

Matriz densidad reducida

Daniel F. E. Bajac

Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica, CONICET
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNNE

Trabajo final del curso Propagadores de Polarización



Table of Contents

① Definición del Problema

② Traza parcial de ρ

③ Denominador de ρ

④ Numerador

Table of Contents

① Definición del Problema

② Traza parcial de ρ

③ Denominador de ρ

④ Numerador

Funcional Generatriz

En el año 2014,¹ se definió por primera vez una funcional generatriz para el formalismo de Propagadores de Polarización utilizando formalismo de superoperadores

¹G. A. Aucar. "Toward a QFT-based theory of atomic and molecular properties". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16.4420 (2014).

Funcional Generatriz

En el año 2014,¹ se definió por primera vez una funcional generatriz para el formalismo de Propagadores de Polarización utilizando formalismo de superoperadores

$$Z_{[0]} = \int D|\tilde{\mathbf{h}}) D(\mathbf{h}| e^{|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|}$$

está escrita en función del Propagador Principal, 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

¹G. A. Aucar. "Toward a QFT-based theory of atomic and molecular properties". In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16.4420 (2014).

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

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

$$Z = \int D|\tilde{\mathbf{h}}\rangle D|\mathbf{h}\rangle e^{i(\tilde{\mathbf{h}}|\hat{E} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|)}$$

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

La integral sobre $D|\mathbf{h}\rangle$ significa que la exponencial tomará todos los caminos posibles, lo que en el caso del presente trabajo, se tienen excitaciones de MOs, se representa con una sumatoria sobre todos los caminos posibles

Ésta función generatriz es análoga a la función de partición de la termodinámica estadística² ($Z = \text{Tr}(e^{\beta \hat{H}})$) con la cual el operador densidad del sistema se puede escribir

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

propuesto por primera vez en el año 2018³, para calcular el entrelazamiento entre excitaciones virtuales en un sistema molecular N-electrónico.

²L. H. Ryder. *Quantum Field Theory*. Cambridge University Press, 1996.

³C. Giribet y G. Aular L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832-24842.

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

$$\mathbf{h} = \{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4, \dots\}$$


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 simples⁴ $\mathbf{h} = \mathbf{h}_2$

$$\mathbf{h}_2 = \left\{ a_a^\dagger a_i, a_i^\dagger a_a, \dots \right\}$$

donde a_i^\dagger es un operador creación en el orbital ocupado i y a_a es un operador aniquilación en el orbital virtual a .

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

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

⁴R. 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); 

Matriz densidad reducida

El objetivo de este trabajo es *Verificar que la matriz densidad ρ reducida a ciertas excitaciones, es decir, el operador densidad que corresponde a dichas excitaciones $\rho_{ia,jb}$, se puede escribir como*

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

previamente se ha utilizado ésta expresión para calcular el entrelazamiento entre excitaciones virtuales en un sistema N-electrónico, además de varias medidas de la Teoría de la Información.⁵⁶

⁵C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832–24842.

⁶C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *J. Chem. Phys.* 153 (2020), p. 221101.

Table of Contents

① Definición del Problema

② Traza parcial de ρ

③ Denominador de ρ

④ Numerador

Traza parcial de ρ

Dado \hat{O} un operador 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 , como⁷

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

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

⁷Jonas Maziero. "Computing partial traces and reduced density matrices". In: *International Journal of Modern Physics C* 28.01 (2017).

⁸Michael. A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. 10th edition. Cambridge University Press, 2010.

Traza parcial de ρ

Dado \hat{O} un operador 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 , como⁷

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

donde $|b_j\rangle$ cualquier base ortonormal para H_b y $d_b = \dim(H_b)$. The \hat{I}_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 literatura⁸

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

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.

⁷Jonas Maziero. "Computing partial traces and reduced density matrices". In: *International Journal of Modern Physics C* 28.01 (2017).

⁸Michael. A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. 10th edition. Cambridge University Press, 2010.

Se puede utilizar ambas definiciones dentro del formalismo de funciones de onda para definir una función de traza parcial para la matriz densidad dentro del formalismo de Propagadores de Polarización.

Se puede utilizar ambas definiciones dentro del formalismo de funciones de onda para definir una función de traza parcial para la matriz densidad dentro del formalismo de Propagadores de Polarización.

Si se considera 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), se puede hallar la matriz densidad reducida $\rho_{ia,jb}$ haciendo la traza de ρ con respecto al sub-sistema B .

Se puede utilizar ambas definiciones dentro del formalismo de funciones de onda para definir una función de traza parcial para la matriz densidad dentro del formalismo de Propagadores de Polarización.

Si se considera 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), se puede hallar la matriz densidad reducida $\rho_{ia,jb}$ haciendo la traza de ρ con respecto al sub-sistema B .

Para eso, se define al operador identidad del espacio de Fock que corresponde a las excitaciones $i \rightarrow a$ como un operador identidad en la posición $\{i, a\}$ y cero en el resto de posiciones,

$$\hat{I}_{ia,jb} = \{0, \dots, \hat{I}_{ia}, 0, \dots, \hat{I}_{jb}, 0, \dots\}$$

y el operador identidad que corresponde a las excitaciones $j \rightarrow b$ como un operador identidad en la posición $\{j, b\}$ y cero en las demás posiciones. Lo cual significa que en las posiciones de las excitaciones ia, jb los elementos matriciales de la matriz densidad quedan invariantes.

A su vez, la traza sobre el subsistema B se obtiene multiplicando a izquierda por los operadores $\tilde{\mathbf{h}}_{p,q}$ formado por un operador *hueco-partícula* y *partícula-hueco* en el lugar de excitación $p \rightarrow q$ y cero en las restantes, y se suma sobre todos los p, q

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

Y a derecha por operadores filas del tipo

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

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

$$h_{p,q} = \{a_p^\dagger a_q, a_p^\dagger a_q\}$$

Por lo que, habiendo definido al sistema B como aquel cuyas excitaciones son distintas de $i \rightarrow a, j \rightarrow b$

$$Tr_B(\rho) = \sum_{p,q} \left((\hat{I}_{ia} | \otimes | \tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \right) \rho \left(| \hat{I}_{jb} \rangle \otimes | \tilde{\mathbf{h}}_{p,q} \rangle \right)$$

lo que es equivalente a

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

Table of Contents

① Definición del Problema

② Traza parcial de ρ

③ Denominador de ρ

④ Numerador

Ya que el exponente de la función partición utiliza la inversa del propagador, que contiene el *manifold* de operadores \mathbf{h} , y que se pueden considerar excitaciones de cada subsistema de manera separada, se propone expresar la función partición del sistema como un producto de las funciones partición del sistema

$$Z = Z_{ia,jb} Z_B$$

⁹C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832-24842.

Ya que el exponente de la función partición utiliza la inversa del propagador, que contiene el *manifold* de operadores \mathbf{h} , y que se pueden considerar excitaciones de cada subsistema de manera separada, se propone expresar la función partición del sistema como un producto de las funciones partición del sistema

$$Z = Z_{ia,jb} Z_B$$

Si se tiene en cuenta que la función de partición Z representa la traza de la exponencial, como se puede observar en el artículo de Millán et al.⁹. Analizando la condición de la traza de una matriz densidad ρ debe ser 1

⁹C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832-24842. 

Ya que el exponente de la función partición utiliza la inversa del propagador, que contiene el *manifold* de operadores \mathbf{h} , y que se pueden considerar excitaciones de cada subsistema de manera separada, se propone expresar la función partición del sistema como un producto de las funciones partición del sistema

$$Z = Z_{ia,jb} Z_B$$

Si se tiene en cuenta que la función de partición Z representa la traza de la exponencial, como se puede observar en el artículo de Millán et al.⁹. Analizando la condición de la traza de una matriz densidad ρ debe ser 1

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

⁹C. Giribet y G. Aucar L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832-24842.

Ya que el exponente de la función partición utiliza la inversa del propagador, que contiene el *manifold* de operadores \mathbf{h} , y que se pueden considerar excitaciones de cada subsistema de manera separada, se propone expresar la función partición del sistema como un producto de las funciones partición del sistema

$$Z = Z_{ia,jb} Z_B$$

Si se tiene en cuenta que la función de partición Z representa la traza de la exponencial, como se puede observar en el artículo de Millán et al.⁹. Analizando la condición de la traza de una matriz densidad ρ debe ser 1

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

la traza parcial de ρ sobre el subsistema B queda

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B \rho &= \frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb}\rangle(\mathbf{h}_{ia,jb} | E \hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb})(\mathbf{h}_{ia,jb} | \tilde{\mathbf{h}}_{ia,jb})}}{Z_{ia,jb}} \otimes \frac{\text{Tr}(\rho_B)}{Z_B} \\ &= \rho_{ia,jb} \end{aligned}$$

⁹C. Giribet y G. Aúcar L. Millán. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), pp. 24832–24842.

Table of Contents

① Definición del Problema

② Traza parcial de ρ

③ Denominador de ρ

④ Numerador

Exponencial expresada como serie

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

$$e^{\hat{x}} = \hat{I} + \hat{x} + \frac{\hat{x}^2}{2} + \dots$$

Exponencial expresada como serie

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

$$e^{\hat{x}} = \hat{I} + \hat{x} + \frac{\hat{x}^2}{2} + \dots$$

$$\begin{aligned} Tr_B(\rho) &= \rho_{ia,jb} \sum_{p,q} (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} + \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 | E \hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 | + \dots \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) \times \frac{1}{Z_B} \\ &= \rho_{ia,jb} \sum_{p,q} \left[(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \hat{I} \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) + (\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | (\mathbf{h}_2 | E \hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 | \tilde{\mathbf{h}}_{p,q}) + \dots \right] \times \frac{1}{Z_B} \end{aligned}$$

Término de orden cero

se evalúa el producto $(\hat{\mathbf{h}}_{p,q}|\hat{\tilde{\mathbf{h}}}_{p,q})$

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

por lo que se obtiene 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 está 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

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

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

Término de Primer Orden

El término a analizar es

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | (\mathbf{h}_2 | E\hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 | \tilde{\mathbf{h}}_{p,q})$$

Término de Primer Orden

El término a analizar es

$$(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | (\mathbf{h}_2 | E\hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_2) (\mathbf{h}_2 | \tilde{\mathbf{h}}_{p,q})$$

El término de la izquierda $(\tilde{\mathbf{h}}_{p,q} | \tilde{\mathbf{h}}_2)$ está compuesto por

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

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

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

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

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

y a la matriz central, $(\mathbf{h}_B | E\hat{I} - \hat{H}_0 | \tilde{\mathbf{h}}_B)$ que es la inversa del Propagador Principal, al multiplicar a izquierda y a derecha por las matrices 1 y 1, solo será distinto de cero el elemento $i' \rightarrow a', j \rightarrow b'$ del Propagador Principal.

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

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

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