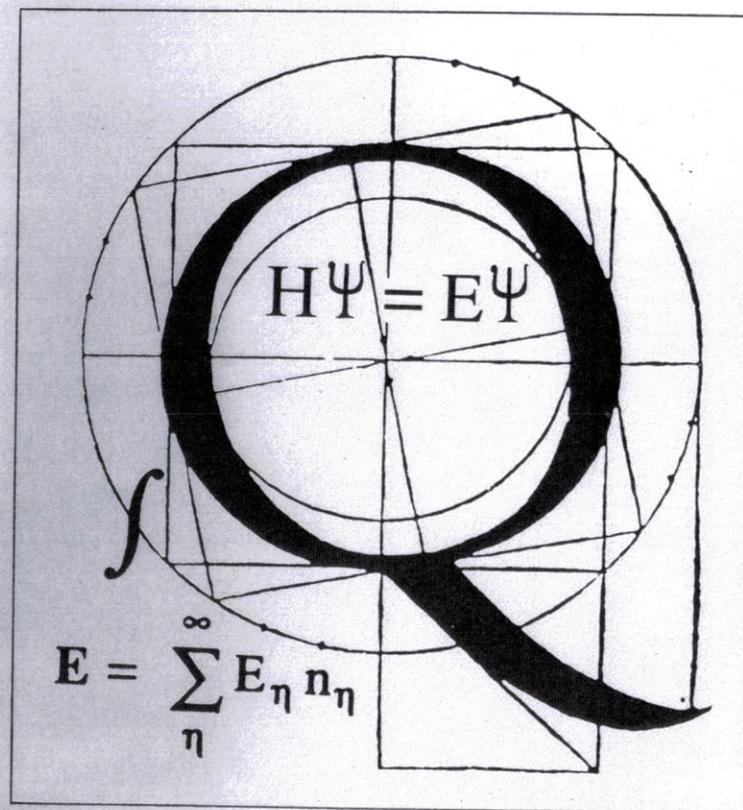




UNIVERSITAT
JAUME I

PASCUAL VICIANO
JOSEP PLANELLES



INTRODUCCION AL FORMALISMO DE LA SEGUNDA
CUANTIFICACION EN QUIMICA CUANTICA

Las presentes notas constituyen el núcleo teórico del curso del programa de doctorado del Departament de Ciències Experimentals titulado "Introducción al formalismo de la segunda cuantificación en Química Cuántica".

Este curso representa dos créditos del citado programa. Se trata de un curso introductorio, de modo que el único conocimiento previo que se requiere, un conocimiento **básico** de mecánicas clásica y cuántica, es alcanzable en cualquier ingeniería o licenciatura en Ciencias.

Durante los primeros siete capítulos se introduce el formalismo general. En el último capítulo se incluyen algunas de las contribuciones más recientes en este campo y algunas aplicaciones a cuyo desarrollo hemos contribuido los autores.

Los intereses específicos de los alumnos que asistan al curso así como la propia marcha de éste (que es lo que limita el tiempo real disponible) determinará el que realicen más o menos ejercicios prácticos así como que se aborden todos o parte de los tópicos del último capítulo.

Los autores quieren agradecer al servicio de publicaciones de la U.J.I. todas las facilidades y ayudas prestadas.

Castelló, octubre 1991

EDICIÓ

Publicacions de la Universitat Jaume I

IMPREMTA:

Sichet, S. L. • Polo Bernabé, 33 • Vila-real

Dipòsit legal CS-221-1992

CUANTIFICACION DE UN CAMPO CLASICO Y LA SEGUNDA CUANTIFICACION.

El principio de correspondencia de Bhor permite formular la mecánica de los cuantos o mecánica cuántica a partir de las ecuaciones de la mecánica clásica. El proceso de cuantificación de las ecuaciones clásicas de Hamilton de un sistema de partículas conduce a la ecuación cuántica de Schrödinger para dicho sistema. De modo análogo se puede proceder a la cuantificación de las ecuaciones clásicas del campo, en el caso de sistemas continuos, y obtener las ecuaciones del campo cuántico.

Volvamos sobre la ecuación de Schrödinger de un sistema de partículas. Esta es una ecuación diferencial con derivadas parciales respecto del espacio y del tiempo de la llamada función de onda que, a su vez, no es más que un campo escalar (asignación de un número a cada punto del espacio, para cada tiempo). Así pues podemos contemplar la ecuación de Schrödinger como una ecuación del campo y aplicar sobre ella la cuantificación, al igual que se realiza la cuantificación del campo clásico. De este modo se realiza una segunda cuantificación de las ecuaciones clásicas de Hamilton. Desde un punto de vista físico nada nuevo se añade recuanticando unas ecuaciones previamente cuantificadas. Desde un punto de vista matemático se obtiene una formulación alternativa de las ecuaciones de la mecánica cuántica de manejo mucho más sencillo en la mayoría de los casos

En los apartados siguientes presentaremos las formulaciones de Lagrange y Hamilton para sistemas clásicos y procederemos a su cuantificación. Aplicaremos a continuación el mismo procedimiento para cuantificar la ecuación de Schrödinger y obtener finalmente el operador hamiltoniano expresado en el formalismo de la llamada segunda cuantificación.

1. TRANSICION DE UN SISTEMA DISCRETO A UN SISTEMA CONTINUO: CLASICO

En el presente apartado vamos a obtener las formulaciones Lagrangiana y Hamiltoniana de sistemas continuos como caso límite de sistemas discretos de infinitas partículas. Por razón de sencillez, en vez de resolver el problema en general, abordaremos aquí el ejemplo de la varilla elástica ideal como límite de una cadena infinita de puntos materiales unidos por muelles de masa nula.

Consideremos por tanto una cadena infinita de puntos materiales separados una distancia a y unidos unos a otros por muelles de constante de elasticidad k . Supongamos que los puntos materiales sólo pueden moverse a lo largo de la dirección de la cadena. Si representamos por $q_i(t)$ el desplazamiento de la partícula i -ésima respecto a su posición de equilibrio, la energía cinética del sistema se expresa como,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m \dot{q}_i^2 \quad (1.1)$$

donde m es la masa de cada partícula y \dot{q}_i es la derivada respecto del tiempo de q_i . La energía potencial del sistema es la suma de las energías potenciales de los muelles que están estirados o comprimidos respecto de su posición de equilibrio:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i k (q_{i+1} - q_i)^2 \quad (1.2)$$

Combinando las ecuaciones (1.1) y (1.2) obtenemos la lagrangiana del sistema. Esta se puede expresar como la suma de lagrangianas asociadas a cada índice i ,

$$\begin{aligned} L &= T - V \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m \dot{q}_i^2 - k (q_{i+1} - q_i)^2 \end{aligned}$$

$$= \sum_i L_i \quad ; \quad L_i = \frac{1}{2} m \dot{q}_i^2 - k (q_{i+1} - q_i)^2 \quad (1.3)$$

Vamos a introducir en esta ecuación un parámetro a , el cual va a facilitar el paso desde el sistema discreto al continuo,

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2} \sum_i a \frac{m}{a} \dot{q}_i^2 - k a \left(\frac{q_{i+1} - q_i}{a} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_i a \rho \dot{q}_i^2 - g a \left(\frac{q_{i+1} - q_i}{a} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde hemos llamado ρ al cociente m/a , que representa la densidad de masa lineal del sistema, y g al producto $k \cdot a$, que representa el módulo de Young(*) del sistema elástico. Hemos supuesto anteriormente que nuestro sistema es homogéneo y que las vibraciones son elásticas, como consecuencia ρ y g son dos constantes de nuestro sistema.

Estudiar el comportamiento del sistema cuando tiende a un sistema continuo es considerar el sistema cuando a tiende a cero. Ello supone pasar de un sistema formado por un conjunto infinito numerable de partículas, a un sistema que posee un conjunto no numerable de partículas. En este proceso el índice entero i , que etiqueta los diferentes puntos materiales pasa a ser un índice continuo x , y el momento lineal asociado p_i pasa a ser un campo escalar $p(x)$. Además, cuando a tiende a cero tenemos que,

(*) La definición de módulo de Young en coordenadas generalizadas A , a (fuerza y desplazamiento generalizados) la expresamos como,

$$g = - a \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{\tau}$$

(expresión que coincide con la inversa del coeficiente de compresibilidad isotérmica χ_T).

En el caso del hilo fino la fuerza generalizada es la tensión, τ , y el desplazamiento generalizado la longitud del hilo. Tenemos pues que,

$$g = - L \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{\tau}$$

Para el caso que consideramos de muelles ideales, podemos relacionar la tensión y la deformación por medio de la ley de Hooke,

$$\tau = - k(L - L_0)$$

Ello conduce a la expresión final: $g = k L$.

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{q_{i+1} - q_i}{a} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{q(x+a) - q(x)}{a} = \frac{dq}{dx} \quad (1.5)$$

Asimismo, el sumatorio se convierte en integral, con lo que la lagrangiana del sistema continuo se expresa como:

$$L = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\rho (\dot{q}(x,t))^2 - g \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

Veamos ahora como se expresan las ecuaciones de Lagrange y de Hamilton de sistemas continuos. Para ello partimos de la ecuación de Lagrange para un sistema de partículas discretas.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0; \forall j \quad (1.7)$$

donde L viene definida por la ecuación (1.3).

Consideremos en primer lugar el termino $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$.

$$\frac{\partial}{\partial \dot{q}_j} \left[\frac{1}{2} \sum_i m \dot{q}_i^2 - k (q_{i+1} - q_i)^2 \right] =$$

$$\frac{1}{2} \sum_i m \frac{\partial (\dot{q}_i)^2}{\partial \dot{q}_j} =$$

$$\frac{1}{2} \sum_i m \frac{\partial (\dot{q}_i)^2}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_j} =$$

$$\sum_i m \dot{q}_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_j} \quad (1.8)$$

En el caso discreto resulta evidente que,

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_j} = \delta_{j,i} \quad (1.9)$$

y que,

$$\frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{j,i} \quad (1.10)$$

donde $\delta_{j,i}$ representa la función delta de Kronecker. Así, podemos escribir la ecuación (1.8) como,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = \sum_i m \dot{q}_i \delta_{j,i} = m \dot{q}_j \quad (1.11)$$

Cuando consideramos un sistema continuo debemos sustituir la función delta de Kronecker por la función delta de Dirac, $\delta(x-x')$, la cual se define como:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \delta(x-x') = f(x') \quad (1.12)$$

De modo análogo a como una función $\delta_{j,i}$ escoge el término $i=j$ en el sumatorio extendido sobre un índice i , la función $\delta(x-x')$ escoge el valor x' en una integral extendida en un intervalo de la variable continua x . Formalmente, podemos establecer las siguientes correspondencias con las ecuaciones (1.9) y (1.10) para el caso de un sistema continuo:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{q}_j} = \delta_{j,i} \Rightarrow \frac{\partial \dot{q}(x)}{\partial \dot{q}(x')} = \delta(x-x') \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{j,i} \Rightarrow \frac{\partial q(x)}{\partial q(x')} = \delta(x-x') \quad (1.14)$$

A partir de estas ecuaciones podemos obtener las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial f(q(x))}{\partial q(x')} = \frac{\partial f(q(x))}{\partial q(x)} \frac{\partial q(x)}{\partial q(x')} = \frac{\partial f(q(x))}{\partial q(x)} \delta(x-x') \quad (1.15)$$

que es la aplicación de la regla de la cadena de la derivación, y,

$$\frac{\partial}{\partial \dot{q}(x')} \frac{\partial q(x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial q(x)}{\partial \dot{q}(x')} = \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') \quad (1.16)$$

que ha sido obtenida con el concurso de la condición de Schwarz de derivadas cruzadas. Ambas expresiones nos permiten hallar las ecuaciones de Lagrange para un medio continuo. En el caso particular de una varilla vibrante la ecuación correspondiente a (1.11) se obtiene derivando la lagrangiana del sistema, ecuación (1.6), respecto de la variable $q(x')$,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}(x')} = \frac{\partial}{\partial \dot{q}(x')} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\rho (\dot{q}(x,t))^2 - g \left(\frac{\partial q(x,t)}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (1.17)$$

De modo análogo a como el operador $\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}$ y el sumatorio conmutan en la ecuación (1.8), la derivada parcial respecto $\dot{q}(x')$ y la integral también conmutan en (1.17). Como primera consecuencia el término correspondiente a la energía potencial del sistema puede omitirse ya que no depende de $\dot{q}(x')$. Todo ello conduce a que,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}(x')} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial}{\partial \dot{q}(x')} \left[\frac{\rho}{2} (\dot{q}(x))^2 \right] \quad (1.18)$$

Aplicando la regla de la cadena para la derivación obtenemos,

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}(x')} &= \rho \int_{-\infty}^{+\infty} dx \dot{q}(x) \frac{\partial \dot{q}(x)}{\partial \dot{q}(x')} = \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}(x')} &= \rho \int_{-\infty}^{+\infty} dx \dot{q}(x) \delta(x-x') = \rho \dot{q}(x') \end{aligned} \quad (1.19)$$

A partir de este resultado podemos establecer el siguiente paralelismo para definir el momento conjugado canónico de $q(x')$:

En un sistema discreto el momento conjugado canónico se define como,

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.20)$$

por analogía, el momento conjugado canónico de un sistema continuo viene dado por,

$$\pi(x) = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}(x)} = \rho \dot{q}(x) \quad (1.21.1)$$

Consideremos ahora la derivada de la función lagrangiana respecto de la coordenada $q(x')$. Para ello nos serviremos de las relaciones (1.15) y (1.16). Además, podemos omitir de entrada el término correspondiente a la energía cinética en la función lagrangiana ya que no depende de $q(x')$. Con todo ello tenemos que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial q(x')} &= \frac{\partial}{\partial q(x')} \left[-\frac{g}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{\partial q(x)}{\partial x} \right)^2 \right] = \\ &= -\frac{g}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \left(\frac{\partial q(x)}{\partial x} \right)^2}{\partial \left(\frac{\partial q(x)}{\partial x} \right)} \frac{\partial^2 q(x)}{\partial x \partial q(x')} = \\ &= -g \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial q(x)}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') \end{aligned} \quad (1.21.2)$$

Integral que podemos resolver por partes. En dicha resolución debemos tener presente que la función $\delta(x-x')$ se anula en los límites $\pm\infty$ puesto que x' es algún número real concreto. Así pues,

$$-g \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial q(x)}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') = g \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial^2 q(x)}{\partial x^2} \delta(x-x') =$$

$$g \frac{\partial^2 q(x')}{\partial x'^2} \quad (1.22)$$

Por tanto sustituyendo las ecuaciones (1.19) y (1.22) en la ecuación de Lagrange obtenemos la ecuación de movimiento de una varilla vibrante unidimensional e infinita:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}(x)} - \frac{\partial L}{\partial q(x)} = \rho \ddot{q}(x) - g \frac{\partial^2 q(x)}{\partial x^2} = 0 \quad (1.23)$$

En sistemas discretos la función hamiltoniana se puede obtener a partir de la lagrangiana mediante la siguiente transformación:

$$H = \sum_i \dot{q}_i p_i - L \quad (1.24)$$

su homóloga en un sistema continuo es,

$$H = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \dot{q}(x) \pi(x) - L$$

que en el caso de una varilla vibrante unidimensional se particulariza en,

$$= \frac{1}{2\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \pi(x)^2 + \frac{g}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{\partial q(x)}{\partial x} \right)^2 \quad (1.25)$$

Las ecuaciones del movimiento de Hamilton para un sistema continuo las obtenemos por analogía a la mecánica de partículas,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \dot{q}(x) = \frac{\partial H}{\partial \pi(x)} = \frac{1}{\rho} \pi(x) \quad (1.26)$$

y

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \Rightarrow \dot{\pi}(x) = -\frac{\partial H}{\partial q(x)} = g \frac{\partial^2 q(x)}{\partial x^2} \quad (1.27)$$

Por tanto hemos podido reescribir en un ejemplo los formalismos de Lagrange y Hamilton para los sistemas continuos como caso límite de sistemas discretos. En general, siempre y cuando podamos resolver las integrales resultantes de las ecuaciones (1.19) y (1.21.2), podremos obtener de forma análoga las ecuaciones del movimiento para cualquier sistema continuo.

2 TRANSICIÓN DE UN SISTEMA DISCRETO A UN SISTEMA CONTINUO CUANTICO.

La cuantificación de un sistema discreto de partículas implica la sustitución de las coordenadas q_i y sus correspondientes momentos canónicos p_i , por operadores:

$$q_i \Rightarrow q_i \text{ (operador)}$$

$$p_i \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i} \text{ (operador)} \quad (2.1)$$

donde \hbar es la constante de Planck, h , dividida por 2π . Estos operadores satisfacen la siguientes reglas de conmutación,

$$[p_i, q_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{i,j}$$

$$[q_i, q_j] = 0 = [p_i, p_j] \quad (2.2)$$

En el apartado anterior vimos como en el caso de un sistema continuo, la coordenada q_i se transformaba en el campo $q(x)$, y en lugar del momento canónico conjugado de un sistema discreto p_i obteníamos el momento $\pi(x)$. Recordemos que x representa a una etiqueta de carácter continuo del mismo modo que i efectúa las funciones de etiqueta discreta. También obtuvimos las reglas de derivación a tener en cuenta en el caso de funciones que dependían de variables continuas. Por tanto estamos en condiciones de establecer para sistemas continuos las siguientes correspondencias que nos permitirán cuantificar dichos sistemas:

$$q(x) \Rightarrow q(x) \text{ (operador)}$$

$$\pi(x) \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q(x)} \text{ (operador)} \quad (2.3)$$

A partir de estas relaciones y de la ecuación (1.14) podemos obtener las reglas de conmutación que cumplen estos operadores. Así, por ejemplo,

$$\begin{aligned} [\pi(x), q(x')] &= \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{\partial}{\partial q(x)} q(x') - q(x') \frac{\partial}{\partial q(x)} \right\} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left\{ q(x') \frac{\partial}{\partial q(x)} + \delta(x-x') - q(x') \frac{\partial}{\partial q(x)} \right\} \\ &= \frac{\hbar}{i} \delta(x-x') \end{aligned} \quad (2.4)$$

Este conmutador, que se corresponde con el obtenido para el sistema discreto cuantificado, se puede obtener por sustitución formal de la función delta de Kronecker por la delta de Dirac en las reglas de conmutación de un sistema discreto:

$$\frac{\hbar}{i} \delta_{i,j} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \delta(x-x') \quad (2.5)$$

De forma similar podemos obtener las restantes reglas de conmutación para sistemas continuos,

$$[q(x), q(x')] = 0 = [\pi(x), \pi(x')] \quad (2.6)$$

por tanto, y al igual que ocurría en los sistemas clásicos, podemos establecer una correspondencia entre las ecuaciones para un sistema discreto y un sistema continuo cuantificados.

3. QUANTIFICACION DE LA FUNCION DE ONDA DE SCHRÖDINGER: SISTEMAS BOSONICOS

La función de onda de Schrödinger es un campo escalar. Dicha función, para el caso de una partícula sometida a un potencial $V(r)$ obedece la ecuación del movimiento,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r,t) + V(r) \Psi(r,t) = i\hbar \dot{\Psi}(r,t)$$

$$\dot{\Psi}(r,t) = \frac{d\Psi(r,t)}{dt} \quad (3.1)$$

donde $\Psi(r,t)$ es la función de onda y \mathbf{r} representa las coordenadas espaciales.

En el caso en que $\Psi(r,t)$ sea una función compleja y $V(r)$ represente un potencial real, podemos dividir el conjunto de funciones que satisfacen la ecuación (3.1) en dos partes. Estos dos subconjuntos cumplen que todas y cada una de las funciones que componen uno de ellos tiene su función compleja conjugada en el otro subconjunto y viceversa, así pues,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^*(r,t) + V(r) \Psi^*(r,t) = -i\hbar \dot{\Psi}^*(r,t) \quad (3.2)$$

Además, siempre y cuando $V(r)$ no sea una función explícita del tiempo podremos definir para un sistema descrito por la ecuación (3.1) una función lagrangiana(*) dada por,

(*) Notese que la lagrangiana de un sistema dinámico no es única. Dado un sistema podemos obtener varias funciones lagrangianas relacionadas entre si por medio de,

$$L'(q, \dot{q}, t) = L(q, \dot{q}, t) + \frac{dF}{dt}$$

donde F es cualquier función derivable dependiente de las coordenadas y el tiempo (Goldstein 1988, p.25).

$$L = \int d\mathbf{r} \mathfrak{L}$$

$$= \int d\mathbf{r} \Psi^*(r,t) \left\{ i\hbar \dot{\Psi}(r,t) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r,t) - V(r) \Psi(r,t) \right\} \quad (3.3)$$

ya que la aplicación de la ecuación de Lagrange correspondiente a L definida en (3.3) da lugar a la ecuación de movimiento (3.1). En efecto,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}^*(r,t)} \right) - \frac{\partial L}{\partial \Psi^*(r,t)} = 0 =$$

$$- \left\{ i\hbar \dot{\Psi}(r,t) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r,t) - V(r) \Psi(r,t) \right\} \quad (3.4)$$

Análogamente podemos obtener (3.2):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}(r,t)} \right) - \frac{\partial L}{\partial \Psi(r,t)} = 0 =$$

$$- \left\{ -i\hbar \dot{\Psi}^*(r,t) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^*(r,t) - V(r) \Psi^*(r,t) \right\} \quad (3.5)$$

El momento canónico conjugado asociado a $\Psi(r,t)$ es,

$$\pi(r,t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}(r,t)} = -\frac{\hbar}{i} \dot{\Psi}^*(r,t) \quad (3.6)$$

La función hamiltoniana puede obtenerse a partir de la Lagrangiana aplicando la transformada de Lagrange,

$$H = \int d\mathbf{r} (\pi(r,t) \dot{\Psi}(r,t) - \mathfrak{L}) =$$

$$\int dr \left\{ i\hbar \dot{\Psi}(r,t) \Psi^*(r,t) - i\hbar \Psi^*(r,t) \dot{\Psi}(r,t) - \Psi^*(r,t) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r,t) + \Psi^*(r,t) V(r) \Psi(r,t) \right\} =$$

$$\int dr \Psi^*(r,t) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \Psi(r,t) \quad (3.7)$$

Obsérvese que el factor entre corchetes es el operador hamiltoniano de una partícula bajo la acción de un campo $V(r)$. Este operador tiene un conjunto de funciones propias que cumplen la siguiente ecuación,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \phi_\mu(r) = E_\mu \phi_\mu(r) \quad (3.8)$$

donde E_μ es la energía asociada a la función ϕ_μ . El conjunto de las funciones ϕ_μ normalizadas pueden constituir una base ortonormal (si las funciones degeneradas se escogen previamente ortogonales entre si). Los estados estacionarios, $\phi_\mu(r,t)$, del sistema descrito por dicho operador hamiltoniano son el producto de un factor de fase dependiente del tiempo (el cual incluye además el autovalor E_μ asociado al elemento ϕ_μ de la base $\{\phi_\mu\}$) multiplicado por el elemento de la base $\phi_\mu(r)$,

$$\phi_\mu(r,t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_\mu t} \phi_\mu(r) \quad (3.9)$$

Por tanto podemos expandir la función de campo como,

$$\Psi(r,t) = \sum_{\mu} b_{\mu}(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mu} t} \phi_{\mu}(r) \quad (3.10)$$

donde $\{b_{\mu}(0)\}$ son los coeficientes del desarrollo. Si agrupamos cada coeficiente con su correspondiente función $e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mu} t}$ obtendremos unas funciones $b_{\mu}(t)$ de-

pendientes del tiempo que se comportan como coeficientes en la expansión de la función de campo con respecto del conjunto de base ortonormal $\{\phi(r)\}$,

$$\Psi(r,t) = \sum_{\mu} b_{\mu}(t) \phi_{\mu}(r) \quad (3.11)$$

En consecuencia, dichos coeficientes se podrán expresar del siguiente modo:

$$b_{\mu}(t) = \int dr \Psi(r,t) \phi_{\mu}^*(r) \quad (3.12)$$

De forma análoga expandimos la función de campo $\Psi^*(r,t)$ como,

$$\Psi^*(r,t) = \sum_{\mu} b_{\mu}^{\dagger}(t) \phi_{\mu}^*(r) \quad (3.13)$$

donde b_{μ}^{\dagger} se expresará como,

$$b_{\mu}^{\dagger}(t) = \int dr \Psi^*(r,t) \phi_{\mu}(r) = b_{\mu}^{\dagger}(0) e^{\frac{i}{\hbar} E_{\mu} t} \quad (3.14)$$

Si sustituimos las ecuaciones (3.11) y (3.13) en la función hamiltoniana, ecuación (3.7), obtenemos,

$$H = \sum_{\mu,\eta} \int dr b_{\mu}^{\dagger}(t) \phi_{\mu}^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} b_{\eta}(t) \phi_{\eta}(r)$$

$$= \sum_{\mu,\eta} E_{\eta} b_{\mu}^{\dagger}(t) b_{\eta}(t) \int dr \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\eta}(r)$$

$$= \sum_{\mu,\eta} E_{\eta} b_{\mu}^{\dagger}(t) b_{\eta}(t) \delta_{\mu,\eta} = \sum_{\eta} E_{\eta} b_{\eta}^{\dagger}(t) b_{\eta}(t) \quad (3.15)$$

expresión de la hamiltoniana en función de las energías asociadas a las funciones de base $\{\phi_\mu(r)\}$ y de los coeficientes de la expansión. A partir de las ecuaciones (3.12), (3.14) y de la definición de corchete de Poisson,

$$\{u, v\} = \frac{\partial u}{\partial \Psi(r, t)} \frac{\partial v}{\partial \pi(r, t)} - \frac{\partial v}{\partial \Psi(r, t)} \frac{\partial u}{\partial \pi(r, t)}, \quad (3.16)$$

obtenemos que los conjuntos de coeficientes $\{b_\mu^\dagger(t)\}$ y $\{b_\mu(t)\}$ forman un sistema de corchetes de Poisson fundamentales ya que cumplen,

$$\begin{aligned} \{b_\mu(t), b_\eta^\dagger(t)\} &= \frac{1}{i\hbar} \delta_{\mu, \eta} \\ \{b_\mu(t), b_\eta(t)\} &= 0 = \{b_\mu^\dagger(t), b_\eta^\dagger(t)\} \quad \forall \mu, \eta \end{aligned} \quad (3.17)$$

Una característica que presentan los sistemas fundamentales de Poisson es el ser invariantes bajo transformaciones canónicas. Por tanto $\{b_\mu^\dagger(t)\}$ y $\{b_\mu(t)\}$ pueden considerarse como un sistema de coordenadas canónicas, siendo unos buenos candidatos para cuantificar el sistema. Cuando utilizamos los corchetes de Poisson el principio de correspondencia de Borh se aplica del siguiente modo:

$$\{u, v\} \Rightarrow \frac{1}{i\hbar} [u, v] \quad (3.18)$$

proceso en el cual las variables y/o funciones u, v pasan a ser operadores del sistema cuantificado. Así pues los coeficientes $\{b_\mu^\dagger(t)\}$ y $\{b_\mu(t)\}$ se transforman en los operadores $\{b_\mu^\dagger\}$ y $\{b_\mu\}$ que cumplen las siguientes relaciones de conmutación,

$$[b_\mu, b_\eta^\dagger] = \delta_{\mu, \eta} \quad (3.19)$$

$$[b_\mu, b_\eta] = 0 = [b_\mu^\dagger, b_\eta^\dagger] \quad \forall \mu, \eta \quad (3.20)$$

sistema de conmutadores que es equivalente al obtenido en las ecuaciones (2.4) y (2.6).

El operador hamiltoniano se obtiene a partir de la ecuación (3.15) al hacerle corresponder a los coeficientes sus respectivos operadores,

$$H = \sum_{\eta} E_{\eta} b_{\eta}^{\dagger} b_{\eta}. \quad (3.21)$$

Veamos ahora como actúan estos operadores. Para ello consideremos un sistema de partículas independientes. En dichos sistemas podemos siempre expresar la energía como suma de energías de las partículas constituyentes. Pero ¿que tipo de partículas debemos considerar, bosones o fermiones?. ¿A cuál de ellas será aplicable el formalismo desarrollado?. En todo el razonamiento anterior no se ha hecho mención del carácter estadístico -fermiónico o bosónico- de las partículas estudiadas. Esto ha sido así porque hemos seguido un tratamiento no relativista. Es sabido que en tal tipo de tratamiento el carácter estadístico de las partículas se impone como una restricción a posteriori (ocupación 0 ó 1 para fermiones -principio de Pauli- o no restricción en los número de ocupación para bosones). Vamos a permitir cualquier ocupación n_{η} . Consideramos por tanto el caso bosónico. La energía de un sistema de bosones independientes se expresa como suma de las energías de cada uno de los bosones constituyentes del sistema,

$$E = \sum_{\eta} E_{\eta} n_{\eta}, \quad (3.22)$$

donde n_{η} es la ocupación de la función $\phi_{\eta}(r)$. La comparación de esta ecuación con la (3.21) sugiere relacionar el producto $b_{\eta}^{\dagger} b_{\eta}$ con el operador correspondiente al número de ocupación de la función ϕ_{η} , pero dejamos la comprobación de este punto para mas adelante.

Llamemos $|\Psi\rangle$ a una función de onda estacionaria correspondiente a un conjunto de bosones independientes cuya energía es E , la cual cumplirá la ecuación estacionaria de Schrödinger,

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (3.23)$$

Vamos a aplicar el operador H dado en (3.21) a la función $|\Psi'\rangle = b_\mu^\dagger |\Psi\rangle$,

$$\begin{aligned} \sum_{\eta} E_{\eta} b_{\eta}^{\dagger} b_{\eta} b_{\mu}^{\dagger} |\Psi\rangle &= \sum_{\eta} E_{\eta} b_{\eta}^{\dagger} (\delta_{\eta,\mu} + b_{\mu}^{\dagger} b_{\eta}) |\Psi\rangle = \\ &\left(E_{\mu} b_{\mu}^{\dagger} + b_{\mu}^{\dagger} \sum_{\eta} E_{\eta} b_{\eta}^{\dagger} b_{\eta} \right) |\Psi\rangle, \end{aligned} \quad (3.24)$$

teniendo en cuenta (3.23), la ecuación anterior se convierte en,

$$H b_{\mu}^{\dagger} |\Psi\rangle = E_{\mu} b_{\mu}^{\dagger} |\Psi\rangle + b_{\mu}^{\dagger} H |\Psi\rangle = (E_{\mu} + E) b_{\mu}^{\dagger} |\Psi\rangle. \quad (3.25)$$

Veamos que si $|\Psi\rangle$ es una función de onda estacionaria de un sistema de bosones, $b_{\mu}^{\dagger} |\Psi\rangle$ es otra función de onda estacionaria que tiene una energía incrementada respecto de $|\Psi\rangle$ en la cantidad correspondiente a la energía de un bosón en el estado μ , o sea, $b_{\mu}^{\dagger} |\Psi\rangle$ contiene un bosón más que $|\Psi\rangle$ y éste se encuentra en el estado μ . Por esta razón llamaremos operadores de creación a los operadores b_{μ}^{\dagger} .

Si repetimos el proceso precedente pero tomando $|\Psi'\rangle = b_{\mu} |\Psi\rangle$ comprobamos inmediatamente que,

$$H b_{\mu} |\Psi\rangle = (E - E_{\mu}) b_{\mu} |\Psi\rangle \quad (3.26)$$

que induce la interpretación de b_{μ} como operador de aniquilación.

Si nos restringimos a las soluciones discretas de la ecuación de Schrödinger, los operadores de creación-destrucción hacen las veces de puente entre los diversos subespacios de Hilbert N-partícula ($N = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$) que constituyen el espacio de Fock. Por esta razón podemos expresar cualquier función del espacio de Fock como un operador, formado por operadores de creación y destrucción, actuando sobre una función de referencia. En general se

toma como función de referencia el estado vacío $|0\rangle$. Esta elección presenta la ventaja que cualquier función del espacio de Fock se podrá representar como un producto de operadores de creación sobre el estado vacío.

$$|\chi(r)\rangle = \prod_i (b_i^{\dagger})^{n_i} |0\rangle \quad (3.27)$$

Dicho estado vacío se define como aquel estado que presenta ocupación nula en cualquier orbital, o sea,

$$b_{\eta} |0\rangle = 0 ; \forall \eta. \quad (3.28)$$

Definimos el estado vacío, $\langle 0|$, del espacio dual de Fock por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \langle 0|0\rangle &= 1 \\ \langle 0| b_{\eta}^{\dagger} &= 0 ; \forall \eta. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Este estado nos permite expresar las funciones del espacio dual como,

$$\langle \chi(r)| = \prod_i \langle 0| (b_i)^{n_i} \quad (3.30)$$

Así pues, podemos expresar operadores y funciones en términos de operadores de creación-destrucción. A partir del álgebra de estos operadores podremos estimar valores propios, promedios y funciones propias. Un ejemplo especialmente sencillo de como podemos obtenerlos lo constituye el oscilador armónico cuantificado.

Finalmente volvamos sobre el significado del producto $b_{\eta}^{\dagger} b_{\eta}$. Llamemos n_{μ} a dicho producto y veamos su acción sobre un estado monopartícula $|\eta\rangle$. La ecuación (3.27) particularizada para expresar el estado $|\eta\rangle$ es como sigue,

$$|\eta\rangle = b_{\eta}^{\dagger} |0\rangle \quad (3.31)$$

La acción de n_μ sobre dicho estado viene dada, pues, por

$$n_\mu |\eta\rangle = b_\mu^\dagger b_\mu b_\eta^\dagger |0\rangle, \quad (3.32)$$

que con ayuda de las reglas de conmutación (3.19) y (3.20) y de la ecuación (3.28), se convierte en,

$$\begin{aligned} n_\mu |\eta\rangle &= b_\mu^\dagger (\delta_{\mu\eta} + b_\eta^\dagger b_\mu) |0\rangle = \delta_{\mu\eta} b_\mu^\dagger |0\rangle \\ &= \delta_{\mu\eta} b_\eta^\dagger |0\rangle = \delta_{\mu\eta} |\eta\rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

vemos que la ecuación (3.33) tiene la forma de una ecuación de valores propios para n_μ , coincidiendo el valor propio, en este caso, con la ocupación orbital μ en el estado propio $|\eta\rangle$.

El resultado obtenido es acorde con la sugerencia que se sigue de la comparación de las ecuaciones (3.21) y (3.22). Veamos si se trata de un resultado general. Para ello, en una segunda etapa vamos a considerar la acción de n_η sobre el estado $|i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle$ en el cual las potencias son números de ocupación de las distintas funciones monopartícula. El análogo de (3.31) es,

$$|i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle = (b_i^\dagger)^{n_i} (b_j^\dagger)^{n_j} \dots (b_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle. \quad (3.34)$$

La acción de n_μ se escribe,

$$n_\mu |i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle = b_\mu^\dagger b_\mu (b_i^\dagger)^{n_i} (b_j^\dagger)^{n_j} \dots (b_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle \quad (3.35)$$

Ahora supongamos que μ no presente ocupación en $|i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle$. En tal caso b_μ conmuta con todos los creadores que tiene a su derecha hasta ubicarse frente al estado vacío $|0\rangle$ y aplicar sobre él. De nuevo la ecuación (3.28) nos dice que el resultado es cero.

Imaginemos ahora el caso contrario, en que μ sea uno de los estados monopartícula ocupados; por ejemplo el j . O sea, $\mu = j$. Entonces, las reglas de conmutación (3.19) y (3.20) permiten escribir que,

$$\begin{aligned} b_j^\dagger b_j (b_i^\dagger)^{n_i} (b_j^\dagger)^{n_j} \dots (b_k^\dagger)^{n_k} &= (b_i^\dagger)^{n_i} b_j^\dagger b_j (b_j^\dagger)^{n_j} \dots (b_k^\dagger)^{n_k} = \\ &= (b_i^\dagger)^{n_i} b_j^\dagger (1 + b_j^\dagger b_j) (b_j^\dagger)^{n_j-1} \dots (b_k^\dagger)^{n_k} \\ &= (b_i^\dagger)^{n_i} \left[(b_j^\dagger)^{n_j} + (b_j^\dagger) (1 + b_j^\dagger b_j) (b_j^\dagger)^{n_j-2} \right] \dots (b_k^\dagger)^{n_k} \\ &= (b_i^\dagger)^{n_i} \left[2 (b_j^\dagger)^{n_j} + (b_j^\dagger) (1 + b_j^\dagger b_j) (b_j^\dagger)^{n_j-3} \right] \dots (b_k^\dagger)^{n_k} \\ &= (b_i^\dagger)^{n_i} \left[3 (b_j^\dagger)^{n_j} + (b_j^\dagger) (1 + b_j^\dagger b_j) (b_j^\dagger)^{n_j-4} \right] \dots (b_k^\dagger)^{n_k} \\ &= \dots = n_j (b_i^\dagger)^{n_i} (b_j^\dagger)^{n_j} \dots (b_k^\dagger)^{n_k}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Podemos pues fundir ambas posibilidades en una única ecuación,

$$n_\mu |i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle = (n_i \delta_{i,\mu} + n_j \delta_{j,\mu} + \dots + n_k \delta_{k,\mu}) |i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle \quad (3.37)$$

De nuevo (3.37) corrobora que n_μ es el operador número de ocupación. Podemos seguir el proceso inductivo considerando finalmente una función de bosones interactuantes. Puesto que el conjunto de funciones $|i^{n_i} j^{n_j} \dots k^{n_k}\rangle$ constituyen un conjunto completo, cualquier función general se podrá expresar como combinación lineal de este conjunto. En consecuencia la acción de n_μ sobre cada componente de la función dará lugar a su respectivo número de ocupación. Multiplicado éste por el coeficiente de dicha componente y sumados todos los productos obtendremos un número que si bien no será, en general, entero, mantiene el significado de número de ocupación (fraccionario) de la función monopartícula μ en la función de onda del sistema de bosones interactuantes.

4. QUANTIFICACION DE LA FUNCION DE ONDA DE SCHRÖDINGER: SISTEMAS FERMIONICO

Durante todo el desarrollo del apartado anterior no se ha impuesto ninguna restricción ligada al carácter bosónico de las partículas implicadas en dicho estudio. Al contrario, hemos permitido cualquier número de ocupación. El carácter simétrico del estado de un sistema de bosones independientes respecto de su intercambio, simplemente, ha resultado ser compatible con el formalismo desarrollado y en particular, con las reglas de conmutación (3.19) y (3.20).

Para el caso de fermiones debemos imponer de algún modo que la ocupación orbital de un sistema de partículas independientes sea cero o uno (principio de antisimetría). Es obvio que las reglas de conmutación (3.19) y (3.20) son incompatibles con el carácter antisimétrico de la función de onda de sistemas fermiónicos por lo que lo son con la ocupación orbital 0 ó 1 que de ella se deriva.

Escribamos el conmutador de a, b por medio de la siguiente ecuación,

$$[a, b] = a * b + (-1)^p \mathcal{P}_{12} (a * b) \quad (4.1)$$

en la que \mathcal{P}_{12} es la transposición que cambia a por b , y p la paridad de dicha permutación.

Ahora hagamos notar que el conmutador de a, b no es más que la suma antisimetrizada de su producto y que las conmutaciones de creadores y/o aniquiladores igualadas a deltas de Kronecker son compatibles con funciones de onda simétricas.

Parece intuitivo invertir esta dualidad, es decir, considerar que la operación dual a (4.1), es decir la suma simetrizada, que representamos por

$$\{a, b\} = a * b + \mathcal{P}_{12} (a * b), \quad (4.2)$$

igualada a los mismos deltas de Kronecker, sea compatible con funciones de ondas antisimetrizadas.

Lo cierto es que aunque nuestro razonamiento ha sido puramente heurístico, el resultado no sólo cumple las hipótesis realizadas, sino que es correcto.

Verdaderamente, la teoría cuántica no relativista no contempla el carácter bosónico o fermiónico de las partículas si no como una imposición "a posteriori". No es de extrañar que dicho carácter deba ser impuesto en la segunda cuantificación de modo (arbitrario) que permita obtener la simetría permutacional adecuada en el formalismo resultante.

Las reglas de anticonmutación siguientes,

$$\begin{aligned} \{b_\mu, b_\eta^\dagger\} &= \delta_{\mu, \eta} \\ \{b_\mu, b_\eta\} &= 0 = \{b_\mu^\dagger, b_\eta^\dagger\} \end{aligned} \quad (4.3)$$

que hemos "obtenido" desde (3.19), (3.20) y (4.2) permiten mantener la invarianza traslacional de las ecuaciones del movimiento, la obtención del estado fundamental estable del sistema y dar una correcta interpretación de las energías y momentos obtenidos en la cuantificación del campo relativista (Itzykson J.B., 1980).

Al igual que el en caso bosónico, para un sistema de partículas independientes, podemos expresar el operador hamiltoniano en función de operadores número de ocupación, definidos de idéntica forma que para bosones,

$$H = \sum_{\eta} E_{\eta} \hat{n}_{\eta} ; \hat{n}_{\eta} = b_{\eta}^{\dagger} b_{\eta} \quad (4.4)$$

pero ahora los valores propios de los operadores número de ocupación fermiónicos son 0 y 1.

5 MATRIZ DE DENSIDAD. OPERADOR DE DENSIDAD.

Dada una función N-partícula Ψ_L normalizada, definimos la matriz de densidad no reducida o de orden N como (McWeeny 1960),

$$\Gamma_{LL}^{(N)}(r'_1, r'_2, \dots, r'_N; r_1, r_2, \dots, r_N) = N! \Psi_L^*(r'_1, r'_2, \dots, r'_N) \Psi_L(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (5.1)$$

tal que,

$$\int dr_1 \dots dr_N \Gamma_{LL}^{(N)}(r_1, r_2, \dots, r_N; r_1, r_2, \dots, r_N) = N! \quad (5.2)$$

Análogamente se define la matriz reducida de orden p (p-RDM) que es aquella que implica integrar sobre las variables de (N-p) partículas,

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(r'_1, r'_2, \dots, r'_p; r_1, r_2, \dots, r_p) = \binom{N}{p} p! \int dr_{p+1} dr_{p+2} \dots dr_N \Psi_L^*(r'_1, \dots, r'_p, r_{p+1}, \dots, r_N) \Psi_L(r_1, \dots, r_p, r_{p+1}, \dots, r_N) \quad (5.3)$$

la cual cumple que,

$$\int dr_1 \dots dr_p \Gamma_{LL}^{(p)}(r_1, r_2, \dots, r_p; r_1, r_2, \dots, r_p) = \binom{N}{p} p! \quad (5.4)$$

En particular la matriz de densidad de primer orden (1-RDM) para el estado Ψ_L es,

$$\Gamma_{LL}(r', r) = N \int dr_2 \dots dr_N \Psi_L^*(r', r_2, \dots, r_N) \Psi_L(r, r_2, \dots, r_N) \quad (5.5)$$

cuya norma es el número de partículas del sistema,

$$\int dr_1 \Gamma_{LL}(r_1, r_1) = N \quad (5.6)$$

La matriz de densidad de primer orden puede ser expandida en un conjunto de funciones de base $\{\Phi_k\}$, que elegimos ortonormales, para cada coordenada r_1, r_1' :

$$\Gamma_{LL}(r', r) = \sum_{i,j} d_{i,j}^{LL} \Phi_i^*(r') \Phi_j(r) \quad (5.7)$$

donde $d_{i,j}^{LL}$ es un coeficiente de la expansión. En efecto si cerramos la matriz de densidad de primer orden dada por la ecuación (5.7) por dos funciones $\langle \Phi_s(r_1) |$ y $| \Phi_t(r_1) \rangle$ obtenemos el coeficiente del desarrollo $d_{t,s}^{LL}$. Así pues los coeficientes de la expansión vienen dados por,

$$d_{i,j}^{LL} = N \int dr_2 \dots dr_N \underbrace{\int dr_1 \Psi_L^*(r', r_2, \dots, r_N) \Phi_i^*(r')}_{(*)} \underbrace{\int dr_1 \Psi_L(r, r_2, \dots, r_N) \Phi_j(r)}_{(**)} \quad (5.8)$$

Expresión en la que el integrando (*) equivale a eliminar la contribución de la función Φ_i en Ψ_L^* . Análogamente en (**) eliminamos la contribución de Φ_j en Ψ_L . Veámoslo en un ejemplo.

ejemplo:

Sea el determinante de Slater,

$$|i,j,k\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} i(r_1) & j(r_1) & k(r_1) \\ i(r_2) & j(r_2) & k(r_2) \\ i(r_3) & j(r_3) & k(r_3) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[i(r_1) \begin{vmatrix} j(r_2) & k(r_2) \\ j(r_3) & k(r_3) \end{vmatrix} - j(r_1) \begin{vmatrix} i(r_2) & k(r_2) \\ i(r_3) & k(r_3) \end{vmatrix} + k(r_1) \begin{vmatrix} i(r_2) & j(r_2) \\ i(r_3) & j(r_3) \end{vmatrix} \right] \quad (5.9)$$

tal que se cumple que, $\langle slt \rangle = \delta_{s,t}$; $\forall s, t \in \{i, j, k\}$.

Si multiplicamos por $\Phi_i^*(r_1)$ e integramos sobre dr_1 obtenemos,

$$\int dr_1 \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[i(r_1) \begin{vmatrix} j(r_2) & k(r_2) \\ j(r_3) & k(r_3) \end{vmatrix} - j(r_1) \begin{vmatrix} i(r_2) & k(r_2) \\ i(r_3) & k(r_3) \end{vmatrix} + k(r_1) \begin{vmatrix} i(r_2) & j(r_2) \\ i(r_3) & j(r_3) \end{vmatrix} \right] \Phi_i^*(r_1) \\ = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} j(r_2) & k(r_2) \\ j(r_3) & k(r_3) \end{vmatrix} \quad (5.10)$$

que salvo la norma, se corresponde con el determinante de Slater $|\psi\rangle$. De forma similar obtenemos que,

$$\langle k|j|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle k|j\rangle \quad (5.11)$$

En general se cumple,

$$\langle p|1\dots p\dots N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} |1\dots(p-1)(p+1)\dots N\rangle \quad (5.12)$$

La ecuación (5.8) se corresponde en términos de la segunda cuantificación con,

$$d_{i;j}^{LL} = \langle L|b_i^\dagger b_j|L\rangle, \quad (5.13)$$

ya que b_i^\dagger destruye la partícula alojada en el orbital $\Phi_i^{(r')}$ del estado $\langle L|$, y b_j aniquila la partícula descrita por $\Phi_j^{(r)}$ en el estado $|L\rangle$.

Podemos comprobar esta equivalencia entre los coeficientes $d_{i;i}^{LL}$ y el valor promedio de los operadores $b_i^\dagger b_j$ para el estado Ψ_L observando que la traza de ambas cantidades coincide:

$$\begin{aligned} \sum_i d_{i;i}^{LL} &= \sum_i N \int dr_2 \dots dr_N \int dr'_1 dr_1 \Psi_L^*(r'_1, r_2, \dots, r_N) \Phi_i^*(r') \Phi_i(r) \Psi_L(r_1, r_2, \dots, r_N) \\ &= N \int dr_2 \dots dr_N \int dr'_1 dr_1 \Psi_L^*(r'_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_L(r_1, r_2, \dots, r_N) \sum_i \Phi_i^*(r') \Phi_i(r) \\ &= N \int dr_2 \dots dr_N \int dr'_1 dr_1 \Psi_L^*(r'_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_L(r_1, r_2, \dots, r_N) \delta(r-r') = N \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\sum_i \langle L|b_i^\dagger b_i|L\rangle = \langle L|\sum_i n_i|L\rangle = N \quad (5.15)$$

Expresiones que están en consonancia con la ecuación (5.6).

Sustituyendo la ecuación (5.13) en la ecuación (5.7) obtenemos la matriz de densidad de primer orden expresada en función de operadores de creación/destrucción.

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL}^{(r',r)} &= \sum_{i,j} \langle L|b_i^\dagger b_j|L\rangle \Phi_i^*(r') \Phi_j(r) \\ &= \langle L|\sum_{i,j} b_i^\dagger b_j \Phi_i^*(r') \Phi_j(r)|L\rangle \end{aligned} \quad (5.16)$$

Expresión en la que hemos obtenido la matriz de densidad de orden uno como el valor promedio de un operador para el estado $|L\rangle$. Dicho operador es el operador de densidad reducido de primer orden. Este se expresa en términos de segunda cuantificación del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \rho^{(r',r)} &= \sum_{i,j} b_i^\dagger b_j \Phi_i^*(r') \Phi_j(r) = \sum_i b_i^\dagger \Phi_i^*(r') \sum_j b_j \Phi_j(r) \\ &= \Psi^\dagger(r') \Psi(r) \end{aligned} \quad (5.17)$$

donde los operadores $\Psi^\dagger(r')$ y $\Psi(r)$ tienen su definición en (5.17). A estos operadores que se corresponden con las expresiones (3.11) y (3.13) de la primera cuantificación se denominan operadores de campo.

De forma análoga a las matrices de densidad se definen las matrices de transición (Löwdin 1955):

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(r'_1, r'_2, \dots, r'_p | r_1, r_2, \dots, r_p) = \left(\frac{N}{p}\right)^{p!} \int dr_{p+1} dr_{p+2} \dots dr_N \Psi_L^*(r'_1, \dots, r'_p, r_{p+1}, \dots, r_N) \Psi_L(r_1, \dots, r_p, r_{p+1}, \dots, r_N) \quad (5.18)$$

Para el caso particular de la matriz reducida de orden uno la ecuación (5.18) se particulariza en,

$$\Gamma_{LL}^{(r',r)} = N \int dr_2 \dots dr_N \Psi_L^*(r', r_2, \dots, r_N) \Psi_L(r, r_2, \dots, r_N)$$

$$= \sum_{i,j} d_{i,j}^{LL'} \Phi_i^{*(r')} \Phi_j(r) \quad (5.19)$$

donde

$$d_{i,j}^{LL'} = N \int dr_2 \dots dr_N \int dr_1 \Psi_L^{*(r',r_2,\dots,r_N)} \Phi_i^{*(r')} \int dr_1 \Psi_L(r,r_2,\dots,r_N) \Phi_j(r) \quad (5.20)$$

De modo similar a la ecuación (5.13), podemos expresar estos coeficientes en segunda cuantificación como,

$$d_{i,j}^{LL'} = \langle L | b_i^\dagger b_j | L' \rangle \quad (5.21)$$

Así pues la matriz de transición $\Gamma_{LL'}(r',r)$ equivale en segunda cuantificación a cerrar el operador de densidad reducido de orden uno, ecuación (5.17), entre las funciones $\langle L |$ y $| L' \rangle$,

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL'}(r',r) &= \langle L | \Psi^\dagger(r') \Psi(r) | L' \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle L | b_i^\dagger b_j | L' \rangle \Phi_i^{*(r')} \Phi_j(r) \end{aligned} \quad (5.22)$$

En el caso que $\langle L |$ y $| L' \rangle$ sean determinantes de Slater podremos obtener los coeficientes $d_{i,j}^{LL'}$ como deltas de Kronecker utilizando las reglas de anticonmutación de los operadores de creación/destrucción fermiónicos. Veamos un ejemplo:

ejemplo:

Sean $|\Omega\rangle = |112\rangle$ y $|\Lambda\rangle = |134\rangle$ dos funciones fermiónicas. El elemento $d_{\mu,\eta}^{\Omega\Lambda}$ vendrá dado por,

$$d_{\mu,\eta}^{\Omega\Lambda} = \langle 211 | b_\mu^\dagger b_\eta | 134 \rangle \quad (1.5.23)$$

A partir de las ecuaciones (3.28) y (3.31) expresaremos las funciones $\langle \Omega |$ y $|\Lambda\rangle$ como,

$$|134\rangle = b_3^\dagger b_4^\dagger |0\rangle \quad (5.24)$$

$$\langle 211 | = \langle 0 | b_2 b_1 b_1, \quad (5.25)$$

y sustituyendo (5.24) y (5.25) en (5.23) obtenemos,

$$d_{i,j}^{\Omega\Lambda} = \langle 0 | b_2 b_1 b_1^\dagger b_j^\dagger b_3^\dagger b_4^\dagger | 0 \rangle \quad (5.26)$$

El siguiente paso es el pasar los operadores de destrucción hacia la derecha para que actúen sobre $|0\rangle$. Indicaremos cada trasposición a realizar por medio de \square .

$$\begin{aligned} d_{i,j}^{\Omega\Lambda} &= \langle 0 | b_2 b_1 b_1^\dagger b_j^\dagger b_3^\dagger b_4^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | b_2 b_1 \square b_1^\dagger b_4^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,3} - \langle 0 | b_2 b_1 b_1^\dagger b_3^\dagger \square b_4^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | b_2 \square b_4^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,3} \delta_{i,1} - \langle 0 | b_2 b_1^\dagger b_1 \square b_4^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,3} - \langle 0 | b_2 b_1 b_1^\dagger b_3^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,4} \\ &\quad + \langle 0 | b_2 b_1 b_1^\dagger b_3^\dagger b_4^\dagger | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | 0 \rangle \delta_{j,3} \delta_{i,1} \delta_{2,4} - \langle 0 | b_1^\dagger b_2 | 0 \rangle \delta_{j,3} \delta_{i,1} - \langle 0 | b_2 b_1^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,3} \delta_{i,4} \\ &\quad + \langle 0 | b_2 b_1^\dagger b_4^\dagger b_1 | 0 \rangle \delta_{j,3} - \langle 0 | b_2 b_3^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,4} \delta_{i,1} + \langle 0 | b_2 b_1^\dagger b_1 b_3^\dagger | 0 \rangle \delta_{j,4} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Operando de este modo se llega finalmente a la siguiente expresión,

$$d_{i,j}^{\Omega\Lambda} = \langle 211 | b_i^\dagger b_j | 134 \rangle = \delta_{j,3} \delta_{i,1} \delta_{2,4} - \delta_{j,3} \delta_{4,1} \delta_{i,2} - \delta_{j,4} \delta_{i,1} \delta_{2,3} + \delta_{j,4} \delta_{i,2} \delta_{1,3} \quad (5.28)$$

Las funciones adaptas de spin son una combinación lineal de funciones no adaptadas. Consideremos a modo de ejemplo las funciones adaptadas de spin siguientes,

$$|\Omega\rangle_{SM} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|12\rangle - |21\rangle) \quad (5.29)$$

$$|\Lambda\rangle_{SM} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|34\rangle - |43\rangle) \quad (5.30)$$

El elemento i,j de la matriz de transición de primer orden vendrá dado por,

$$d_{ij}^{\Omega\Lambda} = \frac{1}{2} (\langle 21| b_i^\dagger b_j |34\rangle - \langle 21| b_i^\dagger b_j |43\rangle - \langle 12| b_i^\dagger b_j |34\rangle + \langle 12| b_i^\dagger b_j |43\rangle) \quad (5.31)$$

Expresión en la que ya sabemos obtener los distintos términos como deltas de Kronecker.

Hemos obtenido la expresión de la matriz de densidad reducida de primer orden dentro del contexto de la cuantificación del campo. Las matrices reducidas de orden dos presentan también un especial interés debido a que los operadores que sustituyen a las magnitudes físicas contienen, en general, sólo términos mono y bielectrónicos. Estas matrices se definen como,

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL}^{(2)}(r, r', r_2, r_2) &= \binom{N}{2} 2! \int dr_3 \dots dr_N \Psi_L^*(r, r', r_2, \dots, r_N) \Psi_L(r, r_2, \dots, r_N) \\ &= \sum_{i,j,k,l} d_{ik;l j}^{LL} \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r) \end{aligned} \quad (5.32)$$

donde,

$$d_{ik;l j}^{LL} = \binom{N}{2} 2! \int dr_3 \dots dr_N \int dr'_1 dr'_2 \Psi_L^*(r, r', r_2, \dots, r_N) \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \int dr_1 dr_2 \Psi_L(r, r_2, \dots, r_N) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r) \quad (5.33)$$

De forma similar a la matriz de densidad de primer orden obtenemos que la ecuación (5.32) se corresponde en segunda cuantificación con,

$$\Gamma_{LL}^{(2)}(r, r', r_2, r_2) = \sum_{i,j,k,l} d_{ik;l j}^{LL} \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{i,j,k,l} \langle L| b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j |L\rangle \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r) \\ &= \langle L| \sum_{i,j,k,l} b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r) |L\rangle \\ &= \langle L| \Psi^{\dagger(r')} \Psi^{\dagger(r_2)} \Psi(r_2) \Psi(r) |L\rangle, \end{aligned} \quad (5.34)$$

que es el valor promedio del operador reducido de densidad de segundo orden para el estado Ψ_L . Es evidente que si cerramos dicho operador por dos funciones Ψ_L y Ψ_L , obtenemos la matriz de transición de segundo orden para dichos estados.

Puesto que las matrices de densidad de segundo orden hacen referencia simultáneamente a dos partículas, parece oportuno sustituir la expansión (5.32) por otra que haga intervenir funciones bielectrónicas. Consideremos para ello la siguiente identidad,

$$\begin{aligned} &\langle L| b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j |L\rangle \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r) + \\ &\langle L| b_k^\dagger b_i^\dagger b_l b_j |L\rangle \Phi_k^*(r') \Phi_i^*(r_2) \Phi_l(r_2) \Phi_j(r) + \\ &\langle L| b_i^\dagger b_k^\dagger b_j b_l |L\rangle \Phi_i^*(r') \Phi_k^*(r_2) \Phi_j(r_2) \Phi_l(r) + \\ &\langle L| b_k^\dagger b_i^\dagger b_j b_l |L\rangle \Phi_k^*(r') \Phi_i^*(r_2) \Phi_j(r_2) \Phi_l(r) = \\ &\langle L| b_i^\dagger b_j^\dagger b_k b_l |L\rangle \begin{vmatrix} \Phi_i^*(r') & \Phi_k^*(r_2) \\ \Phi_i^*(r_2) & \Phi_k^*(r') \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Phi_j(r) & \Phi_l(r) \\ \Phi_j(r_2) & \Phi_l(r_2) \end{vmatrix} = \\ &2 \langle L| b_i^\dagger b_j^\dagger b_k b_l |L\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} \det \left| \Phi_i^* \Phi_k^* \right| \frac{1}{\sqrt{2}} \det \left| \Phi_j \Phi_l \right| \end{aligned} \quad (5.35)$$

Lo que permite escribir (5.32) del siguiente modo,

$$\Gamma_{LL}^{(2)}(r_1, r_1', r_2, r_2') = 2 \sum_{\substack{i>k \\ j>l}}^{\infty} d_{ik;lj}^{LL} g_{ik}(r_1, r_1')^* g_{jl}(r_2, r_2') \quad (5.36)$$

donde g_{ik} , g_{jl} representan geminales normalizados.

De modo análogo podemos escribir para la matriz de densidad de orden p ,

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(r_1, \dots, r_p, r_1', \dots, r_p') = p! \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}}^{\infty} d_{k_1, \dots, k_p; l_1, \dots, l_p}^{LL} h_{k_1, \dots, k_p}(r_1, \dots, r_p)^* h_{l_1, \dots, l_p}(r_1', \dots, r_p') \quad (5.37)$$

Debe notarse que las restricciones en los índices de los sumatorios hacen que no se cuente más de una vez cada función. Así en (5.36) la restricción $i > j$ hace que aparezca g_{ik} pero que no aparezca g_{ki} , la cual es idéntica a g_{ik} (excepto el signo). Ver ésto en (5.35). De este modo el sumatorio en (5.36) tienen $\binom{K}{2}$ sumandos(*).

Hemos podido expandir las matrices de densidad de orden p en términos de funciones de p partículas, sin embargo las ecuaciones (5.36) y (5.37) aun conservan un recuerdo innecesario del espacio de spinorbitales a través de una redundante multiindexación de los p -geminales. Podemos reindexar estas funciones con una nueva etiqueta $\lambda = 1, 2, \dots, \binom{K}{2}$ en lugar de dos etiquetas i, j con $i > j$, y ambas $i, j = 1, 2, \dots, K^{(*)}$. De este modo (5.36) y (5.37) quedan como,

$$\Gamma_{LL}^{(2)}(r_1, r_1', r_2, r_2') = 2 \sum_{\lambda, \gamma}^{\infty} d_{\lambda\gamma}^{LL} g_{\lambda}(r_1, r_1')^* g_{\gamma}(r_2, r_2') \quad (5.38)$$

y análogamente,

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(r_1, \dots, r_p, r_1', \dots, r_p') = p! \sum_{\Lambda, \Omega}^{\infty} d_{\Lambda\Omega}^{LL} h_{\Lambda}(r_1, \dots, r_p)^* h_{\Omega}(r_1', \dots, r_p') \quad (5.39)$$

Calculemos la traza de la matrices $d_{\lambda\gamma}^{LL}$ y $d_{\Lambda\Omega}^{LL}$. Desde (5.4) y (5.38) se infiere que

(*) K es el número de spinorbitales del espacio de estados de una partícula. Dicho número puede ser tan grande como se quiera. La base completa de spinorbitales es un conjunto infinito numerable. En espacios modelo dicha base es finita. El razonamiento es general e independiente del valor de K .

$$2! \binom{N}{2} = 2 \sum_{\lambda}^{\infty} d_{\lambda, \lambda}^{LL} \quad (5.40)$$

es decir,

$$\text{tr } d_{\lambda\lambda}^{LL} = \binom{N}{2} \quad (5.41)$$

y en general,

$$\text{tr } d_{\Lambda\Lambda}^{LL} = \binom{N}{p} \quad (5.42)$$

Como vemos las trazas de estas matrices coinciden excepto un factor $p!$ con la de las matrices de densidad(*).

Vamos a demostrar por último una expresión que relaciona matrices de densidad de distinto orden por medio de matrices de transición. A esta expresión se la llama fórmula de la contracción y tiene una relevancia espacial en la teoría SRH. La fórmula es la siguiente,

$$d_{\tau, \varepsilon}^{LL} = \frac{\binom{N}{p}}{\binom{N}{q} \binom{q}{p}} \sum_{\Lambda, \Omega}^{\infty} d_{\tau, \varepsilon}^{\Lambda\Omega} d_{\Lambda, \Omega}^{LL} \quad (5.43)$$

donde: L es el estado N -partícula
 Λ, Ω son estados de q -partículas
 τ, ε son estados de p -partículas
 el resto es nomenclatura habitual.

Escribimos la unidad en espacios de estados $(N-p)$ partículas en términos de operadores de creación/anihilación de $(p-q)$ partículas como (ver ecuación (5.42)),

(*) Notese que $\sum_{i>k}^{\infty} d_{ik;ik}^{LL} = \sum_{\lambda}^{\infty} d_{\lambda, \lambda}^{LL} = \binom{N}{2}$ pero $\sum_{i, k}^{\infty} d_{ik;ik}^{LL} = 2! \binom{N}{2}$. Debe tenerse presente este hecho cuando se multiindexen las matrices de densidad.

$$\frac{1}{\binom{N-p}{q}} \sum_{\Pi} B_{\Pi}^{\dagger} B_{\Pi} = 1 \quad (5.44)$$

Las propiedades de los números combinatorios permiten reescribir (5.44) como,

$$\frac{\binom{N}{p}}{\binom{N}{q} \binom{q}{p}} \sum_{\Pi} B_{\Pi}^{\dagger} B_{\Pi} = 1 \quad (5.45)$$

Escribamos $d_{\tau, \varepsilon}^{LL}$ e introduzcamos la unidad (5.45) en su expresión,

$$d_{\tau, \varepsilon}^{LL} = \langle L | B_{\tau}^{\dagger} B_{\varepsilon} | L \rangle = \frac{\binom{N}{p}}{\binom{N}{q} \binom{q}{p}} \langle L | B_{\tau}^{\dagger} \sum_{\Pi} B_{\Pi}^{\dagger} B_{\Pi} B_{\varepsilon} | L \rangle \quad (5.46)$$

Llamemos $B_{\Lambda}^{\dagger} = B_{\tau}^{\dagger} B_{\Pi}^{\dagger}$ y $B_{\Omega} = B_{\Pi} B_{\varepsilon}$. Podemos ahora substituir la suma según Π por medio de una suma según Λ, Ω siempre que garantizemos que no sumen aquellos Λ que no incluyan τ , aquellos Ω que no incluyan ε , etc. La correspondiente combinación de deltas de Kronecker que hace ello posible es $d_{\tau, \varepsilon}^{\Lambda\Omega}$. En efecto,

$$\langle \Lambda | B_{\tau}^{\dagger} = \delta(\tau \in \Lambda) \langle \Lambda - \tau | \equiv \delta(\tau \in \Lambda) \langle M |$$

$$B_{\varepsilon} | \Omega \rangle = \delta(\varepsilon \in \Omega) | \Omega - \varepsilon \rangle \equiv \delta(\varepsilon \in \Omega) | N \rangle$$

$$\langle M | | N \rangle = \delta_{MN} \quad (5.47)$$

Todo ello permite reescribir (5.46) y llegar a (5.43),

$$d_{\tau, \varepsilon}^{LL} = \frac{\binom{N}{p}}{\binom{N}{q} \binom{q}{p}} \langle L | \sum_{\Lambda\Omega} B_{\Lambda}^{\dagger} B_{\Omega} d_{\tau, \varepsilon}^{\Lambda\Omega} | L \rangle = \frac{\binom{N}{p}}{\binom{N}{q} \binom{q}{p}} \sum_{\Lambda\Omega} d_{\Lambda\Omega}^{LL} d_{\tau, \varepsilon}^{\Lambda\Omega} \quad (5.43)$$

6 MATRIZ DE DENSIDAD LIBRES DE SPIN. OPERADORES DE REEMPLAZAMIENTO

Hemos visto en la sección anterior que la matriz reducida de orden p se puede expresar como,

$$\Gamma_{LL}^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p; \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) = \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}} d_{k_1, \dots, k_p; l_1, \dots, l_p}^{LL} \Phi_{k_1}^*(\tau_1) \dots \Phi_{k_p}^*(\tau_p) \Phi_{l_1}(\tau_1) \dots \Phi_{l_p}(\tau_p) \quad (5.35)$$

donde $\Phi_i(\tau)$, $i \in \{k_1, \dots, k_p\} \cup \{l_1, \dots, l_p\}$, es un spinorbital, cuya etiqueta i , consideramos **implícitamente** su dependencia de las variables de spin. En la ecuación (5.35) anterior hemos usado τ en vez de r para referirnos a las coordenadas spin-espaciales con objeto de poner en evidencia la presencia de coordenadas de spin. En adelante r hará referencia exclusivamente a coordenadas espaciales.

Debido a que los hamiltonianos de átomos y moléculas que usualmente consideramos en química cuántica no presentan términos magnéticos que hagan intervenir a las variables de spin, podemos factorizar los spinorbitales como un producto de una función dependiente de las coordenadas espaciales, a la que denominamos orbital espacial, por otra que depende de la variable de spin.

$$\Phi_i(r, \omega) = \chi_a(r) \sigma(\omega) \quad ; \quad \sigma(\omega) = \alpha, \beta \quad ; \quad \langle \sigma(\omega) | \sigma'(\omega) \rangle = \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (6.1)$$

Debe notarse que en la ecuación (6.1), la etiqueta "i" del spinorbital incluye el doble etiquetado: de spin (σ) y orbital (a). Cuando dicha factorización es posible, vale la pena trabajar con orbitales espaciales en lugar de hacerlo con spinorbitales. Reescribimos a continuación la ecuación (5.35) explicitando dichos orbitales. (Notese que ahora se etiqueta separadamente la parte de spin y la parte orbital).

$$\begin{aligned} \Gamma_{LL}^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p; \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) &= \\ &= \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}} \sum_{\substack{\sigma_1, \dots, \sigma_p \\ s_1, \dots, s_p}} d_{k_1, \sigma_1, \dots, k_p, \sigma_p; l_1, s_1, \dots, l_p, s_p}^{LL} \chi_{k_1}^*(r_1) \dots \chi_{k_p}^*(r_p) \chi_{l_1}(r_1) \dots \chi_{l_p}(r_p) \sigma_1^*(\omega_1) \dots \sigma_p^*(\omega_p) s_1(\omega_1) \dots s_p(\omega_p) \end{aligned}$$

(6.2)

La correspondiente matriz de densidad libre de spin la obtendremos integrando (6.2) respecto las variables de spin:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{LL}^{(p)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p; \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) &= \\
 &= \int d\omega_1 \dots d\omega_p \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}} \sum_{\substack{\sigma_1, \dots, \sigma_p \\ s_1, \dots, s_p}} d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_1 s_1, \dots, l_p s_p}^{LL} \chi_{k_1}^*(r_1) \dots \chi_{k_p}^*(r_p) \chi_{l_1}(r_1) \dots \chi_{l_p}(r_p) \\
 & \times \left[\sigma_1^* \dots \sigma_p^* S_p(\omega_p) \dots S_1(\omega_1) \right]_{\omega = \omega'} \\
 &= \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}} \sum_{\substack{\sigma_1, \dots, \sigma_p \\ s_1, \dots, s_p}} d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_1 s_1, \dots, l_p s_p}^{LL} \chi_{k_1}^*(r_1) \dots \chi_{k_p}^*(r_p) \chi_{l_1}(r_1) \dots \chi_{l_p}(r_p) \delta_{\sigma_1 s_1} \dots \delta_{\sigma_p s_p} \\
 &= \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ l_1, \dots, l_p}} \left(\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p} d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_1 s_1, \dots, l_p s_p}^{LL} \right) \chi_{k_1}^*(r_1) \dots \chi_{k_p}^*(r_p) \chi_{l_1}(r_1) \dots \chi_{l_p}(r_p)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

donde $\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p} d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_1 s_1, \dots, l_p s_p}^{LL}$ hace las veces de coeficiente de la expansión de la matriz de densidad reducida en función de orbitales espaciales. Tenemos que,

$$d_{k_1, \dots, k_p; l_1, \dots, l_p}^{LL}(\text{libre}) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p} d_{k_1 \sigma_1, \dots, k_p \sigma_p; l_1 s_1, \dots, l_p s_p}^{LL} \tag{6.4}$$

donde el parentesis (libre) ha sido añadido para enfatizar que se trata de la matriz de densidad libre de spin.

En términos de la segunda cuantificación tenemos simplemente por sustitución directa que,

$$d_{k_1, \dots, k_p; l_1, \dots, l_p}^{LL}(\text{libre}) = \langle LL | \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p} b_{k_1 \sigma_1}^\dagger \dots b_{k_p \sigma_p}^\dagger b_{l_1 \sigma_1} \dots b_{l_p \sigma_p} | LL \rangle \tag{6.5}$$

Consecuentemente, el operador $\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p} b_{k_1 \sigma_1}^\dagger \dots b_{k_p \sigma_p}^\dagger b_{l_1 \sigma_1} \dots b_{l_p \sigma_p}$ es el operador de densidad reducido de orden p libre de spin, también llamado operador de reemplazamiento generalizado de orden p (p-RDO), $E_{1_1, \dots, 1_p}^{k_1, \dots, k_p}$. Por lo tanto su definición es (Moshinsky 1968, Paldus 1976, Koutecky y Laforge 1977, Rob y Niazi 1984, Duch y Karwowski 1985),

$$E_{1_1, \dots, 1_p}^{k_1, \dots, k_p} = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_p} b_{k_1 \sigma_1}^\dagger \dots b_{k_p \sigma_p}^\dagger b_{l_1 \sigma_1} \dots b_{l_p \sigma_p} \tag{6.6}$$

El valor promedio de este operador para un estado Ψ_L da lugar al correspondiente coeficiente $d_{k_1, \dots, k_p; l_1, \dots, l_p}^{LL}(\text{libre})$ de la matriz de densidad de orden p.

En particular el operador de reemplazamiento de primer orden (1-RDO) viene dado por,

$$E_j^i = \sum_s b_{i,s}^\dagger b_{j,s} \quad ; \forall i,j. \tag{6.7}$$

Dichos operadores son los generadores del grupo Unitario U(k) (Paldus 1976), $i,j \in \{1, 2, \dots, k\}$, en virtud de que cumplen la regla de conmutación siguiente,

$$[E_j^i, E_l^k] = E_l^i \delta_{k,j} - E_j^k \delta_{i,l}. \tag{6.8}$$

Nótese, que los autovalores de E_i^i son números de ocupación. Así pues, si aplicamos E_i^i sobre una función obtenemos como autovalores la ocupación que presenta el orbital espacial $\chi_i(r)$ en dicha función.

7 HAMILTONIANO ELECTRONICO.

La energía de un estado Ψ_L viene expresada como el valor promedio del operador hamiltoniano en dicho estado:

$$E_L = \langle L | H | L \rangle = \langle L | \sum_i^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N g(i,j) | L \rangle, \quad (7.1)$$

donde,

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(i) \quad (7.2)$$

y,

$$g(i,j) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (7.3)$$

La ecuación (7.1) equivale, como fácilmente se comprueba al desarrollar, a la siguiente ecuación^[21],

$$E_L = \text{tr } h(1) \Gamma_{LL}^{(1)} + \frac{1}{2} \text{tr } g(i,j) \Gamma_{LL}^{(2)} \quad (7.4)$$

donde $\Gamma_{LL}^{(1)}$ y $\Gamma_{LL}^{(2)}$ son las matrices de densidad de orden uno y dos respectivamente, y tr significa traza. Recordemos que la traza de un operador $a(1, \dots, p)$ que actúa sobre las coordenadas de p partículas en un estado L de N partículas viene dada, en términos de la matriz de densidad reducida de orden p de dicho estado, por la expresión siguiente (McWeeny 1960):

$$\text{tr}(a(1, \dots, p) \Gamma_{LL}^{(p)}(1', \dots, p' | 1, \dots, p)) = \int dr_1 \dots dr_p \left[a(1, \dots, p) \Gamma_{LL}^{(p)}(1', \dots, p' | 1, \dots, p) \right]_{1' \rightarrow 1, p' \rightarrow p} \quad (7.5)$$

A partir de las expresiones (5.16) y (5.32) para las matrices de densidad reducidas de primer y segundo orden respectivamente, y de la ecuación (7.5), llegamos a,

$$E_L = \sum_{i,j} h_{ij} d_{ij}^{LL} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ijkl) d_{ik,lj}^{LL} \quad (7.6)$$

donde

$$h_{ij} = \langle i(1) | h(1) | j(1) \rangle \quad (7.7)$$

y,

$$(ijkl) = \langle i(1)k(2) | g(1,2) | l(2)j(1) \rangle. \quad (7.8)$$

Con todo ello, y teniendo en cuenta la expresión de d_{ij}^{LL} en segunda cuantificación (ecuación (5.38)), obtenemos la siguiente expresión para la energía,

$$\begin{aligned} E_L &= \sum_{i,j} h_{ij} \langle L | b_i^\dagger b_j | L \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ijkl) \langle L | b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j | L \rangle \\ &= \langle L | \left(\sum_{i,j} h_{ij} b_i^\dagger b_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ijkl) b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j \right) | L \rangle \end{aligned} \quad (7.9)$$

Comparando esta ecuación con la (7.1) establecemos que el operador hamiltoniano en segunda cuantificación es,

$$H = \sum_{i,j} h_{ij} b_i^\dagger b_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} (ijkl) b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j \quad (7.10)$$

Expresión que podemos compactar mediante la utilización del operador unidad y extendiendo los sumatorios sobre los índices $\{i,j,k,l\}$:

$$H = \sum_{i,j,k,l} \left[\frac{1}{N-1} (h_{ij} \delta_{kl}) + \frac{1}{2} (ijkl) \right] b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \left[\frac{1}{N-1} (h_{ij} \delta_{k,l} + h_{kl} \delta_{i,j}) + (ij|kl) \right] b_i^\dagger b_k^\dagger b_l b_j \quad (7.11)$$

Si usamos una base de spinorbitales y explicitamos las etiquetas orbitales y de spin, podemos reescribir la ecuación (7.11) mediante la siguiente expresión ,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \sum_{\sigma_3, \sigma_4} \left[\frac{1}{N-1} (h_{i\sigma_1, j\sigma_2} \delta_{k\sigma_3, l\sigma_4} + h_{k\sigma_3, l\sigma_4} \delta_{i\sigma_1, j\sigma_2}) + (i\sigma_1 j\sigma_2 | k\sigma_3 l\sigma_4) \right] \times b_{i\sigma_1}^\dagger b_{k\sigma_3}^\dagger b_{l\sigma_4} b_{j\sigma_2} \quad (7.12)$$

donde, ahora, el conjunto de etiquetas $\{i,j,k,l\}$ corresponden a orbitales y el conjunto $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4\}$, son etiquetas de spin.

Como hemos considerado el hamiltoniano libre de spin, tenemos que las integrales del tipo $h_{i\sigma_1, j\sigma_2}$ tales que, $\sigma_1 \neq \sigma_2$, se anulan. De igual forma obtenemos que las integrales bielectrónicas $(i\sigma_1 j\sigma_2 | k\sigma_3 l\sigma_4)$ son cero al menos cuando $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ó $\sigma_3 \neq \sigma_4$. Asimismo, sucede que,

$$h_{i\alpha, j\alpha} = h_{i\beta, j\beta} \quad (7.13)$$

y para el término bielectrónico,

$$(i\alpha j\alpha | k\alpha l\alpha) = (i\alpha j\alpha | k\beta l\beta) = (i\beta j\beta | k\alpha l\alpha) = (i\beta j\beta | k\beta l\beta) \quad (7.14)$$

Añadiremos finalmente que las deltas de Kronecker $\delta_{i\sigma_1, j\sigma_2}$, podemos descomponerlas como producto de otras dos, según la ecuación siguiente,

$$\delta_{i\sigma_1, j\sigma_2} = \delta_{i,j} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \quad (7.15)$$

Así pues, teniendo presente todas estas consideraciones la ecuación (7.12) se escribe como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \left[\frac{1}{N-1} (h_{ij} \delta_{k,l} + h_{kl} \delta_{i,j}) + (ij|kl) \right] \sum_{\sigma_1, \sigma_2} b_{i\sigma_1}^\dagger b_{k\sigma_2}^\dagger b_{l\sigma_2} b_{j\sigma_1} \quad (7.16)$$

Si definimos (Karwowski et al. 1986)

$$\{ij|kl\} = \frac{1}{N-1} (h_{ij} \delta_{k,l} + h_{kl} \delta_{i,j}) + (ij|kl), \quad (7.17)$$

y recordamos la definición de operador de densidad, (6.6), la ecuación (7.16) se reescribe finalmente como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \{ij|kl\} E_{j,l}^{i,k} \quad (7.18)$$

que es la expresión que habitualmente utilizamos para el operador hamiltoniano en términos de la segunda cuantificación.

8. DESARROLLOS RECIENTES: OPERADORES DE DENSIDAD CON Y SIN ADAPTACION PERMUTACIONAL. ELEMENTOS DE MATRIZ Y TRAZAS DE DICHS OPERADORES. APLICACIONES.

En los apartados anteriores hemos introducido los operadores de densidad u operadores de reemplazamiento generalizados de p cuerpos ${}^p E_{abc\dots}^{ijk\dots}$. Podemos dar un paso más y considerar la imposición de simetría permutacional a sus índices. Veamos que se quiere decir con un ejemplo. Consideremos los operadores de densidad siguientes:

$$E_{ab}^{ij}; E_{ba}^{ij}; E_{ba}^{ji}; E_{ab}^{ji} \quad (8.1)$$

Las reglas de conmutación (4.3) permiten establecer las siguientes igualdades,

$$E_{ab}^{ij} = E_{ba}^{ji}; E_{ba}^{ij} = E_{ab}^{ji} \quad (8.2)$$

Tenemos pues que sólo dos de ellos son linealmente independientes. Definimos ahora,

$${}^+E_{ab}^{ij} = \frac{1}{2}(E_{ab}^{ij} + E_{ba}^{ji}); \quad {}^-E_{ab}^{ij} = \frac{1}{2}(E_{ab}^{ij} - E_{ba}^{ji}) \quad (8.3)$$

Podemos comprobar que ${}^+E_{ab}^{ij}$ es simétrico respecto al intercambio de índices (no cambia de signo) mientras que ${}^-E_{ab}^{ij}$ es antisimétrico (cambia de signo). Este tipo de simetría, que puede generalizarse a operadores de densidad de cualquier orden, tiene relación con las propiedades de las funciones de spin. De ello se derivan diversas propiedades y simplificaciones que facilitan el cálculo de elementos de matriz de estos nuevos p-operadores entre estados N-partícula.

El estudio de la adaptación permutacional de estos operadores así como las expresiones de los elementos de matriz vienen desarrollados en J. Planelles and J. Karwowski, Theoret. Chim Acta 82, 239-248 (1992).

Aparte del cálculo de los elementos de matriz de estos operadores (que son los coeficientes de las integrales en la expresión de la matriz hamiltoniana), otras magnitudes cuyo cálculo es de interés por sus aplicaciones en teoría espectral, teoría SRH, etc., son sus trazas. El procedimiento general de cálculo de trazas de operadores no adaptados permutacionalmente viene desarrollado en J. Planelles, C. Valdemoro and J. Karwowski, Phys. Rev. A 1990, 41, 2391-97 y el de operadores adaptados en J. Planelles and J. Karwowski J. Phys. A: Math and Gen. 1990, 23, 503-88.

En cuanto a las aplicaciones prácticas de los operadores de densidad en química cuántica, éstas son tan amplias que resulta difícil escoger el ejemplo a desarrollar: teorías UGA, SGA, Coupled Cluster,... Vamos a sugerir un ejemplo menos standard que hemos desarrollado nosotros mismos en el marco de la teoría SRH de C. Valdemoro (Valdemoro 1983,1985): La construcción del operador SRH de un cuerpo (P. Viciano and J. Planelles to be published) así como un ejemplo un poco más complicado: elementos de matriz del operador SRH de p cuerpos, para cualquier p (J. Planelles, C. Valdemoro and J. Karwowski, 1991, 43, 3392-400).

BIBLIOGRAFIA.

Libros:

- Goldstein H., Mecánica Clásica (Reverté, Barcelona, 1988)
- Haken H., Quantum Field Theory of Solids and Introduction (North-Holland Publishing Company, 1983)
- Hinze J., Broad J.T., en The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements (Hinze Ed., Lectures Notes in Chemistry vol. 22. Springer, Berlin 1981) p. 332.
- Itzykson C., Zubur J.B., Quantum Field Theory (McGraw-Hill, New York, 1980) p. 142
- Messiah A., Mecánica Cuántica (McGraw-Hill, New York, 1975)
- Moshinsky, M. Group Theory and the Many-Body Problem. (Gordon and Breach Eds., New York, 1968)
- Paldus J. en Theoretical Chemistry. Avances and Perspectives (Ering H. and Henderson D.J. Eds, Academic, New York, 1976), p. 131
- Paul R., Field Theoretical Methods in Chemical Physics (Elsevier, North-Holland, 1982)
- Ramies S., Many-Electron Theory (Elsevier, North-Holland, 1972)
- Schiff L.I., Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York, 1968)
- Szabo A., Ostlund S., Modern quantum chemistry, introduction to advanced electronic structure theory (McMillan Publishing Co., New York, 1982)
- Valdemoro C. en Nuevas Tendencias en Química Teórica (Fraga S. Ed, CSIC, Madrid, 1987).
- Ziman J.M., Elements of Advanced Theory (Cambridge University Press, 1969)

Artículos:

- Coleman A.J., Rev. Mod. Phys. 35, 668 (1963)
- Duch W., Karwowski J., Comput. Phys. Rep. 2, 95 (1985)
- Karwowski J., Duch W., Valdemoro C., Phys. Rev. A 33, 2254 (1986)
- Kutzelnigg W., J. Chem. Phys. 82, 4166 (1985)
- Lain L., Torre A., Karwowski J., Valdemoro C., Phys. Rev. A 38, 2721 (1988)
- Löwdin P.O., Phys. Rev. 97, 1474 (1955)
- Löwdin P.O., Phys. Rev. 97, 1490 (1955)
- Löwdin P.O., Phys. Rev. 97, 1512 (1955)
- McWeeny R., Proc. Roy. Soc. London A 235, 496 (1956)
- McWeeny R., Proc. Roy. Soc. London A 335, 335 (1956)
- McWeeny R., Rev. Mod. Phys. 32, 335 (1960)
- Paldus J. y Jeziorski B., Theoret. Chim. Acta 73, 81 (1988)
- Planelles J., Valdemoro C., Karwowski J., Phys. Rev. A 41, 2391 (1990)
- Robb M.A., Niazi U., Comput. Phys. Rep. 1, 217 (1984)
- Valdemoro C., An. R. Soc. Fis. 79, 106 (1983)
- Valdemoro C., Phys. Rev. A 31, 2114 (1985)