l'Hamiltoniana è ovviamente invariante, potremo scrivere, rispetto a un vuoto qualunque (purché tale che conservi il numero di particelle):

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{\nu\nu'} T_{\nu\nu'} \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} + \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \left\{ \frac{1}{2} \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle \right. \\
&\left. + \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle N \left(\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \right) + \frac{1}{4} N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \right\}. \quad (2.56)
\end{aligned}$$

Infine utilizzando la relazione (ovvia "riscrittura" del teorema di Wick)

$$N \left(\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \right) = \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} - \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle,$$

otterremo

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{\nu\nu'} \left\{ T_{\nu\nu'} + \sum_{\mu\mu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \right\} \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle \langle HF | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | HF \rangle \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} N \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right). \quad (2.57)
\end{aligned}$$

Nella (2.57) il primo termine è un operatore ad un corpo e può essere diagonalizzato con una conveniente scelta della base di particella singola; la

base di HF, in particolare, è stata proprio ottenuta per soddisfare la relazione [si veda l'eq.(1.83)]:

$$T_{\nu\nu'} + \sum_{\mu\mu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle HF | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | HF \rangle = \delta_{\nu\nu'} \epsilon_{\nu'} , \quad (2.58)$$

Pertanto, *nella base di HF*, l'operatore Hamiltoniano \hat{H} si potrà convenientemente riscrivere nella forma:

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^A \bar{v}_{ij,ij} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} N \left(\hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) \quad (2.59)$$

con

$$\epsilon_{\nu} = T_{\nu\nu} + \sum_{j=1}^A \bar{v}_{j\nu,j\nu} .$$

Ricordiamo che, per definizione, il determinante di Slater costruito con funzioni d'onda di HF è lo stato fondamentale dell'Hamiltoniana:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^A \bar{v}_{ij,ij} \equiv \hat{H}^{HF}$$

con autovalore

$$E_0 = \sum_{i=1}^A \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^A \bar{v}_{ij,ij} .$$

Quindi un confronto con la Hamiltoniana totale (2.59) ci permette di definire l'*interazione residua* come:

$$V_{res} = \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} N \left(\hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu'} \hat{a}_{\mu'} \right) . \quad (2.60)$$

Essa interviene in qualsiasi schema teorico che vada oltre l'approssimazione di Hartree–Fock indipendente dal tempo, come si è visto nel paragrafo precedente nel caso di HF dipendente dal tempo e come si vedrà anche in seguito. Notiamo esplicitamente che, per definizione di prodotto normale (in questo caso rispetto alla base HF) il valor medio di V_{res} nello stato $|HF\rangle$ è identicamente nullo, mentre suoi elementi di matrice in stati diversi (quali, ad esempio, gli stati particella–buca del paragrafo precedente) possono produrre correzioni agli autovalori ed autostati del sistema.

All'ordine dominante nelle ampiezze $c_{mi}(t)$ lo stato $|\phi(t)\rangle$ così determinato è soluzione dell'equazione di Schrödinger temporale

$$\left(\hat{H}_0(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)|\phi(t)\rangle = 0 \quad (2.61)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(t) &= \sum_{\nu\nu'} \left\{ T_{\nu\nu'} + \sum_{\mu\mu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle \phi(t) | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | \phi(t) \rangle \right\} \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} \bar{v}_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle \phi(t) | \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_{\mu'} | \phi(t) \rangle \langle \phi(t) | \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_{\nu'} | \phi(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

che è lo sviluppo di \hat{H} secondo l'ordinamento normale rispetto a $|\phi(t)\rangle$ ove si trascuri l'interazione residua.

Capitolo 3

Tamm-Dancoff

Data un' Hamiltoniana di many-body \hat{H} ,

$$\hat{H}|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle$$

i suoi autostati possono essere sviluppati in serie di stati includenti $|HF\rangle$, $\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_i|HF\rangle$, $\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_i\hat{a}_j|HF\rangle$, ecc. :

$$|0\rangle = C_0^0|HF\rangle + \sum_{mi} C_{mi}^0\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_i|HF\rangle + \frac{1}{4} \sum_{mnij} C_{mnij}^0\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_i\hat{a}_j|HF\rangle + \dots \quad (3.1)$$

$$|\nu\rangle = C_0^\nu|HF\rangle + \sum_{mi} C_{mi}^\nu\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_i|HF\rangle + \frac{1}{4} \sum_{mnij} C_{mnij}^\nu\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_i\hat{a}_j|HF\rangle + \dots \quad (3.2)$$

L' esatta diagonalizzazione di \hat{H} nel set di stati suddetto non é fattibile. Supponiamo però di poter limitare tali sviluppi [(3.1),(3.2)] a stati con 1p-1h (ossia del tipo $\hat{a}_m^\dagger\hat{a}_i|HF\rangle$): essi sono configurazioni del modello a shell piú basse in energia e dovrebbero quindi essere importanti per gli stati eccitati di bassa energia a parità negativa (per esempio eccitati da un campo elettromagnetico).

Assumiamo pertanto

$$|\nu\rangle \simeq C_0^\nu |HF\rangle + \sum_{mi} C_{mi}^\nu \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |HF\rangle . \quad (3.3)$$

In particolare, per garantire in modo semplice l'ortogonalit  tra $|0\rangle$ e $|\nu\rangle$, si pu  assumere $|0\rangle = C_0^0 |HF\rangle$ e

$$|\nu\rangle \simeq \sum_{mi} C_{mi}^\nu \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |HF\rangle$$

ci  implica che le correlazioni saranno presenti solo negli stati eccitati, ma non nel fondamentale [l' RPA permette invece di superare questa limitazione].

Per determinare i C_{mi} (e quindi gli autovalori di H in questa approssimazione) si far  uso del principio variazionale

$$\langle \delta\nu | (\hat{H} - E_\nu) |\nu\rangle = 0$$

dove $\langle \delta\nu = \sum_{mi} \delta C_{mi}^{\nu*} \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m$
quindi

$$\begin{aligned} \sum_{mi,nj} \delta C_{mi}^{\nu*} C_{nj}^\nu \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m (\hat{H} - E_\nu) \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle &= 0 \\ \sum_{nj} \left\{ \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle - E_\nu \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle \right\} C_{nj}^\nu &= 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

oppure, tenendo conto del fatto che

$$\hat{H} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle = [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | HF \rangle + E_0^{HF} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle ,$$

segue

$$\begin{aligned} \sum_{nj} C_{nj}^\nu \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | HF \rangle &= \\ = \sum_{nj} (E_\nu - E_0^{HF}) \underbrace{\langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle}_{\delta_{i,j} \delta_{m,n}} C_{nj}^\nu & \end{aligned} \quad (3.5)$$

ossia

$$\sum_{nj} C_{nj}^\nu \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | HF \rangle = (E_\nu - E_0^{HF}) C_{mi}^\nu \quad (3.6)$$

Queste sono le eq. di Tamm-Dancoff (TD) per i coefficienti C_{mi}^ν .

Ora

$$[\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] = \left[\left(\sum_{pr} t_{pr} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger + \frac{1}{4} \sum_{prts} \bar{v}_{pr,st} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s \right), \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \right] =$$

[remember : $[a, bc] = \{a, b\}c - b\{a, c\}$]

$$\begin{aligned} &= \sum_{pr} t_{pr} (\delta_{r,n} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_j - \delta_{p,j} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{prts} \bar{v}_{pr,st} (-\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s \delta_{p,j} - \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s \delta_{r,j} \\ &+ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_s \delta_{t,n} + \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_j \delta_{s,n}) \\ &= \left(\sum_r t_{rn} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j - t_{jr} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r \right) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{rst} (\bar{v}_{jr,st} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s - \bar{v}_{rj,st} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s \\ &+ \bar{v}_{tr,sn} \hat{a}_t^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_s + \bar{v}_{sr,nt} \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_j) \end{aligned} \quad (3.7)$$

ossia

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] &= \sum_r (t_{rn} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j - t_{jr} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{rst} (\bar{v}_{rs,nt} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_j - \bar{v}_{jr,st} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Pertanto

$$\begin{aligned} &\langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | HF \rangle = \\ &= \sum_r \left\{ t_{rn} \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j | HF \rangle - t_{jr} \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r | HF \rangle \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{rst} \left\{ \bar{v}_{rs,nt} \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_j | HF \rangle \right. \\ &- \left. \bar{v}_{jr,st} \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s | HF \rangle \right\} \\ &= \sum_r \left\{ t_{rn} \delta_{i,j} \delta_{r,m} - t_{jr} \delta_{m,n} \delta_{i,r} \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{rst} \left\{ \bar{v}_{rs,nt} (-\delta_{m,r} \delta_{i,t} \delta_{s,j} - \delta_{m,s} \delta_{r,t} \delta_{i,j} \theta(A-r) + \delta_{m,r} \delta_{i,j} \delta_{s,t} \theta(A-s) + \delta_{m,s} \delta_{i,t} \delta_{r,j}) \right. \\ &- \left. \bar{v}_{rs,nt} (-\delta_{m,n} \delta_{i,t} \delta_{r,s} \theta(A-r) + \delta_{m,n} \delta_{r,t} \delta_{i,s} \theta(A-r) + \delta_{m,r} \delta_{i,t} \delta_{n,s} - \delta_{m,r} \delta_{i,s} \delta_{n,t}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= t_{mn}\delta_{i,j} - t_{ij}\delta_{m,n} + \frac{1}{2} \sum_{rst} \{-\bar{v}_{mj,ni} - \bar{v}_{rm,nr}\delta_{i,j} + \bar{v}_{ms,ns}\delta_{i,j} \\
&+ \bar{v}_{jm,ni} + \bar{v}_{jr,ri}\delta_{m,n} - \bar{v}_{jr,ir}\delta_{m,n}\} \\
&= \delta_{i,j} \left(t_{mn} + \sum_{r<A} \bar{v}_{mr,nr} \right) - \delta_{m,n} \left(t_{ij} + \sum_{r<A} \bar{v}_{ir,jr} \right) + \bar{v}_{jm,ni} .
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Ricordando inoltre la definizione di energie di particella singola in HF :

$$t_{kk'} + \sum_{i=1}^A \bar{v}_{ki,k'i} = \epsilon_k \delta_{k,k'} ,$$

$$\langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | HF \rangle = \delta_{i,j} \delta_{m,n} (\epsilon_m - \epsilon_i) + \bar{v}_{jm,ni}$$

Le equazioni TDA diventano infine (con $E_0^{HF} = 0$):

$$\sum_{nj} C_{nj}^\nu [\delta_{i,j} \delta_{m,n} (\epsilon_m - \epsilon_i) + \bar{v}_{mj,in}] = E_\nu^{TDA} C_{mi}^\nu \tag{3.10}$$

ovvero

$$\sum_{nj} C_{nj}^\nu \bar{v}_{mj,in} = [E_\nu^{TDA} - (\epsilon_m - \epsilon_i)] C_{mi}^\nu \tag{3.11}$$

Significato dell' elemento di matrice dell' interazione:

inserirediagrammipag63

$$\bar{v}_{mj,in} \quad v_{mj,in} \quad v_{mj,ni} \tag{3.12}$$

Infatti diagrammi

per convenzione indichiamo:

$$\begin{aligned}
i_i A &\Rightarrow i \quad \text{hole state} \\
m_i A &\Rightarrow m \quad \text{particle state}
\end{aligned}$$

quindi

Modello schematico

Assumiamo che l' interazione sia separabile negli indici p-h:

$$\bar{v}_{mj,in} = \lambda D_{mi} D_{nj}^* \quad (3.13)$$

dove, per esempio,

$$D_{mi} = \langle m | r^2 Y_{2\mu}(\theta, \varphi) | i \rangle$$

sia l' elemento di matrice di un operatore di fissata molteplicità (ciò implica certe condizioni nel momento angolare totale della coppia p-h con numeri quantici (m,i)).

L' eq. (3.11) diventa allora:

$$\left[E_{\nu}^{TDA} - (\epsilon_m - \epsilon_i) \right] C_{mi}^{\nu} = \lambda D_{mi} \sum_{nj} D_{nj}^* C_{nj}^{\nu}$$

e ponendo

$$K_{\nu} = \lambda \sum_{nj} D_{nj}^* C_{nj}^{\nu} \quad (3.14)$$

si trova subito

$$C_{mi}^{\nu} = \frac{K_{\nu} D_{mi}}{E_{\nu}^{TDA} - (\epsilon_m - \epsilon_i)} \quad (3.15)$$

Ovviamente gli stati $|\nu\rangle$ devono essere ortonormalizzati:

$$\langle \nu | \nu' \rangle = \delta_{\nu, \nu'}$$

il che impone la condizione:

$$\begin{aligned} \langle \nu | \nu' \rangle &= \sum_{mi, nj} C_{mi}^{\nu*} C_{nj}^{\nu'} \langle HF | \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_m \hat{a}_n^{\dagger} \hat{a}_j | HF \rangle \\ &\Rightarrow \sum_{mi} C_{mi}^{\nu*} C_{mi}^{\nu'} = \delta_{\nu, \nu'} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Utilizzando le espressioni (3.15):

$$\sum_{mi} K_{\nu}^* K_{\nu'} \left(\frac{D_{mi}^*}{E_{\nu}^{TDA} - \epsilon_m + \epsilon_i} \right) \left(\frac{D_{mi}}{E_{\nu'}^{TDA} - \epsilon_m + \epsilon_i} \right) = \delta_{\nu, \nu'}$$

e in particolare, per $\nu = \nu'$:

$$|K_{\nu}|^2 \sum_{mi} \frac{|D_{mi}|^2}{(E_{\nu}^{TDA} - \epsilon_m + \epsilon_i)^2} = 1$$

Figura 3.1: Soluzione grafica dell' eq.

$$|K_\nu|^{-2} = \sum_{mi} \frac{|D_{mi}|^2}{(E_\nu^{TDA} - \epsilon_m + \epsilon_i)^2}$$

Inoltre sostituendo la (3.15) nella (3.14) otteniamo

$$K_\nu = \lambda \sum_{nj} D_{nj}^* \frac{K_\nu D_{nj}}{(E_\nu^{TDA} - \epsilon_n + \epsilon_j)}$$

da cui le eq. TDA si possono scrivere come

$$\sum_{mi} \frac{|D_{mi}|^2}{E_\nu^{TDA} - \epsilon_m + \epsilon_i} = \frac{1}{\lambda} \quad . \quad (3.17)$$

Le soluzioni per E_ν^{TDA} si trovano studiando le intersezioni della fz. a primo membro con la costante $1/\lambda$.

A parte le intersezioni prossime a valori $E_{mi} \simeq \epsilon_m - \epsilon_i$ (stati eccitati imperturbati) si troverá in generale una soluzione di energia spinta verso l'alto (se $\lambda > 0$) o verso il basso (se $\lambda < 0$).

3.1 Derivazione di TDA e RPA col metodo delle equazioni del moto

Consideriamo di nuovo il set di autostati (esatti) dell' Hamiltoniana \hat{H} :

$$\hat{H}|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle \quad (3.18)$$

e definiamo degli operatori \hat{Q}_ν^\dagger tali che

$$|\nu\rangle = \hat{Q}_\nu^\dagger|0\rangle \quad , \quad \hat{Q}_\nu|0\rangle = 0 \quad . \quad (3.19)$$

Per esempio si potrebbe porre

$$\hat{Q}_\nu^\dagger = |\nu\rangle\langle 0|$$

Dall' eq. di Schrödinger (3.18) segue che:

$$[\hat{H}, \hat{Q}_\nu^\dagger] |0\rangle = (\hat{H}|\nu\rangle - \hat{Q}_\nu^\dagger E_0|0\rangle) = (E_\nu - E_0)\hat{Q}_\nu^\dagger|0\rangle \quad (3.20)$$

Moltiplichiamo scalarmente la (3.20) per uno stato arbitrario, espresso come $\langle 0|\delta\hat{Q}$:

$$\langle 0|\delta\hat{Q} [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^\dagger] |0\rangle = (E_\nu - E_0)\langle 0|\delta\hat{Q}\hat{Q}_\nu^\dagger|0\rangle \quad (3.21)$$

e poiché

$$\langle 0| [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^\dagger] \delta\hat{Q}|0\rangle = E_0\langle 0|\hat{Q}_\nu^\dagger\delta\hat{Q}|0\rangle - \langle 0|\hat{Q}_\nu^\dagger\hat{H}\delta\hat{Q}|0\rangle = 0 \quad ,$$

la (3.21) si potrà riscrivere tramite un doppio commutatore

$$\langle 0| [\delta\hat{Q}, [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^\dagger]] |0\rangle = (E_\nu - E_0)\langle 0| [\delta\hat{Q}, \hat{Q}_\nu^\dagger] |0\rangle \quad (3.22)$$

Fin qui non si é fatta alcuna approssimazione e, poiché gli stati $\langle 0|\delta\hat{Q}$ ricoprono l' intero spazio di Hilbert, la (3.22) é equivalente all' eq. di Schrödinger esatta, (3.18).

Per ottenere la TDA poniamo

$$|0\rangle \simeq |HF\rangle \quad (3.23)$$

$$\hat{Q}_\nu^\dagger = \sum_{mi} C_{mi}^\nu \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \quad (3.24)$$

Con questo ci si limita al sottospazio di eccitazioni 1p-1h; in particolare sar 

$$\langle 0 | \delta \hat{Q} = \sum_{mi} \delta C_{mi}^* \rangle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m$$

e la (3.22) diventa

$$\sum_{nj} C_{nj}^\nu \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle = E_\nu^{TDA} C_{mi}^\nu$$

che coincide con le eq. di Tamm-Dancoff viste sopra.

Il metodo usato qui, tuttavia, pu  essere immediatamente generalizzato utilizzando un operatore \hat{Q}_ν^\dagger del tipo:

$$\hat{Q}_\nu^\dagger = \sum_{m>A, i \leq A} \{ X_{mi}^\nu \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i - Y_{mi}^\nu \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \} \quad . \quad (3.25)$$

Questa forma implica uno stato fondamentale diverso da $|HF\rangle$ (altrimenti il termine con le Y non agirebbe mai). In particolare possiamo immaginare uno stato fondamentale che contenga, rispetto ad $|HF\rangle$, stati con 2p-2h; in tal caso, agendo con \hat{Q}_ν^\dagger potremo non solo creare ma anche distruggere coppie p-h.

Lo stato fondamentale ottenuto in tale approssimazione (che   detta Random Phase Approximation o RPA) sar  definito dall'equazione

$$\hat{Q}_\nu^\dagger |RPA\rangle = \sum_{m,i} \{ X_{mi}^{\nu*} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m - Y_{mi}^{\nu*} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \} |RPA\rangle = 0 \quad . \quad (3.26)$$

Dalla (3.25) discende anche che un generico stato $\langle 0 | \delta \hat{Q}$ si scriver 

$$\langle 0 | \delta \hat{Q} \Rightarrow \langle RPA | \sum_{m,i} \{ \delta X_{mi}^* \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m - \delta Y_{mi}^* \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \} | RPA \rangle = 0$$

e quindi dipende dalle variazioni indipendenti degli X_{mi} e Y_{mi} .

Sostituendo ora nella (3.26) le assunzioni fatte sin qui:

$$\begin{aligned} & \sum_{mn>A, ij \leq A} \langle RPA | [(\delta X_{mi}^* \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m - \delta Y_{mi}^* \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i), [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle \\ & = \hbar \Omega_\nu \sum_{mn, ij} \langle RPA | [(\delta X_{mi}^* \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m - \delta Y_{mi}^* \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i), (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)] | RPA \rangle \end{aligned}$$

Poiché i δX e δY sono indipendenti, dall'equazione precedente se ne ottengono due; si è posto inoltre;

$$\hbar\Omega_\nu = E_\nu^{RPA} - E_0^{RPA}$$

(energia di eccitazione dello stato $|\nu\rangle$ in RPA).

$$\begin{aligned} & \sum_{mn,ij} \delta X_{mi}^* \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle = \\ & = \hbar\Omega_\nu \sum_{mn,ij} \delta X_{mi}^* \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)] | RPA \rangle \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{mn,ij} \delta Y_{mi}^* \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle = \\ & = \hbar\Omega_\nu \sum_{mn,ij} \delta Y_{mi}^* \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)] | RPA \rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

Le equazioni RPA risultano pertanto:

$$\begin{aligned} & \sum_{n>A, j \leq A} \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle = \\ & = \hbar\Omega_\nu \sum_{nj} \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)] | RPA \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{n>A, j \leq A} \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle = \\ & = \hbar\Omega_\nu \sum_{nj} \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)] | RPA \rangle \end{aligned} \quad (3.30)$$

ovvero, piú sinteticamente

$$\langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^\dagger]] | RPA \rangle = \hbar\Omega_\nu \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{Q}_\nu^\dagger] | RPA \rangle \quad (3.31)$$

$$\langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^\dagger]] | RPA \rangle = \hbar\Omega_\nu \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, \hat{Q}_\nu^\dagger] | RPA \rangle \quad (3.32)$$

Per calcolare i valori medi nello stato $|RPA\rangle$ occorrerebbe conoscere a priori lo stato stesso. In particolare, sfruttando le proprietà di anticommutazione degli operatori \hat{a} , \hat{a}^\dagger , scriveremo:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] &= \hat{a}_i^\dagger \{\hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger\} \hat{a}_j - \hat{a}_n^\dagger \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j\} \hat{a}_m \\ &= \delta_{m,n} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j - \delta_{i,j} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \\ &= \delta_{m,n} \delta_{i,j} - \delta_{m,n} \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger - \delta_{i,j} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m \end{aligned} \quad (3.33)$$

Pertanto

$$\begin{aligned} \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | RPA \rangle &= \delta_{m,n} \delta_{i,j} - \delta_{m,n} \langle RPA | \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger | RPA \rangle \\ &\quad - \delta_{i,j} \langle RPA | \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m | RPA \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

Ora se $|RPA\rangle$ non differisce molto da $|HF\rangle$ gli ultimi due termini a secondo membro della (3.34) si possono trascurare rispetto a 1, scrivendo:

$$\langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | RPA \rangle \simeq \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | HF \rangle = \delta_{m,n} \delta_{i,j} \quad (3.35)$$

Tale approssimazione é detta di *quasi bosoni* in quanto gli operatori

$$\hat{B}_{im} = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \quad , \quad \hat{B}_{jn}^\dagger = \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j$$

obbediscono (approssimativamente) regole di anticommutazione bosoniche.

Analogamente si avrà

$$\begin{aligned} \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n] | RPA \rangle &\simeq 0 \\ \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] | RPA \rangle &\simeq 0 \\ \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n] | RPA \rangle &\simeq -\delta_{m,n} \delta_{i,j} \quad . \end{aligned}$$

In tale approssimazione si può dare un significato fisico ben preciso alle ampiezze X_{mi}^ν , Y_{mi}^ν . Infatti l'ampiezza di probabilità di trovare lo stato (ph) $\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |0\rangle$ nello stato eccitato $|\nu\rangle$ [ovvero anche lo stato (hp) $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m |0\rangle$] sarà:

$$\begin{aligned} \rho_{mi}^{(1)\nu} &\equiv \langle 0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m | \nu \rangle = \langle 0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{Q}_\nu^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{Q}_\nu^\dagger] | 0 \rangle \simeq \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{Q}_\nu^\dagger] | HF \rangle = X_{mi}^\nu \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\rho_{im}^{(1)\nu} \equiv \langle 0 | \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i | \nu \rangle \simeq \langle HF | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, \hat{Q}_\nu^\dagger] | HF \rangle = Y_{mi}^\nu \quad (3.37)$$

Quindi $|X_{mi}^\nu|^2$ e $|Y_{mi}^\nu|^2$ sono, rispettivamente, le probabilità di trovare gli stati particella-buco ($\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i |0\rangle$) e buco-particella ($\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m |0\rangle$) nello stato eccitato $|\nu\rangle$.

Risolviamo l'eq. RPA tenendo conto della (3.35)

$$\begin{cases} \sum_{nj} \langle RPA | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle = \hbar \Omega_\nu X_{mi}^\nu \\ \sum_{nj} \langle RPA | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, (X_{nj}^\nu \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j - Y_{nj}^\nu \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n)]] | RPA \rangle = \hbar \Omega_\nu Y_{mi}^\nu \end{cases} \quad (3.38)$$

e facciamo le seguenti posizioni

$$A_{mi,nj} = \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle \quad (3.39)$$

$$B_{mi,nj} = -\langle HF | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n]] | HF \rangle \quad (3.40)$$

ove i valori medi sono calcolati direttamente in $|HF\rangle$, in accordo con l'approssimazione quasi-bosonica. Le eq. (3.39) e (3.40) implicano altresí

$$\begin{aligned} A_{mi,nj}^* &= \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]]^\dagger | HF \rangle \\ &= -\langle HF | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]^\dagger] | HF \rangle \\ &= \langle HF | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n]] | HF \rangle \end{aligned} \quad (3.41)$$

e

$$B_{mi,nj}^* = -\langle HF | [\hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle \quad (3.42)$$

Pertanto le eq. (3.38) si riscrivono come:

$$\sum_{nj} (A_{mi,nj} X_{nj}^\nu + B_{mi,nj} Y_{nj}^\nu) = \hbar \Omega_\nu X_{mi}^\nu \quad (3.43)$$

$$\sum_{nj} (B_{mi,nj}^* X_{nj}^\nu + A_{mi,nj}^* Y_{nj}^\nu) = -\hbar \Omega_\nu Y_{mi}^\nu \quad (3.44)$$

ovvero, in forma matriciale,

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^\nu \\ Y^\nu \end{pmatrix} = \hbar \Omega_\nu \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^\nu \\ Y^\nu \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

con $(X^\nu)_{mi} = X_{mi}^\nu$ e $(Y^\nu)_{mi} = Y_{mi}^\nu$.

Proprietá delle matrici A e B :

1) A é hermitiana (rispetto agli indici doppi mi, nj):

$$A_{mi,nj} = A_{nj,mi}^*$$

infatti:

$$\begin{aligned}
& \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle = \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \hat{H} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \\
& - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \hat{H} - \hat{H} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m | HF \rangle \\
& = \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \hat{H} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m - \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} - \delta_{n,m} \delta_{i,j} \hat{H} \\
& - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j \hat{H} + \delta_{n,m} \delta_{i,j} \hat{H} | HF \rangle \\
& = \langle HF | [\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j, [\hat{H}, \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m]] | HF \rangle = A_{nj,mi}^* \tag{3.46}
\end{aligned}$$

2) B é simmetrica

$$B_{mi,nj} = B_{nj,mi}$$

$$\begin{aligned}
& -\langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n]] | HF \rangle = \langle HF | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{H} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \\
& - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{H} - \hat{H} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m | HF \rangle \\
& = -\langle HF | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{H} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m + \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{H} - \hat{H} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n | HF \rangle \\
& = -\langle HF | [\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_n, [\hat{H}, \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m]] | HF \rangle = B_{nj,mi} \tag{3.47}
\end{aligned}$$

Forma esplicita di A e B :

$$\begin{aligned}
A_{mi,nj} & = \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle \\
& = \sum_{rs} \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [t_{rs} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle + \\
& + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle HF | [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\bar{v}_{pqrs} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] | HF \rangle \tag{3.48}
\end{aligned}$$

ora

$$\begin{aligned}
[\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] & = \hat{a}_r^\dagger \{\hat{a}_s, \hat{a}_n^\dagger\} \hat{a}_j - \hat{a}_n^\dagger \{\hat{a}_r^\dagger, \hat{a}_j\} \hat{a}_s \\
& = \delta_{s,n} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j - \delta_{r,j} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_s \tag{3.49}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] &= [\hat{a}_p^\dagger, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s + \hat{a}_r \hat{a}_p^\dagger [\hat{a}_q^\dagger, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] \hat{a}_s \hat{a}_r \\
 &+ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger [\hat{a}_s, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] \hat{a}_r + \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s [\hat{a}_r, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j] \\
 &= -\delta_{p,j} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r - \delta_{q,j} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \\
 &+ \delta_{s,n} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_r + \delta_{r,n} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_j
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, [\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_j]] &= \delta_{s,n} [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_j] - \delta_{r,j} [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_m, \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_s] \\
 &= \delta_{s,n} \delta_{m,r} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j - \delta_{s,n} \delta_{i,j} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_m \\
 &- \delta_{r,j} \delta_{m,n} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_s + \delta_{r,j} \delta_{i,s} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m
 \end{aligned} \tag{3.51}$$