Druhé kvantování

Předpokládejme, že máme N stejných částic, které obsazují stavy nějaké dynamické proměnné, N_1 částic nechť je v prvním stavu (hodnota a_1), N_2 částic nechť je ve druhém stavu (hodnota a_2), atd. Čísla N_k nazýváme obsazovací čísla stavu n. Součet všech obsazovacích čísel je roven počtu částic:

$$\sum_k N_k = N . \qquad (5.1)$$

Pro bosony je $N_k = 0, 1, 2, \ldots$. Pro fermiony je situace jednodušší – v daném stavu může být nejvýše jeden fermion, tj $N_k = 0,1$. Příslušný stav soustavy N stejných částic s danými obsazovacími čísly označíme

$$|\psi\rangle = |N_1, N_2, \ldots N_k, \ldots\rangle . \qquad (5.2)$$

Tomuto zápisu říkáme **reprezentace obsazovacích čísel**. Při studiu systémů obsahujících stejné částice nutno mít neustále na paměti, že vlnové funkce musí být invariantní vůči vzájemné záměně dvou stejných bosonů a pouze změnit znaménko při záměně dvou stejných fermionů. Pracujeme-li v reprezentaci obsazovacích čísel, potom nám tato starost odpadá. Uvidíme, že je výhodné zavést opět kreační a anihilační operátory. Rozdíl mezi bosony a fermiony nalezne v tomto formalisnu jednoduché algebraické vyjádření.

Bosony

Hilbertův prostor N nerozlišitelných bosonů označíme jako $\mathbf{H}_S^N$. Nechť C je úplná množina pozorovatelných jediné z těchto částic a $\{|c_k\rangle\}$ množina odpovídajících normalizovaných vlastních vektorů. Je zřejmé, že vektory $\{|c_k\rangle\}$ tvoří ortonormální bázi v $\mathbf{H}_S^1$. Užijeme-li symboliky obsazovacích čísel, můžeme identifikovat

$$|c_k\rangle \equiv |N_1 = 0, N_2 = 0, \ldots , N_k = 1, \ldots ; S,1\rangle , \qquad (5.3)$$

kde jednotka stojící za písmenem S zdůrazňuje, že jde o vektor z prostoru $\mathbf{H}_S^N$ s N = 1. Tak např.

$$\begin{aligned} \left|c_1\right\rangle &\equiv \left|1,0,0,\ldots;S,1\right\rangle, \\ \left|c_2\right\rangle &\equiv \left|0,1,0,\ldots;S,1\right\rangle, \\ \left|c_3\right\rangle &\equiv \left|0,0,1,\ldots;S,1\right\rangle, \\ &\vdots \end{aligned} \tag{5.4}$$

Podobně množina všech vektorů

$$\left|N_1, N_2, \ldots, N_k, \ldots; S, N\right\rangle = \left(\frac{N!}{N_1!\cdots N_k!\cdots}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{\mathbf{S}} \left|c_{k_1}\right\rangle \left|c_{k_2}\right\rangle \cdots \left|c_{k_N}\right\rangle, \tag{5.5}$$

určovaných nezápornými celými čísly $N_1, N_2, \ldots N_k, \ldots$, vyhovujícími podmínce (5.1), tvoří ortonormální bázi $\mathbf{H}_S^N$.
Pro další úvahy je výhodné zavést Hilbertův prostor

$$\mathbf{H}_S \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \oplus \mathbf{H}_S^N \ , \tag{5.6}$$

kde $\mathbf{H}_S^0$ je jednorozměrný prostor generovaný normalizovaným vakuem $\left|0\right\rangle$

$$\left\langle 0 \middle| 0 \right\rangle = 1. \tag{5.7}$$

Je zřejmé, že prostor (5.6) můžeme identifikovat s Hilbertovým prostorem systému, který lze připravit ve stavech s libovolným počtem bosonů uvažovaného druhu.
Definujme kreační operátor $\hat{a}_k^+$ částice ve stavu c_k tak, že každému vektoru z $\mathbf{H}_S^N$ přiřazuje vektor z $\mathbf{H}_S^{N+1}$. Ortonormální bázi podprostoru $\mathbf{H}_S^N$ pak můžeme utvořit z vektorů

$$\hat{\mathcal{S}}\left|c_{k_1}\right\rangle\cdots\left|c_{k_N}\right\rangle=\frac{\hat{a}^{+}_{k_1}\cdots\hat{a}^{+}_{k_N}}{\sqrt{N!}}\left|0\right\rangle. \qquad (5.8)$$

Definujme dále anihilační operátor $\hat{a}^{-}_{k}$ jako operátor sdružený k operátoru $\hat{a}^{+}_{k}$.

V analogii s výsledky, které jsme nalezli v případě lineárního harmonického oscilátoru bude po zapůsobení kreačním operátorem stav popisovaný výsledným vektorem obsahovat o jednu částici víc, nežli stav výchozí, zatímco po zapůsobení anihilačním operátorem tomu bude právě naopak:

$$\begin{aligned}
\hat{a}^{+}_{k}\left|N_1,\ldots,N_k,\ldots;S,N\right\rangle&=\sqrt{N_k+1}\left|N_1,\ldots,N_k+1,\ldots;S,N+1\right\rangle,\\
\hat{a}^{-}_{k}\left|N_1,\ldots,N_k,\ldots;S,N\right\rangle&=\sqrt{N_k}\left|N_1,\ldots,N_k-1,\ldots;S,N-1\right\rangle.
\end{aligned} \qquad (5.9)$$

V reprezentaci obsazovacích čísel budou tedy kreační a anihilační operátor popsány maticí

$$\begin{aligned}
&\left\langle N'_1,\ldots,N'_k,\ldots;S,N'\right|\hat{a}^{+}_{k}\left|N_1,\ldots,N_k,\ldots;S,N\right\rangle=\\
&=\sqrt{N_k+1}\,\delta_{N+1,N'}\delta_{N_1N'_1}\cdots\delta_{N_k+1,N'_k}\cdots,\\
&\left\langle N'_1,\ldots,N'_k,\ldots;S,N'\right|\hat{a}^{-}_{k}\left|N_1,\ldots,N_k,\ldots;S,N\right\rangle=\\
&=\sqrt{N_k}\,\delta_{N-1,N'}\delta_{N_1N'_1}\cdots\delta_{N_k-1,N'_k}\cdots
\end{aligned} \qquad (5.10)$$

Přímo z relací (5.9) snadno spočteme komutační relace kreačních a anihilačních operátorů

$$\begin{aligned}
\left[\hat{a}^{+}_{k},\hat{a}^{+}_{l}\right]&=0,\\
\left[\hat{a}^{-}_{k},\hat{a}^{-}_{l}\right]&=0.
\end{aligned} \qquad (5.11)$$

Z formulí (5.9) snadno nalezneme, že pro $j\neq k$ platí

$$\hat{a}_j^- \hat{a}_k^+ \left| N_1, \dots, N_j, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle =$$
$$= \sqrt{N_j \left(N_k + 1 \right)} \left| N_1, \dots, N_j - 1, \dots, N_k + 1, \dots; S, N \right\rangle = \qquad (5.12)$$
$$= \hat{a}_k^+ \hat{a}_j^- \left| N_1, \dots, N_j, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle,$$

neboli

$$\left[\hat{a}_k^-, \hat{a}_l^+ \right] = \delta_{kl} . \qquad (5.13)$$

Podobně nalezneme

$$\hat{a}_k^- \hat{a}_k^+ \left| N_1, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle = \sqrt{N_k + 1}\, \hat{a}_k^- \left| N_1, \dots, N_k + 1, \dots; S, N - 1 \right\rangle =$$
$$= \sqrt{N_k + 1} \sqrt{N_k + 1} \left| N_1, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle = \left(N_k + 1 \right) \left| N_1, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle,$$

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k^- \left| N_1, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle = \sqrt{N_k}\, \hat{a}_k^+ \left| N_1, \dots, N_k - 1, \dots; S, N - 1 \right\rangle =$$
$$= \sqrt{N_k} \sqrt{N_k} \left| N_1, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle = N_k \left| N_1, \dots, N_k, \dots; S, N \right\rangle . \qquad (5.14)$$

odkud okamžitě plyne komutační relace

$$\left[\hat{N}_j, \hat{N}_k \right] = 0 . \qquad (5.15)$$

Zavedeme-li operátor počtu kvant ve stavu c_k obdobně, jako u lineárního harmonického oscilátoru:

$$\hat{N}_k \equiv \hat{a}_k^+ \hat{a}_k^- , \qquad (5.16)$$

pak operátor celkového počtu částic bude vzhledem k (5.1)

$$\hat{N} \equiv \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k^- . \qquad (5.17)$$

Z komutačních relací (5.11) a (5.13) snadno nalezneme, že

$$\left[\hat{N}_j,\hat{a}_k^+\right]=\delta_{jk}\hat{a}_k^+ \Rightarrow \left[\hat{N},\hat{a}_k^+\right]=\hat{a}_k^+,$$
$$\left[\hat{N}_j,\hat{a}_k^-\right]=-\delta_{jk}\hat{a}_k^- \Rightarrow \left[\hat{N},\hat{a}_k^+\right]=-\hat{a}_k^-, \qquad (5.18)$$

Jeli úplná množina pozorovatelných spojitá, můžeme celý postup zopakovat pro spojité proměnné. Např. v *x*-reprezentaci lze zavést vlnové funkce $\hat{\psi}^+(x)$ a $\hat{\psi}^-(x)$, fungující jako kreační operátor do polohy *x* a anihilační operátor z polohy *x*. Komutační relace budou obdobné (5.11) a (5.13), pouze namísto Kroneckerova tenzoru vystupuje na pravé straně Diracova delta funkce:

$$\left[\hat{\psi}^+(x_k),\hat{\psi}^+(x_l)\right]=0,$$
$$\left[\hat{\psi}^-(x_k),\hat{\psi}^-(x_l)\right]=0, \qquad (5.19)$$
$$\left[\hat{\psi}^-(x_k),\hat{\psi}^+(x_l)\right]=\delta(x_k-x_l).$$

Celý postup nyní snadno zobecníme na 3 dimenze a (x,s_z)-reprezentaci, která vychází z báze tvořené vektory $|\mathbf{x}\xi\rangle$, vyhovující normalizační podmínce

$$\langle\mathbf{x}\xi|\mathbf{x}'\xi\rangle=\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\delta_{\xi\xi'}, \qquad (5.20)$$

a zahrnující tedy kromě prostorové části vlnové funkce i spinovou část. Zavedeme tedy kreační a anihilační operátory $\hat{\Psi}^+$, $\hat{\Psi}^-$ i pro tyto stavy.
K tomu, aby reprezentace obsazovacích čísel měla smysl, musíme vždy specifikovat, z jaké báze jednočásticového podprostoru vycházíme, tj. jaké jednočásticové stavy jsou kreovány kreačními operátory.
Nechť *X* je jinou úplnou množinou pozorovatelných uvažovaného bosonu a $\{|\mathbf{x}\xi\rangle\}$ je množinou odpovídajících normalizovaných vlastních vektorů. Vektor (5.5) označíme nyní detailněji jako

$$|N(c_1),\ldots,N(c_k),\ldots;S,N\rangle. \qquad (5.21)$$

Podobně

$$\left| N(\mathbf{x}_1\xi_1), \dots, N(\mathbf{x}_k\xi_k), \dots; S, N \right\rangle \tag{5.22}$$

je vektor definovaný pravou stranou formule (5.5) po záměně

$$\left| c_{k_j} \right\rangle \to \left| \mathbf{x}_{k_j}\xi_{k_j} \right\rangle. \tag{5.23}$$

Protože

$$\left| \mathbf{x}_k\xi_k \right\rangle = \sum_m \left\langle c_m \middle| \mathbf{x}_k\xi_k \right\rangle \left| c_m \right\rangle, \tag{5.24}$$

platí

$$\left| \mathbf{x}_{k_1}\xi_{k_1} \right\rangle \cdots \left| \mathbf{x}_{k_N}\xi_{k_N} \right\rangle = \sum_{m_1, \dots, m_N} \left\langle c_{m_1} \middle| \mathbf{x}_{k_1}\xi_{k_1} \right\rangle \cdots \left\langle c_{m_N} \middle| \mathbf{x}_{k_N}\xi_{k_N} \right\rangle \left| c_{m_1} \right\rangle \cdots \left| c_{m_N} \right\rangle, \tag{5.25}$$

odkud ihned vidíme, že

$$\left| N(\mathbf{x}_1\xi_1), \dots, N(\mathbf{x}_k\xi_k), \dots; S, N \right\rangle =$$
$$\sum_{m_1, \dots, m_N} \left(\frac{N(c_1)! \cdots N(c_k)! \cdots}{N(\mathbf{x}_1\xi_1)! \cdots N(\mathbf{x}_k\xi_k)! \cdots} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle c_{m_1} \middle| \mathbf{x}_{k_1}\xi_{k_1} \right\rangle \cdots \left\langle c_{m_N} \middle| \mathbf{x}_{k_N}\xi_{k_N} \right\rangle \cdot$$
$$\cdot \left| N(c_1), \dots, N(c_k), \dots; S, N \right\rangle, \tag{5.26}$$

kde $N(c_j)$ udává, kolik indexů $m_1, \dots, m_N$ má hodnotu j.
Abychom zdůraznili, že operátor $\hat{\mathbf{\Psi}}_k^+$ kreuje částici ve stavu např. c_k budeme ho zde značit jako $\hat{\mathbf{\Psi}}_k^+(c_k)$. Potom

$$\left|N\left(\mathbf{x}_1\xi_1\right),\ldots,N\left(\mathbf{x}_k\xi_k\right),\ldots;S\right\rangle=\frac{\left(\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}_1\xi_1\right)\right)^{N(\mathbf{x}_1\xi_1)}\left(\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}_2\xi_2\right)\right)^{N(\mathbf{x}_2\xi_2)}\cdots}{\sqrt{N\left(\mathbf{x}_1\xi_1\right)!\,N\left(\mathbf{x}_2\xi_2\right)!\cdots}}\left|0\right\rangle. \quad (5.27)$$

Porovnáním (5.27) a (5.26) vidíme, že operátor

$$\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}\xi\right)\equiv\sum_j\left\langle c_j\middle|\mathbf{x}\xi\right\rangle\hat{a}^+\left(c_j\right) \quad (5.28)$$

kreuje částici v místě **x** s třetí komponentou spinu rovnou ξ. Tak např.

$$\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}\xi\right)\left|0\right\rangle\equiv\sum_j\left\langle c_j\middle|\mathbf{x}\xi\right\rangle\hat{a}^+\left(c_j\right)\left|0\right\rangle=\sum_j\left|c_j\right\rangle\left\langle c_j\middle|\mathbf{x}\xi\right\rangle=\left|\mathbf{x}\xi\right\rangle. \quad (5.29)$$

Odpovídající anihilační operátor má tvar

$$\hat{\Psi}^-\left(\mathbf{x}\xi\right)\equiv\sum_j\left\langle \mathbf{x}\xi\middle|c_j\right\rangle\hat{a}^-\left(c_j\right). \quad (5.30)$$

Tyto operátory splňují komutační relace

$$\begin{aligned}\left[\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}\xi\right),\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}'\xi'\right)\right]&=0,\\ \left[\hat{\Psi}^-\left(\mathbf{x}\xi\right),\hat{\Psi}^-\left(\mathbf{x}'\xi'\right)\right]&=0,\\ \left[\hat{\Psi}^-\left(\mathbf{x}\xi\right),\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}'\xi'\right)\right]&=\delta_{\xi\xi'}\delta\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}'\right).\end{aligned} \quad (5.31)$$

Formuli (5.8) pak zapíšeme jako

$$\hat{\mathcal{S}}\left|\mathbf{x}_1\xi_1,\ldots,\mathbf{x}_N\xi_N\right\rangle=\frac{\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}_1\xi_1\right)\cdots\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}_N\xi_N\right)}{\sqrt{N!}}\left|0\right\rangle \quad (5.32)$$

Operátor

$$\hat{\mathrm{N}}\left(\mathbf{x}\right)\equiv\hat{\Psi}^+\left(\mathbf{x}\xi\right)\hat{\Psi}^-\left(\mathbf{x}\xi\right) \quad (5.33)$$

můžeme interpretovat jako operátor hustoty počtu částic s třetí komponentou spinu rovnou ξ, v místě **x**. Operátor

$$\hat{\mathrm{N}}(\mathbf{x}) \equiv \sum_{\xi=-s}^{s} \hat{\mathrm{N}}(\mathbf{x}\xi), \tag{5.34}$$

kde s je spin uvažovaného bosonu, je operátorem hustoty počtu částic v místě **x** bez ohledu na jejich orientaci.
Kreační, resp. anihilační operátory můžeme uspořádat do jednořádkové, resp. Jednosloupcové matice

$$\hat{\boldsymbol{\Psi}}^{+}(\mathbf{x}) \equiv \begin{pmatrix} \hat{\Psi}^{+}(\mathbf{x},s) & \hat{\Psi}^{+}(\mathbf{x},s-1) & \cdots & \hat{\Psi}^{+}(\mathbf{x},-s) \end{pmatrix},$$

$$\hat{\boldsymbol{\Psi}}^{-}(\mathbf{x}) \equiv \begin{pmatrix} \hat{\Psi}^{-}(\mathbf{x},s) \\ \hat{\Psi}^{-}(\mathbf{x},s-1) \\ \vdots \\ \hat{\Psi}^{-}(\mathbf{x},-s) \end{pmatrix}. \tag{5.35}$$

Operátor hustoty (5.33) potom můžeme zapsat jako součin matic

$$\hat{\mathrm{N}}(\mathbf{x}) = \hat{\boldsymbol{\Psi}}^{+}(\mathbf{x})\hat{\boldsymbol{\Psi}}^{-}(\mathbf{x}). \tag{5.36}$$

Podobně lze vyjádřit operátor celkového počtu částic

$$\hat{\mathrm{N}} = \int \hat{\mathrm{N}}(\mathbf{x})\, d^3\mathbf{x} = \int \hat{\boldsymbol{\Psi}}^{+}(\mathbf{x})\hat{\boldsymbol{\Psi}}^{-}(\mathbf{x})\, d^3\mathbf{x}. \tag{5.37}$$

Fermiony

Hilbertův prostor N nerozlišitelných fermionů označíme jako $\mathbf{H}_A^N$ a definujeme

$$\mathbf{H}_A \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \oplus \mathbf{H}_A^N . \tag{5.38}$$

Dále postupujeme analogicky jako v případě bosonů. Ortonormální bázi podprostoru $\mathbf{H}_A^N$ utvoříme z vektorů

$$\hat{\mathcal{A}}\left|c_{m_1}\right\rangle\cdots\left|c_{m_N}\right\rangle=\frac{\hat{b}_{m_1}^{+}\cdots\hat{b}_{m_N}^{+}}{\sqrt{N!}}\left|0\right\rangle. \tag{5.39}$$

Z definice antisymetrizátoru vidíme, že

$$\hat{\mathcal{A}}\left|c_{m_1}\cdots c_j\cdots c_k\cdots c_{m_N}\right\rangle=-\hat{\mathcal{A}}\left|c_{m_1}\cdots c_k\cdots c_j\cdots c_{m_N}\right\rangle, \tag{5.40}$$

a tedy kreační operátory pro fermiony nusí antikomutovat

$$\left\{\hat{b}_j^{+},\hat{b}_k^{+}\right\}=0. \tag{5.41}$$

Specielně pro $j = k$ odtud plyne

$$\left(\hat{b}_k^{+}\right)^2=0, \tag{5.42}$$

což zaručuje splnění Pauliho principu. Sdružením relace (5.41) dostáváme obdobnou relaci rovněž pro anihilační operátor

$$\left\{\hat{b}_j^{-},\hat{b}_k^{-}\right\}=0. \tag{5.43}$$

Z antikomutačních relací (5.41) a fázové podmínky

$$m_1<m_2<\cdots<m_N \tag{5.44}$$

snadno nalezneme, že platí

$$\hat{b}_k^{+}\left|N_1,\ldots,N_k,\ldots;A,N\right\rangle=\hat{\Pi}_k\left(1-N_k\right)\left|N_1,\ldots,N_k+1,\ldots;A,N+1\right\rangle, \tag{5.45}$$

kde

$$\hat{\Pi}_k \equiv \prod_{j=1}^{k-1} (-1)^{N_j} \qquad (\ 5.46\ )$$

je operátor parity. Odtud pak bezprostředně plyne

$$\hat{b}_k^- \left| N_1, \ldots, N_k, \ldots; A, N \right\rangle = \hat{\Pi}_k N_k \left| N_1, \ldots, N_k - 1, \ldots; A, N-1 \right\rangle . \qquad (\ 5.47\ )$$

Z formulí (5.45), (5.47) dostáváme třetí antikomutační relace

$$\left\{ \hat{b}_j^-, \hat{b}_k^+ \right\} = \delta_{jk} \, . \qquad (\ 5.48\ )$$

Z těchto formulí také nalezneme

$$\hat{b}_k^+ \hat{b}_k^- \left| N_1, \ldots, N_k, \ldots; A, N \right\rangle = N_k \left(2 - N_k \right) \left| N_1, \ldots, N_k, \ldots; A, N \right\rangle . \qquad (\ 5.49\ )$$

Analogicky jako v případě bosonů definujme

$$\hat{N}_k = \hat{b}_k^+ \hat{b}_k^- \qquad (\ 5.50\ )$$

Z formulí (5.42) a (5.48) plyne, že

$$\hat{N}_k^2 = \hat{N}_k \, , \qquad (\ 5.51\ )$$

a tedy operátor N_k může skutečně mít pouze dvě vlastní hodnoty

$$N_k = \left\langle \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix} \right. \qquad (\ 5.52\ )$$

v souladu s Pauliho principem. Odtud vidíme, že

$$N_k \left(2 - N_k \right) = N_k \, . \qquad (\ 5.53\ )$$

Tedy $\hat{N}_k$ je vskutku operátorem počtu částic ve stavu c_k .
Zavedeme-li ještě operátor celkového počtu částic ve shodě s (5.1), pak z antikomutačních relací snadno odvodíme komutační relace

$$\begin{aligned} &\left[\hat{N}_j,\hat{N}_k\right]=0,\\ &\left[\hat{N}_j,\hat{b}_k^+\right]=\delta_{jk}\hat{b}_k^+ \Rightarrow \left[\hat{N},\hat{b}_k^+\right]=\hat{b}_k^+,\\ &\left[\hat{N}_j,\hat{b}_k^-\right]=-\delta_{jk}\hat{b}_k^- \Rightarrow \left[\hat{N},\hat{b}_k^-\right]=-\hat{b}_k^-, \end{aligned} \qquad (\ 5.54\ )$$

zcela obdobné, jako v případě bosonů.
Stejně jako u bosonů můžeme také definovat operátor kreace fermionu v místě **x** se třetí komponentou spinu ξ:

$$\hat{\Psi}^+(\mathbf{x}\xi)\equiv\sum_j\left\langle c_j\middle|\mathbf{x}\xi\right\rangle\hat{b}^+\left(c_j\right) \qquad (\ 5.55\ )$$

Odpovídající anihilační operátor má tvar

$$\hat{\Psi}^-(\mathbf{x}\xi)\equiv\sum_j\left\langle \mathbf{x}\xi\middle|c_j\right\rangle\hat{b}^-\left(c_j\right). \qquad (\ 5.56\ )$$

Tyto operátory splňují komutační relace

$$\begin{aligned} &\left[\hat{\Psi}^+(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}^+(\mathbf{x}'\xi')\right]=0,\\ &\left[\hat{\Psi}^-(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}^-(\mathbf{x}'\xi')\right]=0,\\ &\left[\hat{\Psi}^-(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}^+(\mathbf{x}'\xi')\right]=\delta_{\xi\xi'}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'). \end{aligned} \qquad (\ 5.57\ )$$

shodné s (5.31).
V analogii s formulí (5.32) pro fermiony platí

$$\hat{\mathcal{A}}\left|\mathbf{x}_1\xi_1,\ldots,\mathbf{x}_N\xi_N\right\rangle=\frac{\hat{\Psi}^+(\mathbf{x}_1\xi_1)\cdots\hat{\Psi}^+(\mathbf{x}_N\xi_N)}{\sqrt{N!}}\left|0\right\rangle. \qquad (\ 5.58\ )$$

Směsná pole

Zatím jsme diskutovali druhé kvantování v souvislosti s popisem systémů sestávajících z jediného druhu částic. Uvedenou metodu však lze použít i pro případ systémů sestávajících z více druhů částic. Stavové vektory je opět možno generovat aplikací příslušných kreačních operátorů na vektor vakua. Kreační a anihilační operátory pro každou pevně zvolenou částici splňují výše uvedené komutační, resp. Antikomutační relace v závislosti na tom, zda se jedná o boson či fermion. Operátory popisující dynamické proměnné vztahující se k různým částicím musí navzájem komutovat. Z předchozího je zřejmé, že tato podmínka bude splněna, pokud kreační a aniohilační operátory každé částice budou komutovat či antikomutovat s kreačními a anihilačními operátory ostatních částic. V souladu s běžně užívanou konvencí se rozhodneme pro komutaci, když půjde o operátory dvou fermionů a pro komutaci v případech bosonů, nebo směsných polí bosonů s fermiony. Relace (5.31) – (5.57) pak zobecníme na

$$\begin{aligned}
&\left[\hat{\Psi}_{\alpha}^{+}(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}_{\beta}^{+}(\mathbf{x}'\xi')\right]=0,\\
&\left[\hat{\Psi}_{\alpha}^{-}(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}_{\beta}^{-}(\mathbf{x}'\xi')\right]=0,\\
&\left[\hat{\Psi}_{\alpha}^{-}(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}_{\beta}^{+}(\mathbf{x}'\xi')\right]=\delta_{\alpha\beta}\delta_{\xi\xi'}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'),
\end{aligned} \qquad (5.59)$$

$$\begin{aligned}
&\left\{\hat{\Psi}_{\alpha}^{+}(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}_{\beta}^{+}(\mathbf{x}'\xi')\right\}=0,\\
&\left\{\hat{\Psi}_{\alpha}^{-}(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}_{\beta}^{-}(\mathbf{x}'\xi')\right\}=0,\\
&\left\{\hat{\Psi}_{\alpha}^{-}(\mathbf{x}\xi),\hat{\Psi}_{\beta}^{+}(\mathbf{x}'\xi')\right\}=\delta_{\alpha\beta}\delta_{\xi\xi'}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'),
\end{aligned} \qquad (5.60)$$

kde jsme dolním indexem u operátorů vyznačili, ke které částici se vztahují. Relace (5.59) platí pro bosony nebo směsné boson – fermionové pole, relace (5.60) jestliže částice α i β jsou fermiony.

Na závěr si všimněme, že normalizovaný vektor $|\psi\rangle$ popisující stav jediné částice je v (x, s_z)-reprezentaci určen vlnovou funkcí, kterou můžeme vyjádřit rozvojem

$$\psi(\mathbf{x},\xi) \equiv \langle \mathbf{x}\xi | \psi \rangle = \sum_j \langle \mathbf{x}\xi | c_j \rangle a_j \,. \tag{5.61}$$

Kde koeficienty $a_j \equiv \langle c_j | \psi \rangle$ vyhovují normalizační podmínce

$$\sum_j |a_j|^2 = 1. \tag{5.62}$$

Přitom operátor operátor $\hat{\Psi}(\mathbf{x},\xi)$ anihilující částici nacházející se v místě **x** se třetí komponentou ξ, obdržíme z rozvoje (5.61) prostou záměnou $a_j \to \hat{a}_j^-$ resp. $a_j \to \hat{b}_j^-$, v závislosti na tom, zda se jedná o boson či fermion. V tomto smyslu kvantujeme samotnou vlnovou funkci – vlnové funkce popisující systém se samy stávají operátory. Proto se o této proceduře hovoří jako o **druhém kvantování**. Jak ukážeme ihned v následujícím paragrafu, procedura umožňuje velice jednoduchý přechod od hilbertova prostoru jediné částice k Hilbertovu prostoru systému, který může být připraven ve stavech s nejrůznějším počtem částic, popř. ve stavech, v nichž počet částic nemá ostrou hodnotu. Proto nepřekvapuje, že metoda druhého kvantování tvoří základní pilíř v kvantové teorii pole, kde jsou veličiny popisující klasická spojitá pole nahrazovány operátory.

Operátory dynamických proměnných

Libovolný operátor $\hat{F}$ v prostoru N podobných bosonů $\mathbf{H}(N)$ můžeme vyjádřit jako

$$\hat{F} = \sum_{\substack{n_1 \dots n_N \\ m_1 \dots m_N}} \langle c_{n_1} \dots c_{n_N} | \hat{F} | c_{m_1} \dots c_{m_N} \rangle | c_{n_1} \dots c_{n_N} \rangle \langle c_{m_1} \dots c_{m_N} |, \tag{5.63}$$

neboť vektory

$$\left| c_{n_1} \dots c_{n_N} \right\rangle \equiv \left| c_{n_1} \right\rangle \left| c_{n_N} \right\rangle \qquad (\ 5.64\ )$$

tvoří ortonormální bázi v $\mathbf{H}(N)$.
Má-li $\hat{F}$ nějakou dynamickou proměnnou soustavy N stejných bosonů, musí nechávat invariantním podprostor $\mathbf{H}_S^N \subset \mathbf{H}(N)$.
Operátor $\hat{F}$ v $\mathbf{H}_S^N$ pak můžeme identifikovat s operátorem $\hat{\mathcal{S}}\hat{F}\hat{\mathcal{S}}$, tj.

$$\hat{F} = \sum_{\substack{n_1 \dots n_N \\ m_1 \dots m_N}} \left\langle c_{n_1} \dots c_{n_N} \middle| \hat{F} \middle| c_{m_1} \dots c_{m_N} \right\rangle \frac{1}{N!} \hat{a}_{n_1}^{+} \cdots \hat{a}_{n_N}^{+} \left| 0 \right\rangle \left\langle 0 \right| \hat{a}_{m_N}^{-} \cdots \hat{a}_{m_1}^{-} , \qquad (\ 5.65\ )$$

kde jsme využili vztahu (5.8). Projekční operátor $\left|0\right\rangle\left\langle 0\right|$ můžeme z formule (5.65) vypustit, neboť pro libovolný vektor $\left|\psi\right\rangle \in \mathbf{H}_S^N$ platí

$$\hat{a}_{m_N}^{-} \cdots \hat{a}_{m_1}^{-} \left|\psi\right\rangle \in \mathbf{H}_S^0 . \qquad (\ 5.66\ )$$

Pro hledané vyjádření libovolného operátoru $\hat{F}$ v Hilbertově prostoru N stejných bosonů pomocí kreačních a anihilačních operátorů tak máme

$$\hat{F} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{n_1 \dots n_N \\ m_1 \dots m_N}} \left\langle c_{n_1} \dots c_{n_N} \middle| \hat{F} \middle| c_{m_1} \dots c_{m_N} \right\rangle \hat{a}_{n_1}^{+} \cdots \hat{a}_{n_N}^{+} \hat{a}_{m_N}^{-} \cdots \hat{a}_{m_1}^{-} . \qquad (\ 5.67\ )$$

V $\left(x, s_z\right)$-reprezentaci platí

$$\left\langle \mathbf{x}_1 \xi_1 \dots \mathbf{x}_N \xi_N \middle| \hat{F} \middle| \mathbf{x}_1' \xi_1' \dots \mathbf{x}_N' \xi_N' \right\rangle = \delta\left(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1'\right) \cdots \delta\left(\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_N'\right) \hat{F}^{x}_{\xi_1 \dots \xi_N , \xi_1' \dots \xi_N'} , \qquad (\ 5.68\ )$$

kde $\hat{F}^{x}_{\xi_1 \dots \xi_N , \xi_1' \dots \xi_N'}$ je operátor působící na funkce proměnných $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$.
S využitím relace úplnosti

$$\sum_{\xi_1 \dots \xi_N} \int d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_1 \left| \mathbf{x}_1\xi_1 \dots \mathbf{x}_N\xi_N \right\rangle \left\langle \mathbf{x}_1\xi_1 \dots \mathbf{x}_N\xi_N \right| = 1, \tag{5.69}$$

kde jednotka představuje operátor identity v **H**(*N*), můžeme formuli (5.67) přepsat jako

$$\hat{F} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{n_1 \dots n_N \\ m_1 \dots m_N}} \int d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_1 \cdot$$
$$\cdot \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}_1, \xi_1) \cdots \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}_N, \xi_N) \hat{F}^x_{\xi_1 \dots \xi_N, \xi'_1 \dots \xi'_N} \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}_N, \xi_N) \cdots \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}_1, \xi_1) \tag{5.70}$$

Což se dá zapsat ve zkráceném maticovém tvaru

$$\hat{F} = \frac{1}{N!} \int d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_1 \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}_1) \cdots \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}_N) \hat{\mathcal{F}}^x \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}_N) \cdots \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}_1), \tag{5.71}$$

kde $\hat{\mathcal{F}}^x$ je nyní čtvercová matice rozměru $(2S+1)^N$, jejíž elementy jsou operátory působící na funkce proměnných $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$.
V praxi se nejčastěji setkáváme s operátory $\hat{F}$ které jsou buď součinem jednočásticových operátorů

$$\hat{F}_1 \equiv \sum_{j=1}^{N} \hat{f}^{(j)} \tag{5.72}$$

nebo operátorů dvoučásticových

$$\hat{F}_1 \equiv \sum_{j<k} \hat{f}^{(j,k)} . \tag{5.73}$$

Přitom $\hat{f}^{(j)}$ je operátorem působícím pouze na *j*-tou částici, neboli direktním součinem operátoru $\hat{f}$ v $\mathbf{H}^{(j)}$ s operátory identity v podprostorech $\mathbf{H}^{(k\neq j)}$. V podobném smyslu je $\hat{f}^{(j,k)}$ dvoučásticovým operátorem působícím pouze na *j*-tou a *k*-tou částici.

Příkladem operátorů typu $\hat{F}_1$ je třeba operátor spinu, orbitálního momentu, celkového impulsmomentu, kinetické energie atd. soustavy N částic. Jestliže v soustavě neexistují vícečásticové síly, je interakce mezi částicemi popsána operátorem $\hat{F}_2$.
Vzhledem k tomu, že

$$\left\langle c_{n_1} \cdots c_{n_N} \left| \hat{f}^{(j)} \right| c_{m_1} \cdots c_{m_N} \right\rangle = \left\langle c_{n_1} \middle| c_{m_1} \right\rangle \cdots \left\langle c_{n_j} \left| \hat{f} \right| c_{m_j} \right\rangle \cdots \left\langle c_{n_N} \middle| c_{m_N} \right\rangle =$$
$$= \left\langle c_{n_j} \left| \hat{f} \right| c_{m_j} \right\rangle \prod_{k \neq j} \delta_{n_k, m_k}, \tag{5.74}$$

dostáváme z formule (5.67)

$$\hat{F}_1 = \frac{1}{N!} \sum_{j=1}^{N} \sum_{n_j, m_j} \left\langle c_{n_j} \left| \hat{f} \right| c_{m_j} \right\rangle \sum \hat{a}_{n_1}^{+} \cdots \hat{a}_{n_j}^{+} \cdots \hat{a}_{n_N}^{+} \hat{a}_{m_N}^{-} \cdots \hat{a}_{m_j}^{-} \cdots \hat{a}_{m_1}^{-}, \tag{5.75}$$

kde v poslední sumě se sčítá přes všechna n_k, $k = 1, \ldots, N$ s výjimkou $k = j$. Vzhledem ke komutačním relacím (5.11), můžeme místo formule (5.75) psát

$$\hat{F}_1 = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{n_j, m_j} \left\langle c_{n_j} \left| \hat{f} \right| c_{m_j} \right\rangle \hat{a}_n^{+} \sum_{n_1 \ldots n_{N-1}} \hat{a}_{n_1}^{+} \cdots \hat{a}_{n_{N-1}}^{+} \hat{a}_{n_{N-1}}^{-} \cdots \hat{a}_{n_1}^{-} a_m^{-}. \tag{5.76}$$

Pomocí definice (5.17) a komutačních relací (5.15), (5.18) snadno upravíme poslední sumu na tvar

$$\sum_{n_1 \ldots n_{N-2}} \hat{a}_{n_1}^{+} \cdots \hat{a}_{n_{N-2}}^{+} \hat{N} \hat{a}_{n_{N-2}}^{-} \cdots \hat{a}_{n_1}^{-} a_m^{-} =$$
$$= \sum_{n_1 \ldots n_{N-3}} \hat{a}_{n_1}^{+} \cdots \hat{a}_{n_{N-3}}^{+} \hat{N} \hat{a}_{n_{N-3}}^{-} \cdots \hat{a}_{n_1}^{-} a_m^{-} \left[\hat{N} - (N-1) \right] = \prod_{j=1}^{N-1} \hat{a}_m \left[\hat{N} - (N-j) \right]. \tag{5.77}$$

Uvědomíme-li si, že každý vektor z $\mathbf{H}_S^N$ je vlastním vektorem operátoru $\hat{N}$ příslušným k vlastní hodnotě N, vidíme, že poslední sumu ve formuli (5.76) můžeme nahradit faktorem $(N-1)!$, a tedy

$$\hat{F}_1 = \sum_{n,m} \left\langle c_n \middle| \hat{f} \middle| c_m \right\rangle \hat{a}_n^+ \hat{a}_m^- . \qquad (5.78)$$

Postupem, který nás přivedl od formule (5.67) k formuli (5.70) nalezneme, že současně platí

$$\hat{F}_1 = \int d^3\mathbf{x} \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}) \hat{\mathbf{f}}^{(x)} \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}), \qquad (5.79)$$

kde $\hat{\mathbf{f}}^{(x)}$ je čtvercová matice rozměru $(2s+1)$, která v (x, s_z)-reprezentaci popisuje jednočásticový operátor $\hat{f}$.
Zcela analogickým způsobem dostaneme pro dvoučásticové operátory

$$\hat{F}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m\\p,q}} \left\langle c_n c_m \middle| \hat{f} \middle| c_p c_q \right\rangle \hat{a}_n^+ \hat{a}_m^+ \hat{a}_p^- \hat{a}_q^- , \qquad (5.80)$$

což je totéž, jako

$$\hat{F}_2 = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}_1) \hat{\mathbf{\Psi}}^+(\mathbf{x}_2) \hat{\mathbf{f}}^{(x)} \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}_2) \hat{\mathbf{\Psi}}^-(\mathbf{x}_1). \qquad (5.81)$$

Obdobně lze nalézt i vyjádření operátorů vícečásticového charakteru. Podobně jako u bosonů můžeme operátory působící v prostoru $\mathbf{H}_A^N$ vyjádřit pomocí kreačních a anihilačních operátorů. Zcela analogickým postupem nalezneme

$$\hat{F} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{n_1 \ldots n_N\\m_1 \ldots m_N}} \left\langle c_{n_1} \ldots c_{n_N} \middle| \hat{F} \middle| c_{m_1} \ldots c_{m_N} \right\rangle \hat{b}_{n_1}^+ \cdots \hat{b}_{n_N}^+ \hat{b}_{m_N}^- \cdots \hat{b}_{m_1}^- , \qquad (5.82)$$

a formule (5.71), (5.79), (5.80) zůstávají formálně beze změny. Na rozdíl od bosonů však u fermionů záleží na pořadí, v němž po sobě následují jednotlivé kreační a zrovna tak i anihilační operátory. Ve formulích
(5.78) a (5.80) je pak pouze potřeba provést záměnu $\hat{a} \rightarrow \hat{b}$, neboli

$$\hat{F}_1 = \sum_{n,m} \left\langle c_n \middle| \hat{f} \middle| c_m \right\rangle \hat{b}_n^+ \hat{b}_m^-,$$
$$\hat{F}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ p,q}} \left\langle c_n c_m \middle| \hat{f} \middle| c_p c_q \right\rangle \hat{b}_n^+ \hat{b}_m^+ \hat{b}_p^- \hat{b}_q^-. \qquad (5.83)$$

Kontrakce operátorů

Obvykle se zavádí konvence, ve které indexy *i*, *j*, *k*, ... značí obsazené spinorbitaly, *a*, *b*, *c*, ... neobsazené spinorbitaly a *p*, *q*, *r*, ... libovolné spinorbitaly.
Normální součin $\lfloor \hat{M}_1, \hat{M}_2, \ldots \hat{M}_r \rfloor$ kreačních a anihilačních operátorů $\hat{M}_1, \hat{M}_2, \ldots \hat{M}_r$ je takový jejich součin, ve kterém všechny kreační operátory stojí nalevo od anihilačních a který je vynásobený znaménkem permutace

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \ldots & r \\ j_1 & j_2 & \ldots & j_r \end{pmatrix} \qquad (5.84)$$

která převádí původní uspořádání operátorů na nové:

$$\lfloor \hat{M}_1, \hat{M}_2, \ldots \hat{M}_r \rfloor = (-1)^p \, \hat{b}_{j_1}^+ \cdots \hat{b}_{j_q}^+ \hat{b}_{j_{q+1}}^- \cdots \hat{b}_{j_r}^- . \qquad (5.85)$$

Pro úplnost ještě definujeme

$$\lfloor \varnothing \rfloor = 1 \qquad (5.86)$$

kde $\varnothing$ je prázdná množina. Z (3.122) a (5.85) dále plyne

$$\left\lfloor \hat{M}_1, \hat{M}_2, \ldots \hat{M}_r \right\rfloor |0\rangle = 0, \tag{5.87}$$

je-li alespoň jeden z operátorů $\hat{M}_i$ anihilační.

Kontrakcí dvou operátorů $\hat{M}_i$ a $\hat{M}_j$ rozumíme výraz

$$\underbracket{\hat{M}_i \hat{M}_j} = \hat{M}_i \hat{M}_j - \left\lfloor \hat{M}_i \hat{M}_j \right\rfloor. \tag{5.88}$$

Z antikomutačních relací (5.41) (5.43), (5.48) vyplývá

$$\begin{aligned} &\underbracket{\hat{b}_i^+ \hat{b}_j^+} = \underbracket{\hat{b}_i^- \hat{b}_j^-} = \underbracket{\hat{b}_i^+ \hat{b}_j^-} = 0, \\ &\underbracket{\hat{b}_i^- \hat{b}_j^+} = \langle i | j \rangle. \end{aligned} \tag{5.89}$$

Dále definujme **normální součin s kontrakcemi** vztahem

$$\begin{aligned} &\left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_{i_1} \cdots \hat{M}_{i_2} \cdots \hat{M}_{j_1} \cdots \hat{M}_{j_2} \cdots \hat{M}_{i_q} \cdots \hat{M}_{j_q} \cdots \hat{M}_r \right\rfloor = \\ &= (-1)^p \underbracket{\hat{M}_{i_1} \hat{M}_{j_1}} \, \underbracket{\hat{M}_{i_2} \hat{M}_{j_2}} \cdots \underbracket{\hat{M}_{i_q} \hat{M}_{j_q}} \left[\!\left[\hat{M}_{s_1} \cdots \hat{M}_{s_l} \right]\!\right], \end{aligned} \tag{5.90}$$

kde $(-1)^p$ je parita permutace

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \ldots & 2q & (2q+1) & \ldots & r \\ i_1 & j_1 & \ldots & j_q & s_1 & \ldots & s_l \end{pmatrix}, \quad 2q + l = r \tag{5.91}$$

za předpokladu, že $2q$ operátorů je kontrahovaných, l nekontrahovaných.

Wickova věta

Gian-Carlo Wick (1909 – 1992)

$$\begin{aligned}
\hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r = & \left\lfloor \hat{M}_1 \hat{M}_2 \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \\
& + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2} \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_1 \hat{M}_3} \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \cdots + \\
& + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2}\, \underbracket{\hat{M}_3 \hat{M}_4} \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2 \hat{M}_3}\, \hat{M}_4 \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \cdots + \\
& + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots + \\
& + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2} \cdots \underbracket{\hat{M}_{r-1} \hat{M}_r} \right\rfloor + \cdots + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2} \cdots \underbracket{\hat{M}_{r-1} \hat{M}_r} \right\rfloor .
\end{aligned} \tag{5.92}$$

Důkaz:
Pro $r = 2$ přechází Wickova věta na definici kontrakce

$$\hat{M}_1 \hat{M}_2 = \left\lfloor \hat{M}_1 \hat{M}_2 \right\rfloor + \left\lfloor \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2} \right\rfloor = \left\lfloor \hat{M}_1 \hat{M}_2 \right\rfloor + \underbracket{\hat{M}_1 \hat{M}_2} . \tag{5.93}$$

Je-li $\hat{M}_s = \hat{b}_s^-$, $\hat{M}_i$, $(i = 1, \ldots, r)$ libovolné, nebo
$\hat{M}_s = \hat{b}_s^+$, $M_i = \hat{b}_i^+$, $(i = 1, \ldots, r)$, je identicky splněna rovnost

$$\left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r \right\rfloor \hat{M}_s = \left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r \hat{M}_s \right\rfloor + \sum_{1 \le i \le r} \left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \underbrace{\hat{M}_i \cdots \hat{M}_r \cdots \hat{M}_s} \right\rfloor \tag{5.94}$$

pakliže platí

$$\left\lfloor \hat{b}_1^- \cdots \hat{b}_r^- \right\rfloor \hat{b}_s^+ = \left\lfloor \hat{b}_1^- \cdots \hat{b}_r^- \hat{b}_s^+ \right\rfloor + \sum_{1 \le i \le r} \left\lfloor \hat{b}_1^- \cdots \underbrace{\hat{b}_i^- \cdots \hat{b}_r^- \hat{b}_s^+} \right\rfloor . \tag{5.95}$$

Pro $r = 1$ dostáváme opět definici kontrakce

$$\left\lfloor \hat{b}_1^- \right\rfloor \hat{b}_s^+ = \left\lfloor \hat{b}_1^- \hat{b}_s^+ \right\rfloor + \left\lfloor \underbrace{\hat{b}_1^- \hat{b}_s^+} \right\rfloor \tag{5.96}$$

neboli

$$\hat{b}_1^- \hat{b}_s^+ = \left\lfloor \hat{b}_1^- \hat{b}_s^+ \right\rfloor + \underbrace{\hat{b}_1^- \hat{b}_s^+} . \tag{5.97}$$

Vynásobme (5.95) zleva $\hat{b}_0^-$:

$$\hat{b}_0^- \left\lfloor \hat{b}_1^- \cdots \hat{b}_r^- \right\rfloor \hat{b}_s^+ = \hat{b}_0^- \left\lfloor \hat{b}_1^- \cdots \hat{b}_r^- \hat{b}_s^+ \right\rfloor + \sum_{1 \le i \le r} \hat{b}_0^- \left\lfloor \hat{b}_1^- \cdots \underbrace{\hat{b}_i^- \cdots \hat{b}_r^- \hat{b}_s^+} \right\rfloor . \tag{5.98}$$

Protože kontrakce $\underbrace{\hat{b}_i^- \hat{b}_s^+}$ je konstanta (0 nebo 1), lze $\hat{b}_0^-$ zahrnout do normálního součinu. První člen napravo (5.98) upravíme pomocí (5.85) a (5.88) takto:

$$
\begin{aligned}
\hat b_0^- \left\lfloor \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \hat b_s^+ \right\rfloor &= (-1)^r \, \hat b_0^- \left\lfloor \hat b_s^+ \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor = (-1)^r \, \hat b_0^- \hat b_s^+ \left\lfloor \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor = \\
&= (-1)^r \left\lfloor \hat b_0^- \hat b_s^+ \right\rfloor \left\lfloor \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor + (-1)^r \, \underbracket{\hat b_0^- \hat b_s^+} \left\lfloor \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor = \\
&= (-1)^{r+1} \left\lfloor \hat b_s^+ \hat b_0^- \right\rfloor \left\lfloor \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor + (-1)^r \left\lfloor \underbracket{\hat b_0^- \hat b_s^+} \, \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor = \\
&= (-1)^{r+1} \left\lfloor \hat b_s^+ \hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor + (-1)^{2r} \left\lfloor \underbracket{\hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \hat b_s^+} \right\rfloor = \\
&= \left\lfloor \hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \hat b_s^+ \right\rfloor + \left\lfloor \underbracket{\hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \hat b_s^+} \right\rfloor .
\end{aligned}
\tag{5.99}
$$

Dosazením (5.99) do (5.98) dostáváme vztah pro $r + 1$ operátorů v normálním součinu na levé straně (5.95)

$$
\left\lfloor \hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \right\rfloor \hat b_s^+ = \left\lfloor \hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \hat b_r^- \hat b_s^+ \right\rfloor + \sum_{1 \le i \le r} \left\lfloor \hat b_0^- \hat b_1^- \cdots \underbracket{\hat b_i^- \cdots \hat b_r^- \hat b_s^+} \right\rfloor . \tag{5.100}
$$

Není obtížné ukázat, že smýšený případ, kdy se na levé straně (5.95) vyskytuje kreační operátor, se redukuje opět na (5.95). Rovnost (5.94) si zachová platnost zřejmě i tehdy, jsou-li některé operátory v normálním součinu kontrahovány.

Vynásobíme-li tedy Wickovu větu zprava $\hat M_s$:

$$
\begin{aligned}
\hat{M}_1\cdots\hat{M}_r = {} & \lfloor \hat{M}_1\hat{M}_2\cdots\hat{M}_r \rfloor \hat{M}_s + \\
& + \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\hat{M}_2}\cdots\hat{M}_r \rfloor \hat{M}_s + \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\hat{M}_1\hat{M}_3}\cdots\hat{M}_r \rfloor \hat{M}_s + \cdots + \\
& + \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\hat{M}_2}\,\underbrace{\hat{M}_3\hat{M}_4}\cdots\hat{M}_r \rfloor \hat{M}_s + \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\hat{M}_2\hat{M}_3}\,\hat{M}_4\cdots\hat{M}_r \rfloor \hat{M}_s + \cdots + \\
& + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots + \\
& + \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\hat{M}_2}\cdots\underbrace{\hat{M}_{r-1}\hat{M}_r} \rfloor \hat{M}_s + \cdots + \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\hat{M}_2}\cdots\underbrace{\hat{M}_{r-1}\hat{M}_r} \rfloor \hat{M}_s ,
\end{aligned}
\tag{5.101}
$$

a použijeme-li pro každý člen napravo v (5.101) rovnost (5.94), pak po sečtení členů vždy se stejným počtem kontrakcí dostáváme Wickovu větu pro součin $r + 1$ operátorů. Tím je věta dokázána
Z (5.85) a (5.87) je vidět, že

$$
\left\langle 0 \middle\| \lfloor \hat{M}_1\cdots\underbrace{\hat{M}_i\cdots\hat{M}_j}\cdots\hat{M}_r \rfloor \middle\| 0 \right\rangle , \tag{5.102}
$$

nejsou-li všechny operátory v normálním součinu zkontrahovány.
Z Wickovy věty, definice normálního součinu s kontrakcemi a (5.102) plyne

$$
\left\langle 0 \middle\| \lfloor \hat{M}_1\cdots\hat{M}_r \rfloor \middle\| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \middle| \sum \lfloor \underbrace{\hat{M}_1\cdot}\,\underbrace{\cdot\cdot\ \hat{M}_r} \rfloor \middle\| 0 \right\rangle = \sum (-1)^p \prod_{m=1}^{q} \langle i_m | j_m \rangle , \tag{5.103}
$$

kde sumace probíhá přes všechny možné plně kontrahované členy. To znamená, že střední hodnota součinu kreačních a anihilačních operátorů ve vakuovém stavu je rovna součinu Kroneckerových tenzorů opatřených vhodným znaménkem.
Dá se ukázat, že platí též tzv. **zobecněná Wickova věta**:

$$\hat{M}_1 \cdots \hat{M}_i \left\lfloor \hat{M}_{i+1} \cdots \hat{M}_j \right\rfloor \left\lfloor \hat{M}_{j+1} \cdots \hat{M}_k \right\rfloor \hat{M}_{k+1} \cdots \hat{M}_r =$$

$$= \left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \sum \left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r \right\rfloor + \cdots + \sum \left\lfloor \hat{M}_1 \cdots \cdot \hat{M}_r \right\rfloor, \qquad (5.104)$$

kde v jednotlivých sumách vynecháváme členy zahrnující kontrakce mezi operátory uvnitř každého normálního součinu na levé straně (5.104), neboť podle (5.90) a (5.48) máme

$$\left\lfloor \ldots \hat{b}_i^- \cdots \hat{b}_j^+ \cdots \right\rfloor = (-1)^p \, \hat{b}_j^+ \hat{b}_i^- \left\lfloor \cdots \right\rfloor = 0 \,, \quad i \neq j \,. \qquad (5.105)$$

Slaterova – Condonova pravidla ve druhém kvantování

Uvažujme maticové elementy operátoru $\hat{Z}$ mezi dvěma stavy

$$\begin{aligned} \left| D_K \right\rangle &\equiv \left| K \right\rangle = \hat{b}_N^+ \cdots \hat{b}_2^+ \hat{b}_k^+ \left| 0 \right\rangle, \\ \left| D_L \right\rangle &\equiv \left| L \right\rangle = \hat{b}_N^+ \cdots \hat{b}_2^+ \hat{b}_l^+ \left| 0 \right\rangle, \end{aligned} \qquad (5.106)$$

které se liší v jednom spinorbitalu $k \neq l$: $K = \{k, 2, \ldots, N\}$, $L = \{ l, 2, \ldots, N \}$

$$\begin{aligned} \left\langle K \middle| \hat{Z} \middle| L \right\rangle &= \left\langle 0 \middle| \hat{b}_k^- \hat{b}_2^- \cdots \hat{b}_N^- \hat{Z} \hat{b}_N^+ \cdots \hat{b}_2^+ \hat{b}_l^+ \middle| 0 \right\rangle = \\ &= \sum_{i,j} \left\langle 0 \middle| \hat{b}_k^- \hat{b}_2^- \cdots \hat{b}_N^- \hat{b}_i^+ \hat{b}_j^- \hat{b}_N^+ \cdots \hat{b}_2^+ \hat{b}_l^+ \middle| 0 \right\rangle \left\langle i \middle| \hat{z} \middle| j \right\rangle. \end{aligned} \qquad (5.107)$$

Podle (5.103) jsou nenulové pouze ty maticové elementy, v nichž jsou všechny operátory zkontrahovány, přičemž nenulové kontrakce jsou typu

$$\hat{b}_i^- \hat{b}_j^+ = \left\langle i \middle| j \right\rangle. \qquad (5.108)$$

Ze součtu na pravé straně (5.103) dostáváme jeden nenulový příspěvek

$$\begin{aligned}\left\langle K\middle|\hat{Z}\middle|L\right\rangle &= \sum_{i,j}\left\langle 0\middle|\hat{b}_k^-\hat{b}_2^-\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\hat{b}_N^+\cdots\hat{b}_2^+\hat{b}_l^+\middle|0\right\rangle\left\langle i\middle|\hat{z}\middle|j\right\rangle = \\ &= \sum_{i,j}\langle k|i\rangle\langle j|l\rangle\left\langle i\middle|\hat{z}\middle|j\right\rangle = \left\langle k\middle|\hat{z}\middle|l\right\rangle.\end{aligned} \qquad (\ 5.109\ )$$

Spočtěme maticový element $\left\langle K\middle|\hat{Z}\middle|L\right\rangle, \{1, 2, \ldots, N\}$:

$$\begin{aligned}\left\langle K\middle|\hat{Z}\middle|L\right\rangle &= \sum_{i,j}\Big\{\left\langle 0\middle|\hat{b}_1^-\cdots\hat{b}_{N-1}^-\hat{b}_N^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\hat{b}_N^+\hat{b}_{N-1}^+\cdots\hat{b}_1^+\middle|0\right\rangle + \\ &+\left\langle 0\middle|\hat{b}_1^-\cdots\hat{b}_{N-1}^-\hat{b}_N^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\hat{b}_N^+\hat{b}_{N-1}^+\cdots\hat{b}_1^+\middle|0\right\rangle + \\ &+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots + \\ &+\left\langle 0\middle|\hat{b}_1^-\cdots\hat{b}_{N-1}^-\hat{b}_N^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\hat{b}_N^+\hat{b}_{N-1}^+\cdots\hat{b}_1^+\middle|0\right\rangle\Big\}\left\langle i\middle|\hat{z}\middle|j\right\rangle = \\ &= \sum_{i,j}\Big[\langle N|i\rangle\langle j|N\rangle + \langle N-1|i\rangle\langle j|N-1\rangle + \cdots + \langle 1|i\rangle\langle j|1\rangle\Big]\left\langle i\middle|\hat{z}\middle|j\right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}\left\langle i\middle|\hat{z}\middle|i\right\rangle.\end{aligned}$$

(5.110)

V případě, že se N-elektronové stavy liší ve dvou spinorbitalech, je zřejmě maticový element operátoru $\hat{Z}$ roven nule.
Uvažujme maticový element dvouelektronového operátoru $\hat{V}$ mezi stavy $K=\{p,q,3,\ldots,N\}, \quad L=\{r,s,3,\ldots,N\}$:

$$\left\langle K\middle|\hat{V}\middle|L\right\rangle=\frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle\left\langle 0\middle|\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_k^-\hat{b}_l^-\hat{b}_N^+\cdots\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+\middle|0\right\rangle. \tag{5.111}$$

Součin operátorů $\hat{b}_p^-\cdots\hat{b}_r^+$ upravíme s použitím Wickovy věty

$$\begin{aligned}
&\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_k^-\hat{b}_l^-\hat{b}_N^+\cdots\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+=\left\lfloor\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\cdots\hat{b}_N^-\right\rfloor\left\lfloor\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\right\rfloor\left\lfloor\hat{b}_N^+\cdots\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+\right\rfloor=\\
&=\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+\hat{b}_3^-\hat{b}_3^+\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_N^+-\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+\hat{b}_3^-\hat{b}_3^+\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_N^+-\cdots+\\
&+\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+\hat{b}_3^-\hat{b}_3^+\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_N^++\cdots-\hat{b}_p^-\hat{b}_q^-\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\hat{b}_s^+\hat{b}_r^+\hat{b}_3^-\hat{b}_3^+\cdots\hat{b}_N^-\hat{b}_N^+
\end{aligned} \tag{5.112}$$

a po dosazení do (5.111) dostaneme

$$\begin{aligned}
\left\langle K\middle|\hat{V}\middle|L\right\rangle&=\frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle\big[\langle p|i\rangle\langle q|j\rangle\langle l|s\rangle\langle k|r\rangle-\langle p|i\rangle\langle q|j\rangle\langle l|r\rangle\langle k|s\rangle+\\
&+\langle p|j\rangle\langle q|i\rangle\langle l|r\rangle\langle k|s\rangle+\langle p|j\rangle\langle q|i\rangle\langle l|s\rangle\langle k|r\rangle\big]=\\
&=\frac{1}{2}\big[\langle pq|\hat{v}|rs\rangle-\langle pq|\hat{v}|sr\rangle+\langle qp|\hat{v}|sr\rangle-\langle qp|\hat{v}|rs\rangle\big]=\\
&=\langle pq|\hat{v}|rs\rangle-\langle pq|\hat{v}|sr\rangle.
\end{aligned} \tag{5.113}$$

V případě, že se konfigurace K a L liší v jediném spinorbitalu $p\neq r, \quad K=\{p,2,3,\ldots,N\}, \quad L=\{p,2,3,\ldots,N\}$, pak z (5.111) plyne

$$\left\langle K\left|\hat{V}\right|L\right\rangle = \sum_{i}\left[\left\langle iq\left|\hat{v}\right|ip\right\rangle - \left\langle iq\left|\hat{v}\right|pi\right\rangle\right], \qquad (5.114)$$

což je ve shodě se Slaterovým – Condonovým pravidlem (4.191).

Děročásticový formalizmus

Z předešlých odstavců víme, že jakýkoliv operátor $\hat{O}_1$ jednoelektronové fyzikální veličiny, který je vyjádřen jako suma jednoelektronových příspěvků $\sum_{i}^{N}\hat{o}_i\left(i\right)$ (např. operátor celkové kinetické energie elektronů), můžeme s použitím formalismu druhého kvantování vyjádřit jako

$$\hat{O}_1 = \sum_{pq}\left\langle p\left|\hat{o}_1\right|q\right\rangle \hat{b}_p^+\hat{b}_q^- . \qquad (5.115)$$

Operátor $\hat{O}_2$ libovolné dvouelektronové veličiny, který je vyjádřen jako suma dvouelektronových příspěvků $\sum_{i<j}^{N}\hat{o}_2\left(ij\right)$ (např. operátor potenciální energie elektronové repulze lze vyjádřit jako

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2}\sum_{pqrs}\left\langle pq\left|\hat{o}_2\right|rs\right\rangle \hat{b}_p^+\hat{b}_q^+\hat{b}_s^-\hat{b}_r^- . \qquad (5.116)$$

Abychom výrazně snížili počet kreačních a anihilačních operátorů, např. ve výrazech pro střední hodnoty operátorů $\hat{Z}$ a $\hat{V}$, zavádíme místo fyzikálního vakua $\left|0\right\rangle$ tzv. **Fermiho vakuum** $\left|D_0\right\rangle$ obsahující spinorbitaly obsazené v základním stavu.
Jako stav, vůči němuž se posuzuje působení kreačních a anihilačních operátorů se pak volí právě Fermiho vakuum a používá se tzv. děročásticový formalismus. Fermiho vakuum je Slaterův determinant odpovídající referenčnímu stavu Φ. Spinorbitalům, které jsou

obsazené v $\left|D_0\right\rangle$ říkáme **děrové stavy** a značíme je čárkovaně $\left(\left|i'\right\rangle\right)$, neobsazené (virtuální) spinorbitaly $\left|D_0\right\rangle$ nazveme **částicové stavy** a označíme je dvěma čárkami $\left(\left|i''\right\rangle\right)$. V obecném výrazu budeme psát spinorbitaly jako původně $\left(\left|i\right\rangle\right)$.

Jestliže se budeme držet zmíněné konvence týkající se indexů, pak jsou vůči Fermiho vakuu operátory $\hat{b}_a^+$ a $\hat{b}_i^-$ kreační, protože první kreuje elektron ve virtuálním spinorbitalu a druhý anihilací elektronu z obsazeného spinorbitalu
kreuje díru. Operátory $\hat{b}_a^-$ a $\hat{b}_i^+$ jsou vůči Fermiho vakuu naopak anihilační.

Slaterovy determinanty, které jsou vůči Fermiho vakuu excitované, označujeme

$$
\begin{aligned}
&\left|\Phi_i^a\right\rangle = \hat{b}_a^+\hat{b}_i^-\left|\Phi\right\rangle,\\
&\left|\Phi_{ij}^{ab}\right\rangle = \hat{b}_a^+\hat{b}_b^+\hat{b}_j^-\hat{b}_i^-\left|\Phi\right\rangle,\\
&\qquad\vdots
\end{aligned}
\qquad (\ 5.117\ )
$$

Definujme novou množinu kreačních a anihilačních operátorů vztažených k Fermiho vakuu $\left|D_0\right\rangle$:

$$
\begin{aligned}
c_{i''}^+ &= b_{i''}^+, \quad c_{i''}^- = b_{i''}^-,\\
c_{i'}^+ &= b_{i'}^-, \quad c_{i'}^- = b_{i'}^+.
\end{aligned}
\qquad (\ 5.118\ )
$$

Odtud plyne, že pro obsazené spinorbitaly (děrové stavy) je úloha kreačních a anihilačních operátorů změněna, pro virtuální spinorbitaly (částicové stavy) zůstává beze změny. $\hat{c}_{i'}^+$ můžeme interpretovat jako operátor kreace díry (anihilace částice) v $\left|D_0\right\rangle$, $\hat{c}_{i'}^-$ jako operátor anihilace díry (kreace částice) v $\left|D_0\right\rangle$.

V následujících kapitolách uvidíme analogii tohoto přístupu s kvantovou teorií pole: zavedeme – li namísto Fermiho vakua tzv. **Diracovo vakuum**, potom částice ve virtuálním (excitovaném)

spinorbitalu bude odpovídat elektronu, zatímco díra v obsazeném stavu bude odpovídat pozitronu.
Je-li Slaterův determinant v uvedené notaci

$$\left|D_0\right\rangle = \left|\left\{k_1' k_2' \cdots k_N'\right\}\right\rangle, \tag{5.119}$$

pak pro determinant $\left|D_i^a\right\rangle$ příslušející monoexcitovanému stavu máme

$$\left|D_i^a\right\rangle = \hat{b}_{a''}^{+} \hat{b}_{i'}^{-} \left|D_0\right\rangle = \hat{c}_{a''}^{+} \hat{c}_{i'}^{+} \left|D_0\right\rangle, \tag{5.120}$$

tj. elektronovou excitaci chápeme jako kreaci díry v obsazeném spinorbitalu $\left|i'\right\rangle$ následovanou kreací elektronu ve virtuálním spinorbitalu $\left|a''\right\rangle$. Podobně jako v případě (3.122) je

$$\hat{c}_{i''}^{-} \left|D_0\right\rangle = 0. \tag{5.121}$$

Snadno lze ukázat, že operátory $\hat{c}^{+}$ a $\hat{c}^{-}$ splňují tytéž antikomutační relace jako operátory $\hat{b}^{+}$ a $\hat{b}^{-}$:

$$\begin{aligned}
&\left\{\hat{c}_i^{-}, \hat{c}_j^{-}\right\} = \left\{\hat{c}_i^{+}, \hat{c}_j^{+}\right\} = 0, \\
&\left\{\hat{c}_{i'}^{+}, \hat{c}_{j'}^{-}\right\} = \hat{c}_{i'}^{+} \hat{c}_{j'}^{-} + \hat{c}_{j'}^{-} \hat{c}_{i'}^{+} = \hat{b}_{i'}^{-} \hat{b}_{j'}^{+} + \hat{b}_{j'}^{+} \hat{b}_{i'}^{-} = \delta_{j'i'} \equiv \delta_{i'j'}, \\
&\left\{\hat{c}_{i''}^{+}, \hat{c}_{j''}^{-}\right\} = \hat{c}_{i''}^{+} \hat{c}_{j''}^{-} + \hat{c}_{j''}^{-} \hat{c}_{i''}^{+} = \hat{b}_{i''}^{+} \hat{b}_{j''}^{-} + \hat{b}_{j''}^{-} \hat{b}_{i''}^{+} = \delta_{i''j''}.
\end{aligned} \tag{5.122}$$

Abychom odlišili veličiny definované vzhledem k Fermiho vakuu $\left|D_0\right\rangle$ od veličin vztažených k fyzikálnímu vakuu $\left|0\right\rangle$, budeme označovat kontrakci operátorů, normální součin a normální součin s kontrakcemi definované vzhledem k $\left|D_0\right\rangle$ takto:

$$\overbracket{\hat{M}_i \hat{M}_j}, \quad \left\lceil \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r \right\rfloor, \quad \left\lceil \hat{M}_1 \cdots \overbracket{\hat{M}_i \cdots \hat{M}_j} \cdots \hat{M}_r \right\rfloor. \tag{5.123}$$

Pro kontrakci operátoru typu $\hat{c}$ definovanou podobně jako v (5.88)

$$\overbracket{\hat{M}_i \hat{M}_j} = \hat{M}_i \hat{M}_j - \left\lceil \hat{M}_i \hat{M}_j \right\rceil \qquad (5.124)$$

dostáváme formálně stejný výsledek jako pro operátory typu $\hat{b}$

$$\begin{aligned} &\overbracket{\hat{c}_i^+ \hat{c}_j^+} = \overbracket{\hat{c}_i^- \hat{c}_j^-} = \overbracket{\hat{c}_i^+ \hat{c}_j^-} = 0, \\ &\overbracket{\hat{c}_i^- \hat{c}_j^+} = \langle i | j \rangle. \end{aligned} \qquad (5.125)$$

Někdy není vhodné transformovat operátory v normálním součinu na operátory typu $\hat{c}$, neboť nemusíme a priori vědět, zda je daný spinorbital obsazený nebo neobsazený. Je proto účelné odvodit příslušné výrazy pro kontrakce ve smýšené operátorové reprezentacivztažené k $|D_0\rangle$. Definujeme-li funkce

$$\begin{aligned} &\varepsilon(i') = 0, \varepsilon(i'') = 1, \\ &\omega(i') = 1, \omega(i'') = 0, \end{aligned} \qquad (5.126)$$

můžeme vyjádřit kontrakce operátorů $\hat{c}$ prostřednictvím operátoru typu $\hat{b}$:

$$\begin{aligned} &\overbracket{\hat{b}_i^+ \hat{b}_j^+} = \overbracket{\hat{b}_i^+ \hat{b}_j^-} = \overbracket{\hat{b}_i^+ \hat{c}_j^-} = \overbracket{\hat{b}_i^- \hat{c}_j^-} = \overbracket{\hat{c}_i^+ \hat{b}_j^-} = \overbracket{\hat{c}_i^+ \hat{b}_j^+} = 0, \\ &\overbracket{\hat{b}_i^- \hat{b}_j^+} = \overbracket{\hat{b}_i^- \hat{c}_j^+} = \overbracket{\hat{c}_i^- \hat{b}_j^+} = \varepsilon(i) \langle i | j \rangle, \\ &\overbracket{\hat{b}_i^+ \hat{b}_j^-} = \overbracket{\hat{b}_i^+ \hat{c}_j^+} = \overbracket{\hat{c}_i^- \hat{b}_j^-} = \omega(i) \langle i | j \rangle. \end{aligned} \qquad (5.127)$$

Wickovu větu, výraz pro střední hodnotu součinu operátorů a zobecněnou Wickovu větu vztažené k Fermiho vakuu, lze vyjádřit ve formálně obdobném tvaru, jako v původním formalismu vztaženém k fyzikálnímu vakuu.

$$\hat{M}_1\cdots\hat{M}_r = \left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_2\cdots\hat{M}_r \right\rceil +$$

$$+\left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_2\cdots\hat{M}_r \right\rceil + \left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_1\hat{M}_3\cdots\hat{M}_r \right\rceil + \cdots +$$

$$+\left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_2\,\hat{M}_3\hat{M}_4\cdots\hat{M}_r \right\rceil + \left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_2\hat{M}_3\,\hat{M}_4\cdots\hat{M}_r \right\rceil + \cdots +$$

$$+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots+$$

$$+\left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_2\cdots\hat{M}_{r-1}\hat{M}_r \right\rceil + \cdots + \left\lceil \hat{M}_1\hat{M}_2\cdots\hat{M}_{r-1}\hat{M}_r \right\rceil, \tag{5.128}$$

$$\left\langle 0 \middle| \left\lceil \hat{M}_1\cdots\hat{M}_r \right\rceil \middle| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \middle| \sum \left\lceil \hat{M}_1 \cdots \hat{M}_r \right\rceil \middle| 0 \right\rangle = \sum (-1)^p \prod_{m=1}^{q} \langle i_m | j_m \rangle,$$

$$\hat{M}_1\cdots\hat{M}_i \left\lceil \hat{M}_{i+1}\cdots\hat{M}_j \right\rceil \left\lceil \hat{M}_{j+1}\cdots\hat{M}_k \right\rceil \hat{M}_{k+1}\cdots\hat{M}_r =$$

$$= \left\lceil \hat{M}_1\cdots\hat{M}_r \right\rceil + \sum \left\lceil \hat{M}_1\cdots\hat{M}_r \right\rceil + \cdots + \sum \left\lceil \hat{M}_1\cdots\hat{M}_r \right\rceil. \tag{5.129}$$

Ze zobecněné Wickovy věty (5.129) plyne, že je účelné transformovat operátory, jejichž maticové elementy počítáme, na tvar normálního součinu kreačních a anihilačních operátorů, což vede k výraznému snížení kontrakčních schémat.

Uvažujme nejprve jednoelektronový operátor

$$\hat{Z} = \sum_{i,j} \langle i | \hat{z} | j \rangle \hat{b}_i^+ \hat{b}_j^- . \tag{5.130}$$

Součin operátorů $\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-$ můžeme vyjádřit s použitím Wickovy věty

(5.128) a antikomutačních relací (5.127), jako

$$\hat{b}_i^+\hat{b}_j^- = \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^- \right\rceil + \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^- \right\rceil = \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^- \right\rceil + \langle i|\, j\rangle\,\omega(i)\,. \qquad (\ 5.131\ )$$

S přihlédnutím k (5.129) snadno odvodíme výraz pro střední hodnotu operátoru $\hat{Z}$ ve stavu $|D_0\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle D_0|\hat{Z}|D_0\rangle &= \sum_{i,j}\langle i|\hat{z}|\, j\rangle\langle D_0|\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-|D_0\rangle = \sum_{i,j}\langle i|\hat{z}|\, j\rangle\left\lceil \overbracket{\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-} \right\rceil = \\ &= \sum_{i,j}\langle i|\hat{z}|\, j\rangle\langle i|\, j\rangle\omega(i) = \sum_{i'}\langle i'|\hat{z}|\, j'\rangle,\end{aligned} \qquad (\ 5.132\ )$$

který je ve shodě se Slaterovým – Condonovým pravidlem (4.187).
Z (5.130) až (5.132) plyne hledané vyjádření:

$$\hat{Z} = \sum_{i,j}\langle i|\hat{z}|\, j\rangle\left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^- \right\rceil + \langle D_0|\hat{Z}|D_0\rangle. \qquad (\ 5.133\ )$$

Abychom odvodili výraz pro dvouelektronový operátor

$$\hat{V} = \frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle\,\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\,, \qquad (\ 5.134\ )$$

upravíme nejprve pomocí zobecněné Wickovy věty součin operátorů vystupujících v (5.134)

$$
\begin{aligned}
\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^- &= \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^- \right\rceil + \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^- \right\rceil + \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\,\hat{b}_k^- \right\rceil + \left\lceil \hat{b}_i^+\,\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\,\hat{b}_k^- \right\rceil + \\
&= \left\lceil \hat{b}_i^+\,\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^- \right\rceil + \left\lceil \hat{b}_i^+\,\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\,\hat{b}_k^- \right\rceil + \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\,\hat{b}_k^- \right\rceil = \\
&= \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^- \right\rceil + \omega(i)\Big(\langle i|k\rangle \left\lceil \hat{b}_j^+\hat{b}_l^- \right\rceil - \langle i|l\rangle \left\lceil \hat{b}_j^+\hat{b}_k^- \right\rceil\Big) + \\
&\quad + \omega(j)\Big(\langle j|l\rangle \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_k^- \right\rceil - \langle j|k\rangle \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_l^- \right\rceil\Big) + \\
&\quad + \omega(i)\,\omega(j)\big(\langle i|k\rangle\langle j|l\rangle - \langle i|l\rangle\langle j|k\rangle\big).
\end{aligned}
\tag{5.135}
$$

Po dosazení do (5.134) máme

$$
\begin{aligned}
\hat{V} &= \frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^- \right\rceil + \frac{1}{2}\sum_{i',j,l}\langle i'j|\hat{v}|i'l\rangle \left\lceil \hat{b}_j^+\hat{b}_l^- \right\rceil - \\
&- \frac{1}{2}\sum_{i',j,k}\langle i'j|\hat{v}|ki'\rangle \left\lceil \hat{b}_j^+\hat{b}_k^- \right\rceil + \frac{1}{2}\sum_{i,j',k}\langle ij'|\hat{v}|kj'\rangle \left\lceil \hat{b}_j^+\hat{b}_k^- \right\rceil - \\
&- \frac{1}{2}\sum_{i,j',l}\langle ij'|\hat{v}|j'l\rangle \left\lceil \hat{b}_i^+\hat{b}_l^- \right\rceil + \frac{1}{2}\sum_{i',j'}\Big[\langle i'j'|\hat{v}|i'j'\rangle - \langle i'j'|\hat{v}|j'i'\rangle\Big],
\end{aligned}
\tag{5.136}
$$

což spolu s (5.129) dává Slaterovo – Condonovo pravidlo (4.190) pro dvouelektronový operátor

$$
\left\langle D_0 \middle| \hat{V} \middle| D \right\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i',j'}\Big[\langle i'j'|\hat{v}|i'j'\rangle - \langle i'j'|\hat{v}|j'i'\rangle\Big]. \tag{5.137}
$$

Ve druhém až pátém členu na pravé straně (5.136) přejmenujeme sčítací indexy tak, abychom v nich sčítali přes stejné indexy, ve druhém a třetím členu zaměníme označení proměnných $\mathbf{x}_1$, $\mathbf{x}_2$. Vezmeme.li ještě v úvahu (5.137), dostáváme

$$\hat{V} = \frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\right] +$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{i,j,i'}\left(\langle ii'|v|ji'\rangle - \langle ii'|v|i'j\rangle + \langle ii'|v|ji'\rangle - \langle ii'|v|i'j\rangle\right)\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\right] +$$
$$+\left\langle D_0\middle|\hat{V}\middle|D_0\right\rangle.$$

(5.138)

Definujeme-li nový jednoelektronový operátor $\hat{g}$ vztahem

$$\langle i|\hat{g}|j\rangle = \sum_{i'}\left[\langle ii'|\hat{v}|ji'\rangle - \langle ii'|\hat{v}|i'j\rangle\right], \qquad (5.139)$$

můžeme vyjádřit $\hat{V}$ jako lineární kombinaci normálních součinů kreačních a anihilačních operátorů

$$\hat{V} = \frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\right] + \sum_{i,j}\langle i|\hat{g}|j\rangle\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\right] + \left\langle D_0\middle|\hat{V}\middle|D_0\right\rangle.$$

(5.140)

Hamiltonián ve druhém kvantování

Elektronová část hamiltoniánu, pokud z ní vynecháme pro danou geometrii konstantní člen jaderné repulze, obsahuje jednoelektronové a dvouelektronové členy. Jednoelektronové členy jsou kinetická energie elektronů $\hat{T}_e$ a potenciální energie coulombické repulze mezi elektrony a jádry $\hat{V}_{en}$. Dvouelektronový člen odpovídá potenciální energii repulze mezi elektrony $\hat{V}_{ee}$. V následujícím textu budeme značit elektronovou část hamiltoniánu s vynecháním konstantního členu jaderné repulze jako $\hat{H}$.
S využitím vztahu (5.83) a můžeme hamiltonián zapsat ve formalismu druhého kvantování jako

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{pq}\hat{h}_{pq}\hat{b}_p^+\hat{b}_q^- + \frac{1}{2}\sum_{pqrs}\langle pq|rs\rangle\hat{b}_p^+\hat{b}_q^+\hat{b}_s^-\hat{b}_r^-, \qquad (5.141)$$

kde h_{pq} značí maticový prvek jednoelektronové části hamiltoniánu v bázi spinorbitalů a člen $\langle pq|rs\rangle$ představuje následující dvouelektronový integrál

$$\langle pq|rs\rangle = \int \chi_p^*(x_1)\chi_q^*(x_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_r(x_1)\chi_s(x_2)\,dx_1dx_2. \tag{5.142}$$

Hamiltonián můžeme vůči Fermiho vakuu převést na normálně uspořádaný tvar

$$\hat{H} = \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle + \hat{H}_{N_1} + \hat{H}_{N_2} \tag{5.143}$$

kde

$$\begin{aligned}\hat{H}_{N_1} &= \sum_{pq} f_{pq} N\{b_p^+ b_q^-\},\\ \hat{H}_{N_2} &= \frac{1}{2}\sum_{pqrs}\langle pq|rs\rangle N\{\hat{b}_p^+\hat{b}_q^+\hat{b}_s^-\hat{b}_r^-\},\end{aligned} \tag{5.144}$$

f_{pq} jsou prvky Fockovy matice v bázi spinorbitalů a člen $\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle$ odpovídá H-F-energii.
V dalším textu budeme pod pojmem normálně uspořádaný hamiltonián $\hat{H}_N$ rozumět součet členů $\hat{H}_{N_1}$ a $\hat{H}_{N_2}$.
Z (5.143) a (5.144) okamžitě plyne

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{Z} + \hat{V} = \\ &= \langle D_0|\hat{H}|D_0\rangle + \sum_{i,j}\langle i|\hat{z}+\hat{g}|j\rangle\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j^-\right] + \frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ij|\hat{v}|kl\rangle\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j^+\hat{b}_l^-\hat{b}_k^-\right].\end{aligned} \tag{5.145}$$

Metoda konfigurační interakce ve druhém kvantování

Metoda konfigurační interakce je variační metoda, která se na rozdíl od Hartreeho-Fockovy metody neomezuje na tvar vlnové funkce v podobě jednoho Slaterova determinantu (nebo jejich spinově adaptované lineární kombinace s konstantními koeficienty),
ale používá tvar vlnové funkce ve formě lineární kombinace základního a excitovaných Slaterových determinantů obvykle vytvořených z kanonických H-F orbitalů.
Vlnová funkce úplné konfigurační interakce má tvar

$$\left|\psi\right\rangle = c\left|\Phi\right\rangle + \sum_{ia} c_i^a \left|\Phi_i^a\right\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} \left|\Phi_{ij}^{ab}\right\rangle + \cdots \ , \qquad (5.146)$$

kde $c, c_i^a, c_{ij}^{ab}, \ldots$ jsou příslušné variační parametry. Pokud je vlnová funkce normalizovaná, pak jejich druhá mocnina udává váhu jednotlivých Slaterových determinantů. Výpočty korelační energie se zabývají tzv. **post-Hartree-Fockovské metody**. Tyto metody vycházejí z referenční vlnové funkce Φ a určují z ní přesnou vlnovou funkci ψ. Přechod od referenční vlnové funkce k přesné lze formálně vyjádřit pomocí vlnového operátoru $\hat{\Omega}$

$$\psi = \hat{\Omega}\Phi \qquad (5.147)$$

V souladu s rovnicí (5.147) má vlnový operátor tvar

$$\hat{\Omega} = c + \sum_a \hat{C}_a , \qquad (5.148)$$

kde

$$\hat{C}_1 = \sum_{ia} c_i^a \hat{b}_a^+ \hat{b}_i^-,$$
$$\hat{C}_2 = \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} \hat{b}_a^+ \hat{b}_b^+ \hat{b}_j^- \hat{b}_i^-, \qquad (5.149)$$
$$\vdots$$

Protože množina Slaterových determinantů vytvořených z úplného systému jednoelektronových funkcí tvoří úplný systém mnohaelektronových funkcí, platí, že energie úplné konfigurační interakce v limitě s nekonečně velkou bází atomových orbitalů odpovídá přesné nerelativistické energii.
Výpočet metodou konfigurační interakce vede na diagonalizaci matice hamiltoniánu v bázi jednotlivých Slaterových determinantů z rovnice (5.146). Prvky matice hamiltoniánu lze spočítat s využitím Slaterových-Condonových pravidel, techniky druhého kvantování nebo metody unitární, či symetrické grupy.
V případě intermediální normalizace vlnové funkce platí pro korelační energii následující vztah

$$\Delta E = \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle. \qquad (5.150)$$

Z této rovnice by se mohlo zdát, že pro výpočet korelační energie stačí do vlnové funkce zahrnout jen biexcitované konfigurace. To je však mylná představa, protože rozvojové koeficienty biexcitací jsou pochopitelně ovlivněny přítomností ostatních excitací. Nicméně je pravda, že biexcitace dávají dominantní příspěvek ke korelační energii.
Metoda úplné konfigurační interakce, ve které jsou pro danou bázi atomových orbitalů (velikost báze určuje počet virtuálních molekulových orbitalů) zahrnuty všechny možné excitace, je výpočetně velmi náročná a ve skutečnosti realizovatelná jen pro nejmenší systémy. V praxi se rozvoj vlnové funkce z rovnice (5.146) omezuje jen na určité excitace, např. pouze na biexcitace (CID), či mono- a biexcitace (CISD).

Výhodou metody konfigurační interakce je fakt, že se jedná o variační metodu, naopak nevýhodou je její vysoká výpočetní náročnost a to, že v případě omezeného rozvoje vlnové funkce (např. metoda CISD) není size-extensivní. Pro alespoň částečnou opravu chyby způsobené size-neextensivitou byla vyvinuta tzv. **Davidsonova korekce**.

Ernest Roy Davidson (1936)

Hartreeho – Fockova metoda ve druhém kvantování

Jak víme z předešlé kapitpoly, osvědčila se tato metoda zejména při studiu atomů, kdy je soustava Z nerozlišitelných fermionů tvořena elektronovým obalem atomu a za její hamiltonián le v první aproximaci považovat součet jednoelektronového a dvouelektronového operátoru

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{j=1}^{Z} \left(\frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M} - Ze^2 \left| \hat{\mathbf{X}}_j \right|^{-1} \right) + \sum_{1 \leq j < k \leq Z} e^2 \left| \hat{\mathbf{X}}_j - \hat{\mathbf{X}}_k \right|^{-1} . \quad (5.151)$$

Odpovídající Hartreeho – Fockovy rovnice (4.302) pak můžeme ve formalizmu druhého kvantování vyjádřit ve tvaru

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta-\frac{Ze^2}{r}\right]\Psi_j^-(\mathbf{x})+$$
$$+\sum_{i\neq j}\int\frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}\left[\Psi_i^+(\mathbf{x}')\Psi_i^-(\mathbf{x}')\Psi_j^-(\mathbf{x})-\Psi_i^+(\mathbf{x}')\Psi_j^-(\mathbf{x}')\Psi_j^-(\mathbf{x})\right]d^3\mathbf{x}'=$$
$$=\varepsilon_j\Psi_j^-(\mathbf{x}).$$

(5.152)

Møllerova-Plessetova metoda


Christian Møller (1904 – 1980)


Milton Spinoza Plesset (1908 – 1991)

Møllerova-Plessetova metoda je založena na Rayleighově-Schrödingerově poruchovém rozvoji.
Jako neporušený stav se uvažuje Hartreeho-Fockova vlnová funkce a hamiltonián se dělí na neporušený hamiltonián a poruchu následujícím způsobem

$$\hat{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\hat{f}(x_i),$$
$$\hat{V}=\hat{H}-H_0=\sum_{i=1}^{N}\sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}\hat{v}_{HF}(x_i),$$

(5.153)

kde $\hat{v}_{HF}(x_i)$ představuje operátor středního potenciálu ostatních elektronů působících na *i*-tý elektron. S použitím formalismu druhého kvantování lze tyto rovnice přepsat do normálně uspořádaného tvaru

$$\hat{H}_0 = \left\langle \Phi \middle| \hat{H} \middle| \Phi \right\rangle + \sum_p f_{pp} N\left\{ \hat{b}_p^+ \hat{b}_p^- \right\},$$

$$V_N = \hat{H}_N - \sum_p f_{pp} N\left\{ \hat{b}_p^+ \hat{b}_p^- \right\} = \sum_{p \neq q} N\left\{ \hat{b}_p^+ \hat{b}_p^- \right\} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle N\left\{ \hat{b}_p^+ \hat{b}_q^+ \hat{b}_s^- \hat{b}_r^- \right\} \quad (5.154)$$

Při použití kanonických hartree-fockovských orbitalů je příspěvek ke korelační energii v prvním řádu Møllerovy-Plessetovy poruchové metody nulový. První příspěvek ke korelační energii se tedy objeví až v druhém řádu Møllerovy-Plessetovy poruchové metody a z rovnice (5.154) se získá ve tvaru

$$E_2 = \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} \frac{\left| \langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle \right|^2}{f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}}. \quad (5.155)$$

Podle řádu poruchového rozvoje *n* se metoda označuje jako MP*n*. Pravděpodobně nejčastěji používanou je díky své nízké výpočetní náročnosti metoda MP2.

Metoda spřažených klastrů

Jiří Čížek (1938)

Metoda spřažených klastrů (CC, coupled cluster) byla na přelomu 50. a 60. let 20. století poprvé navržena pro atomová jádra v rámci jaderné fyziky. Pro kvantovou chemii ji v roce 1966 objevil Čech Jiří Čížek (tato práce má v současnosti přibližně 1300 citací, což svědčí o důležitosti této metody). Metoda spřažených klastrů spočívá v exponenciálním rozvoji vlnové funkce. Vlnový operátor má tvar

$$\hat{\Omega} = e^{\hat{T}}, \tag{5.156}$$

kde pro klastrový operátor $\hat{T}$ platí tzv. **klastrový rozvoj**:

$$\hat{T} = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} \tag{5.157}$$

a operátory $\hat{T}_{\alpha}$ jsou dány vztahy

$$\begin{aligned} T_1 &= \sum_{ia} t_i^a \hat{b}_a^+ \hat{b}_i^-, \\ T_2 &= \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} t_{ij}^{ab} \hat{b}_a^+ \hat{b}_b^+ \hat{b}_j^- \hat{b}_i^-, \\ &\vdots \end{aligned} \tag{5.158}$$

Koeficienty t_i^a a t_{ij}^{ab} se nazývají klastrové amplitudy.

Exponenciální tvar vlnového operátoru v rovnici (5.156) mimo jiné zajišťuje, že metoda vázaných klastrů je size-extensivní.

Pokud vyjdeme ze Schrödingerovy rovnice, použijeme hamiltonián v normálně uspořádaném tvaru, za vlnový operátor dosadíme z rovnice (5.156), celou rovnici vynásobíme zleva operátorem $e^{-\hat{T}}$ a následně bra vektorem referenčního stavu (který je normalizován), dostaneme vztah pro korelační energii (rovnice (5.150))

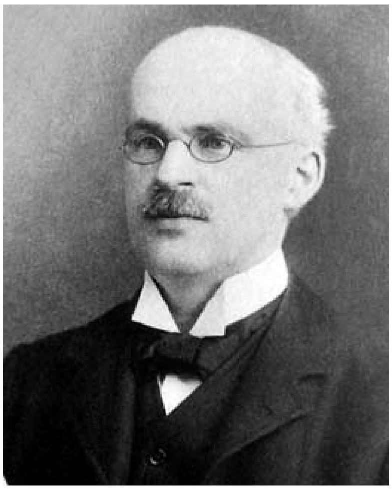
$$
\begin{aligned}
&\hat{H}_N \psi = \Delta E \psi \\
&H_N e^{\hat{T}} \Phi = \Delta E e^{\hat{T}} \Phi \\
&e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} \Phi = \Delta E \Phi \\
&\left\langle \Phi \middle| e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}} \middle| \Phi \right\rangle = \Delta E
\end{aligned}
\tag{5.159}
$$

Abychom se od těchto formálních vztahů dostali k numericky řešitelným rovnicím, můžeme za operátor $\overline{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}}$ dosadit z Bakerova-Campbellova-Hausdorffova rozvoje

$$
\begin{aligned}
\overline{H} = e^{-\hat{T}} H_N e^{\hat{T}} = \hat{H}_N + \left[\hat{H}_N, \hat{T}\right] + \frac{1}{2!}\left[\left[H_N, \hat{T}\right], \hat{T}\right] + \\
+ \frac{1}{3!}\left[\left[\left[H_N, \hat{T}\right], \hat{T}\right], \hat{T}\right] + \frac{1}{4!}\left[\left[\left[\left[\hat{H}_N, \hat{T}\right], \hat{T}\right], \hat{T}\right], \hat{T}\right]
\end{aligned}
\tag{5.160}
$$

a s využitím formalismu druhého kvantování a Wickovy věty provést příslušné algebraické úpravy.

Henry Frederick Baker (1866 – 1956)



John Edward Campbell (1862 – 1924)

Felix Hausdorff (1868 – 1942)

Kvazičástice

Při kvantověmechanickém rozboru soustav s nekonečným počtem stupňů volonosti (kmity krystalové mříže, elektromagnetické pole, ...) se rovněž s výhodou používají metody druhého kvantování.
Intenzitu vlnového pole $u(\mathbf{r},t)$ zde chápeme jako nekonečnou množinu souřadnic spojité kvantověmechanické soustavy. Zavedeme-li zobecněné impulsy odpovídající těmto souřadnicím a požadujeme-li, aby pro ně platily obvyklé komutační relace, můžeme důsledně vytvořit kvantovou teorii takovýchto polí. V této teorii jsou souřadnice $u(\mathbf{r},t)$ operátory, neboť nekomutují s příslušnými zobecněnými impulsy. Tímto postupem logicky dospějeme ke kvazičásticím jako jsou fonony, fotony, ... , s energií $\hbar\omega_{j\mathbf{q}}$ a impulsem $\hbar\mathbf{q}$.
Protože se veličiny u stávají při této metodě studia kmitů operátory, jsou i komplexní normální souřadnice $a_j(\mathbf{q}) \equiv \hat{a}^-_{j\mathbf{q}}$ operátory.
Komplexně sdružené souřadnici $a_j^*(\mathbf{q})$ odpovídá hermitovsky sdružený operátor $\hat{a}^+_{j\mathbf{q}}$.
Snadno lze ukázat, že hermitovský operátor

$$\hat{a}^+_{j\mathbf{q}}\hat{a}^-_{j\mathbf{q}} = \hat{N}_{j\mathbf{q}} \qquad (5.161)$$

má vlastnosti operátoru počtu kvazičástic ve stavu $(j,\mathbf{q})$ a má tudíž vlastní hodnotu $n_{j\mathbf{q}}$.

Snadno lze ukázat, že působením operátorem $\hat{a}^{-}_{j\mathbf{q}}$ na vlastní funkci operátoru $\hat{N}_{j\mathbf{q}}$ dostaneme opět vlastní funkci operátoru $\hat{N}_{j\mathbf{q}}$, avšak s vlastní hodnotou $n_{j\mathbf{q}} - 1$. Operátor $\hat{a}^{-}_{j\mathbf{q}}$ má tedy charakter operátoru anihilujícího kvazičástice. Podobně, působením $\hat{a}^{+}_{j\mathbf{q}}$ na vlastní funkci operátoru $\hat{N}_{j\mathbf{q}}$ se počet kvazičástic zvětší o jednotku. Operátor $\hat{a}^{+}_{j\mathbf{q}}$ má tedy charakter kreačního operátoru.

Konkrétně při studiu např. tepelných kmitů krystalové mříže se jedná o kreaci a anihilaci fononů – kvazičástic reprezentujících akustické vlny v látkovém prostředí.