

Matriz densidad Reducida

Student name: *Daniel F. E. Bajac*

Course: *Propagadores de Polarización* – Professor: *Dr. G. A. Aucar y A. F. Maldonado*
Due date: *9 de diciembre, 2021*

Definición del problema

En el año 2014, se definió por primera vez una funcional generatriz para el formalismo de Propagadores de Polarización utilizando formalismo de superoperadores[1]. Ésta funcional está escrita en función del Propagador Principal, uno de los principales componentes del Propagador de Polarización, que contiene toda la información física que surge debido a la transmisión de los efectos de dos perturbaciones externas a través del marco electrónico del sistema cuántico

$$Z = \int D|\tilde{h}\rangle D\langle h| e^{|\tilde{h}\rangle(E\hat{I}-\hat{H}_0)|\tilde{h}\rangle}\langle h| \quad (1)$$

donde E es la energía del sistema y H_0 es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar, h es un conjunto de operadores completo con el cual se puede generar todos los estados excitados de un sistema molecular N-electrónico, $h|0\rangle = |n\rangle$ y el estado de referencia es un campo autoconsistente SCF.

En la función de partición 1 la integral significa que la exponencial tomará todos los caminos posibles, lo cual se representa con una sumatoria sobre todos los caminos posibles, es decir, los i, j pueden tomar el lugar de cualquier estado ocupado del sistema, y los a, b , el lugar de cualquier estado desocupado

$$Z = \sum_{ia,jb} e^{|\tilde{h}_2\rangle(h_2|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{h}_2)\langle h_2|} \quad (2)$$

Ésta función generatriz es análoga a la función de partición de la termodinámica estadística [2] ($Z = \text{Tr}(e^{\beta\hat{H}})$), con la cual el operador densidad del sistema se puede escribir

$$\rho = \frac{e^{|\tilde{h}\rangle(h|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{h})\langle h|}}{Z} \quad (3)$$

En el formalismo de superoperadores, es importante definir el conjunto de operadores completo:

$$h = \{h_2, h_4, \dots\} \quad (4)$$

A los fines del presente trabajo, se considera tratar la matriz densidad a nivel de teoría RPA, que implica considerar al estado de referencia un SCF y truncar el conjunto de operadores en excitaciones simples [3] $h = h_2$

$$h_2 = \{a_a^\dagger a_i, a_i^\dagger a_a, \dots\} \quad (5)$$

donde a_i^\dagger es un operador creación en el orbital ocupado i y a_a es un operador aniquilación en el orbitales virtual a . Considerar el siguiente nivel del conjunto de operadores significa considerar excitaciones dobles h_4 , además de utilizar un estado de referencia con estados doblemente excitados.

Los operadores h_2 y \tilde{h}_2 son operadores fila y columna respectivamente. Además, el producto interno entre dos operadores está definido como

$$(\hat{P}|\hat{Q}) = \langle 0|[\hat{P}^\dagger, \hat{Q}]|0\rangle \quad (6)$$

Se desea verificar la matriz densidad reducida a ciertas excitaciones, por ejemplo, $i \rightarrow a, j \rightarrow b$. Es decir, obtener el operador densidad que corresponde a dichas excitaciones, $\rho_{ia,jb}$, y que previamente se ha utilizado para conocer cómo están entrelazadas cuánticamente dichas excitaciones, aplicándole Teoría de la Información [4] [5].

$$\rho_{ia,jb} = \frac{e^{\tilde{h}_{ia}}(h_{ia}|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{h}_{jb})(h_jb|}{Z_{ia,jb}}$$

Resolución de la traza parcial de ρ

Dado \hat{O} un operador lineal definido en el espacio de Hilbert H , en la mecánica cuántica de sistemas compuestos con el espacio de Hilbert $H = H_a \otimes H_b$, se define la función *función traza parcial*, tomado sobre el subsistema b , como [6]

$$Tr_b(\hat{O}) = \sum_{j=1}^{d_b} (\mathbf{1}_a \otimes \langle b_j |) \hat{O} (\mathbf{1}_a \otimes | b_j \rangle) \quad (7)$$

donde $|b_j\rangle$ cualquier base ortonormal para H_b y $d_b = \dim(H_b)$. The $\mathbf{1}_a$ es el operador identidad en H_a .

Es importante notar que la anterior definición es equivalente a otra, que aparece muy frecuentemente en la literatura[6] [7]

$$Tr_b(|a\rangle\langle a'| \otimes |b\rangle\langle b'|) = |a\rangle\langle a'| \otimes Tr(|b\rangle\langle b'|) \quad (8)$$

donde $|a\rangle, |a'\rangle \in H_a$ y $|b\rangle, |b'\rangle \in H_b$ son vectores genéricos en los correspondientes espacios de Hilbert.

Se puede utilizar ambas definiciones para definir una función de traza parcial para la matriz densidad utilizando el formalismo de Propagadores de Polarización 3. Si consideramos a los elementos de ρ correspondientes a dichas excitaciones ($i \rightarrow a, j \rightarrow b$) como un subsistema (subsistema A), y a los elementos de ρ correspondientes al resto de las excitaciones como otro subsistema (subsistema B), podemos hallar la matriz densidad reducida $\rho_{ia,jb}$ haciendo la traza de ρ con respecto al sub-sistema B . Para eso, definimos al operador identidad del espacio de Fock que corresponde a las excitaciones $i \rightarrow a, j \rightarrow b$ como

$$\mathbf{1}_{ia,jb} = \mathbf{1}_{ia} \otimes \mathbf{1}_{jb} = \{\mathbf{1}_{ia}, \mathbf{1}_{jb}\} \quad (9)$$

lo cual significa que en las posiciones de las excitaciones ia, jb los elementos matriciales de la matriz densidad quedan invariantes.

Por otro lado, se propone que la traza sobre el algún sistema se obtiene multiplicando a izquierda por los operadores $\tilde{\mathbf{h}}_{p,q}$, con dimensión igual a \mathbf{h}_2 , con un operador *hueco-partícula* y *partícula-hueco* en el lugar de excitación $p \rightarrow q$ y cero en las restantes, y sumamos sobre todos los p, q

$$Tr(\rho) = \sum_{p,q} (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \rho \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) \quad (10)$$

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | = \begin{pmatrix} 0 & \dots & (h_{pq} | & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Y a derecha por operadores filas del tipo

$$|\tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) = (0 \quad \dots \quad |h_{p,q}) \quad \dots \quad 0) \quad (12)$$

donde definimos a cada operador $h_{p,q}$ como un conjunto de operadores *partícula-hueco* y *hueco-partícula* entre los orbitales ocupados y desocupados p, q .

$$h_{p,q} = a_p^\dagger a_q, a_p^\dagger a_q \quad (13)$$

Por lo que, la traza parcial sobre el sistema que llamamos b es

$$Tr_B(\rho) = \sum_{p,q} (\mathbf{1}_a \otimes (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} |) \rho (\mathbf{1}_a \otimes |\tilde{\mathbf{h}}_{p,q})) \quad (14)$$

También, si nos basamos en la definición 8, podemos escribir la traza parcial sobre el sistema B como

$$Tr_B(\rho) = \rho_a Tr(\rho_b) \quad (15)$$

donde ésta última ecuación es el esquema que adoptaremos de aquí en adelante.

Numerador. sabiendo que el sistema N-electrónico puede escribirse

$$\rho = \rho_{ia,jb} \otimes \rho_B \quad (16)$$

$$= e^{|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb})(\mathbf{h}_{ia,jb}|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb})(\mathbf{h}_{ia,jb}|} \otimes e^{|\tilde{\mathbf{h}}_B)(\mathbf{h}_B|E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_B)(\mathbf{h}_B|} \times \frac{1}{Z} \quad (17)$$

y sabiendo que se puede escribir la exponencial de un operador como una serie de potencias del operador

$$e^{\hat{x}} = \hat{I} + \hat{x} + \frac{\hat{x}^2}{2} + \dots \quad (18)$$

$$Tr_B(\rho) = \rho_{ia,jb} \sum_{p,q} (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} + \frac{|\tilde{\mathbf{h}}_2\rangle (\mathbf{h}_2 | E \hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 | + \dots \tilde{\mathbf{h}}_{p,q})}{Z_{[0]}} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) \quad (19)$$

$$= \rho_{ia,jb} \sum_{p,q} \left[(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) + (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \frac{(\mathbf{h}_2 | E \hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 |}{Z_{[0]}} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) + \dots \right] \quad (20)$$

Términos de la expansión en serie de la exponencial. Primero, se evalúa el producto $(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q})$

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ (h_{pq} | \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \times (0 \quad \dots \quad |h_{p,q}) \quad \dots \quad 0) \quad (21)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \dots & \dots \\ \vdots & (h_{pq} | h_{pq}) & \vdots \\ \vdots & 0 & \dots \end{pmatrix} \quad (22)$$

por lo que obtendremos una matriz con todos sus elementos cero, menos en el elemento p, q , con un valor $\langle 0 | [h_{p,q}^\dagger, h_{p,q}] | 0 \rangle$. Como hemos definido, los elementos p, q de $h_{p,q}$ son los orbitales ocupados y desocupados, diferentes de i, j y a, b . El producto interno $(h_{pq} | h_{pq})$ está definido como

$$(h_{pq} | h_{pq}) = \begin{pmatrix} (a_p^\dagger a_q | a_p^\dagger a_q) & (a_p^\dagger a_q | a_q^\dagger a_p) \\ (a_q^\dagger a_p | a_p^\dagger a_q) & (a_q^\dagger a_p | a_q^\dagger a_p) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Por lo que hacer la sumatoria sobre todos los orbitales p, q pertenecientes al sub-sistema $\sum_{p,q} (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q})$ es igual a 0.

El siguiente paso es analizar los elementos matriciales del término de primer orden de la ecuación 19- El término $(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \tilde{\mathbf{h}}_2)$ está compuesto por

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \tilde{\mathbf{h}}_2) = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ (h_{pq} | \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \times (|h_{i',a'}\rangle \quad |h_{j',b'}\rangle \quad \dots \quad \dots) \quad (24)$$

por ejemplo, para $(\tilde{\mathbf{h}}_{i',j'} |$, tenemos

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q}|\tilde{\mathbf{h}}_2) = \begin{pmatrix} (h_{i',a'}) \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \times (|h_{i',a'} \rangle \cdots |h_{j',b'} \rangle \cdots) \quad (25)$$

$$= \begin{pmatrix} (h_{i',a'}|h_{i',a'}) & 0 & \cdots \\ 0 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (26)$$

mientras que a derechas, tenemos que resolver el producto de matrices $(\mathbf{h}_2|\tilde{\mathbf{h}}_{p,q})$

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q}|\tilde{\mathbf{h}}_2) = \begin{pmatrix} (h_{i',a'}| \\ \vdots \\ (h_{j',b'}| \\ \vdots \end{pmatrix} \times (|h_{i',a'} \rangle \ 0 \ \cdots) \quad (27)$$

$$= \begin{pmatrix} (h_{i',a'}|h_{i',a'}) & 0 & \cdots \\ 0 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (28)$$

y a la matriz central, $(\mathbf{h}_B|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_B)$ que es el la inversa del Propagador Principal, al multiplicar a izquierda y a derecha por las matrices 27 y 25, solo será distinto de cero el elemento $i' \rightarrow a', j \rightarrow b'$ del Propagador Principal.

$$\begin{pmatrix} (h_{i',a'}|h_{i',a'}) & 0 & \cdots \\ 0 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} M_{i'a',i'a'} & M_{i'a',j'b'} & \cdots \\ M_{j'b',i'a'} & M_{j'b',j'b'} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} (h_{i',a'}|h_{i',a'}) & 0 & \cdots \\ 0 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} = M_{i'a',i'a'} \quad (29)$$

Por lo que, al hacer una sumatoria sobre todos los orbitales p, q diferentes de i, j y a, b , obtendremos

$$Tr \frac{\mathbf{h}_B|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_B}{Z_B} = \sum_{p,q} \frac{M_{pq,pq}}{Z_B} \quad (30)$$

Denominador. Como se puede observar en el artículo [4], Z representa la traza de ρ . Esto lo podemos observar analizando la condición de la traza de una matriz densidad ρ debe ser 1

$$Tr\rho = \sum_k \frac{(\mathbf{h}_k|e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle}(h|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}})(h|\tilde{\mathbf{h}}_k)}{Z} = 1 \quad (31)$$

Ya que la matriz densidad utilizando la teoría de Propagadores de Polarización [1] está definida para todas las excitaciones del sistema molecular bajo estudio, generadas

con el *manifold* de operadores \mathbf{h} , y que se puede considerar excitaciones de manera separada, de manera de poder escribir el espacio donde está definido el operador densidad como una composición de sub-sistemas

$$|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb}\rangle(\mathbf{h}_{ia,jb}|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb}\rangle)(\mathbf{h}_{ia,jb}| \otimes |\tilde{\mathbf{h}}_B\rangle)(\mathbf{h}_B|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_B\rangle)(\mathbf{h}_B| \quad (32)$$

también podemos escribir $Z = Z_{ia,jb} \times Z_B$, por lo que la traza parcial de ρ sobre el subsistema B queda

$$Tr_B \rho = \frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb}\rangle(\mathbf{h}_{ia,jb}|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb}\rangle)(\mathbf{h}_{ia,jb}|}}{Z_{ia,jb}} \otimes \frac{Tr(\rho_B)}{Z_B} \quad (33)$$

$$= \rho_{ia,jb} \quad (34)$$

References

- [1] G. A. Aucar. "Toward a QFT-based theory of atomic and molecular properties". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16.4420 (2014).
- [2] L. H. Ryder. *Quantum Field Theory*. Cambridge University Press, 1996.
- [3] R. H. Romero G. A. Aucar A. F. Maladonado. "A powerful theoretical tool for a deeper understanding of NMR spectroscopic parameters". In: *International Reviews in Physical Chemistry* 1-64.29 1 (2010).
- [4] C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832–24842.
- [5] C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *J. Chem. Phys.* 153 (2020), p. 221101.
- [6] Jonas Maziero. "Computing partial traces and reduced density matrices". In: *International Journal of Modern Physics C* 28.01 (2017).
- [7] Michael. A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. 10th. Cambridge University Press, 2010.