

Matrici densità elettroniche

appunti per l'esame: Chimica Teorica, corso di laurea in Chimica
Ivo Cacelli - ultima revisione marzo 2020

1 Funzioni e matrici densità ridotte

Nella teoria quantistica (non relativistica) di sistemi a molte particelle la conoscenza dello stato del sistema si ottiene attraverso la funzione d'onda che soddisfa la opportuna equazione di Schroedinger. Nel caso di nuclei fissi e quindi visti come sorgente di potenziale, la funzione d'onda a N elettroni è una funzione a $4N$ variabili ($3N$ spaziali + N di spin). Essa sarà in generale molto complicata e non sarà facile vederne immediatamente una semplice immagine del sistema. Inoltre anche dal punto di vista matematico lavorare con $4N$ variabili risulta assai complicato. Si può allora cercare di estrarre da questa funzione delle funzioni più semplici

1. che siano di maggior aiuto per una descrizione più immediata del sistema
2. che permettano una trattazione matematicamente più maneggevole.

1.1 Funzione densità ad una particella

Dato un sistema in uno stato stazionario di N elettroni, la funzione d'onda $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ descrive completamente lo stato del sistema e tutte le sue proprietà. Cerchiamo adesso di estrarre dalla funzione d'onda, una nuova funzione più semplice, ma che continui a contenere tutte le informazioni fisiche necessarie per calcolare il valore di aspettazione di un qualsiasi osservabile, ovvero quanto basta per avere una descrizione completa dello stato del sistema. Dai postulati della meccanica quantistica (postulato di Bohr) risulta il significato fisico della funzione d'onda

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N = \text{probabilità simultanea di trovare l'elettrone 1 in } dx_1 \\ \text{l'elettrone 2 in } dx_2 \dots \text{l'elettrone } N \text{ in } dx_N$$

dove ciascun dx_i rappresenta un volume infinitesimale a quattro dimensioni (3 spaziali + spin) centrato attorno alla coordinata x_i . A causa del principio di indistinguibilità delle particelle elementari, la funzione d'onda fermionica è antisimmetrica rispetto allo scambio delle coordinate di due elettroni qualsiasi, per cui il modulo quadrato di essa sarà invariante. Quindi la probabilità riferita, per esempio, all'elettrone 1 è identica a quella riferita all'elettrone 2 e così via. Perciò la seguente probabilità

$$\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N) \Psi^*(x_2, x_1, \dots, x_N) dx_2 dx_1 \dots dx_N$$

in cui si sono scambiate le coordinate degli elettroni 1 e 2, è identica alla prima. La probabilità di trovare il primo elettrone entro il volumetto dx_1 e gli altri in un qualsiasi punto dello spazio, si ottiene integrando sulle coordinate di $N-1$ elettroni

$$dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 = \text{probabilità di trovare l'elettrone 1 in } dx_1 \\ \text{e gli altri ovunque}$$

Poiché gli elettroni sono indistinguibili, la probabilità sopra sarà la stessa se si considera un altro qualsiasi elettrone diverso al primo. Quindi la probabilità di trovare un qualsiasi elettrone nel volumetto dx_1 è N volte la probabilità di trovarvi uno specifico elettrone. Si definisce quindi la **funzione densità ad una particella**

$$\rho_1(x_1) = N \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 \quad (1)$$

dimodoché

$$\rho_1(x_1) dx_1 = \text{probabilità di trovare un qualsiasi elettrone nel volumetto } dx_1 \text{ attorno a } x_1$$

in cui dx_1 indica una coordinata elettronica non riferita ad un particolare elettrone. Appare chiaro dalla (1) che l'integrale della funzione densità rappresenta la probabilità di trovare un elettrone qualsiasi in un qualunque punto dello spazio-spin e vale il numero totale di elettroni.

$$\int \rho_1(x) dx = N \quad (2)$$

Quindi la funzione $\rho_1(x)$ è una densità di probabilità normalizzata al numero di elettroni e rappresenta, se moltiplicata per la carica elettronica $-e$, la densità di carica elettrica della molecola. Si definiscono anche le funzioni densità senza spin che si ottengono integrando (sommando) sui possibili valori dello spin di un elettrone

$$P_1(r) = \int d\sigma \rho_1(r, \sigma) = P_1^\alpha(r) + P_1^\beta(r) \quad (3)$$

che rappresenta la densità di probabilità nel punto r_1 riferita ad un qualsiasi spin elettronico. È chiaro che la P_1 non contiene informazioni sulla probabilità di trovare in un certo punto spaziale un elettrone con spin α piuttosto che uno con spin β . Per questa informazione occorre conoscere separatamente P_1^α e P_1^β . Prima di procedere oltre vediamo un esempio concreto per un caso semplice. Consideriamo la funzione d'onda di singoletto di un determinante per due elettroni nello stesso orbitale

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi(r_1) \varphi(r_2) [\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)] \\ &= \varphi \varphi (\alpha\beta - \beta\alpha) \end{aligned}$$

Nell'ultima equazione è stata omessa la dipendenza dalle variabili, usando la convenzione che nei prodotti di funzioni la prima funzione dipende dalla prima variabile e la seconda funzione dalla seconda variabile (spaziale o di spin). La funzione densità (1) è

$$\rho_1(r_1, \sigma_1) = 2 \int dr_2 \int d\sigma_2 \frac{1}{2} \varphi \varphi [\alpha\beta - \beta\alpha] \varphi \varphi [\alpha\beta - \beta\alpha] \quad (4)$$

$$= \int dr_2 \varphi \varphi (\alpha^2 + \beta^2) \varphi \varphi \quad (5)$$

$$= |\varphi(r_1)|^2 [\alpha(\sigma_1)^2 + \beta(\sigma_1)^2] \quad (6)$$

da cui si evince che

$$P_1^\alpha(r) = P_1^\beta(r) = |\varphi(r)|^2$$

1.2 Funzione densità a due particelle

La funzione densità ad una particella è molto utile (come vedremo) ma evidentemente non contiene alcuna informazione sul moto simultaneo di due elettroni. Se siamo interessati alla correlazione elettronica, ovvero ci interessa conoscere la probabilità che un qualsiasi elettrone si trovi entro un volumetto dx centrato attorno a x una volta che un altro qualsiasi elettrone si trovi in una definita posizione nello spazio-spin, occorre eseguire un ragionamento simile al precedente, ma integrando stavolta su $N-2$ variabili elettroniche, in modo da mantenere un livello di informazione riferito a due particelle.

$$dx_1 dx_2 \int dx_3 \dots \int dx_N |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 = \text{probabilità di trovare l'elettrone 1 in } dx_1 \\ \text{l'elettrone 2 in } dx_2 \text{ e gli altri ovunque}$$

Poiché questa probabilità non dipende dalla scelta dei due elettroni, nel senso che essa sarà la stessa per una qualsiasi coppia di elettroni, se si moltiplica per il numero di coppie $N(N-1)$ si ottiene la **funzione densità a due particelle** (o funzione di coppia)¹

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int dx_3 \dots \int dx_N |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 \quad (7)$$

che ha un chiaro significato fisico

$$\rho_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \text{probabilità di trovare un elettrone in } dx_1 \\ \text{un altro in } dx_2 \text{ e gli altri ovunque}$$

dove ricordiamo ancora che gli indici 1 e 2 del membro di sinistra non si riferiscono agli elettroni 1 e 2 ma a due qualsiasi elettroni. Anche in questo caso si può integrare sugli spin

$$P_2(r_1, r_2) = \int d\sigma_1 \int d\sigma_2 \rho_2(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) \quad (8) \\ = P_2^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) + P_2^{\alpha\beta}(r_1, r_2) + P_2^{\beta\alpha}(r_1, r_2) + P_2^{\beta\beta}(r_1, r_2)$$

ottenendo le funzioni densità senza spin a due particelle, che hanno un chiaro significato fisico. Si verifica facilmente che la ρ_2 è normalizzata al numero di coppie $N(N-1)$.

La funzione densità (con o senza spin) a due particelle ci dà informazioni su come il moto di due elettroni è correlato a causa del fatto che i due elettroni interagiscono reciprocamente. Quindi ci aspettiamo che questa funzione giochi un ruolo importante negli effetti dovuti alla correlazione elettronica. Riprendendo l'esempio precedente si ricava che

$$\rho_2(x_1, x_2) = 2(2-1) |\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\varphi(r_1)|^2 |\varphi(r_2)|^2 [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]^2$$

ed integrando nelle variabili di spin $\int d\sigma_1 \int d\sigma_2$ si ottiene

$$P_2^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = P_2^{\beta\beta}(r_1, r_2) = 0 \quad P_2^{\alpha\beta}(r_1, r_2) = P_2^{\beta\alpha}(r_1, r_2) = |\varphi(r_1)|^2 |\varphi(r_2)|^2 \quad (9)$$

I risultati sono plausibili. La $P_2^{\alpha\alpha}(r_1, r_2)$ deve essere nulla dato che è presente un solo spin orbitale α , per cui la probabilità di trovare due elettroni con spin α deve essere nulla; così

¹In molti testi, la funzione densità a due corpi è definita con un fattore $1/2$. Le due scelte sono praticamente equivalenti.

anche per β . Invece la $P_2^{\alpha\beta}(r_1, r_2)$ e la sua simmetrica sono non nulle, ma la probabilità di trovare due elettroni in due punti dello spazio è il prodotto delle probabilità singole, per cui siamo chiaramente davanti ad un caso di probabilità composta, ottenibile come prodotto di probabilità singole. Questo è il caso del singolo determinante, ovvero della assenza di correlazione nel moto di due elettroni con diverso spin. Riprenderemo in seguito questo argomento.

Si possono adesso estendere le definizioni a funzioni densità a molti corpi di ordine qualsiasi. La definizione generale è

$$\rho_p(x_1 \dots x_p) = \frac{N!}{(N-p)!} \int dx_{p+1} \dots dx_N |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 \quad (10)$$

e le densità di ordini consecutivi obbediscono alla formula

$$\rho_p(x_1 \dots x_p) = \frac{1}{N-p} \int dx_{p+1} \rho_{p+1}(x_1 \dots x_p, x_{p+1}) \quad (11)$$

che si consiglia di ricavare come esercizio.

1.3 Uso delle funzioni densità e generalizzazione a matrici densità

Calcoliamo adesso il valor medio di un osservabile monoelettronico F e vediamo come si può sfruttare a questo scopo la funzione densità.

$$\langle \Psi | F | \Psi \rangle = \int dx_1 \dots \int dx_N \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \left(\sum_{j=1}^N f(x_j) \right) \Psi(x_1, \dots, x_N)$$

Ora poiché tutti i termini della sommatoria devono essere uguali a causa della simmetria permutazionale della funzione d'onda, possiamo scegliere a riferimento il primo elettrone e moltiplicare per N

$$\begin{aligned} \langle \Psi | F | \Psi \rangle &= N \int dx_1 \dots \int dx_N \Psi^*(x_1, \dots, x_N) f(x_1) \Psi(x_1, \dots, x_N) \\ &= N \int dx_1 f(x_1) \int dx_2 \dots \int dx_N \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N) \\ &= \int dx_1 f(x_1) \rho(x_1) \end{aligned}$$

dove è supposto che l'operatore F sia di tipo moltiplicativo per cui la sua posizione nell'integrale non ha alcuna importanza. Si nota quindi che la funzione densità è sufficiente per il calcolo dei valori medi degli operatori monoelettronici. Nel caso di operatori non moltiplicativi, cioè che contengono derivate rispetto alle coordinate o sono non locali, le operazioni sopra non sono valide, in quanto l'operatore deve stare tra le due funzioni ed operare solo sulla seconda. Per questi casi si ricorre ad una semplice generalizzazione della eq. (1) e si definisce la matrice densità a una particella

$$\rho_1(x_1, x'_1) = N \int dx_2 \dots \int dx_N \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \quad (12)$$

caratterizzata dal fatto che la coordinata elettronica non integrata x_1 della Ψ e della Ψ^* può essere diversa. Con questa definizione si ottiene la generalizzazione del valor medio di un qualsiasi operatore monoelettronico

$$\langle \Psi | F | \Psi \rangle = \int dx \ f(x) \rho(x, x')|_{x'=x} \quad (13)$$

che va interpretata così: l'operatore f agisce sulla coordinata x della matrice densità, dopodiché la coordinata x' viene posta uguale a x e poi viene eseguito l'integrale. Questo espediente ha l'obiettivo di proteggere una coordinata della matrice densità dall'azione dell'operatore, giusto come avviene usando le funzioni d'onda.

Il termine '*matrice*' deriva dal fatto che la $\rho_1(x, x')$ può essere vista come una matrice ad indici continui in cui gli elementi diagonali coincidono con la funzione densità e sono gli unici che hanno un significato fisico. È facile dimostrare (farlo per esercizio) che la matrice densità è hermitiana

$$\rho(x, x') = \rho^*(x', x)$$

e può essere complessa per $x \neq x'$.

Nel caso di operatori bielettronici si eseguono gli stessi ragionamenti e considerando di trattare solo operatori moltiplicativi si ottiene

$$\begin{aligned} \langle \Psi | G | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \dots \int dx_N \ \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \sum_{i,j=1}^N g(x_i, x_j) \Psi(x_1, \dots, x_N) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_N \ \Psi^*(x_1, \dots, x_N) g(x_1, x_2) \Psi(x_1, \dots, x_N) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \ g(x_1, x_2) \rho_2(x_1, x_2) \end{aligned}$$

in cui compare la funzione densità a due corpi, sufficiente per calcolare il valor medio di operatori bielettronici di tipo moltiplicativo. Riassunto, **la matrice densità ad un corpo e la funzione densità a due corpi ci permettono di calcolare il valore medio di tutti gli operatori** che incontreremo, ed in particolare dell'energia

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int dx \ h(x) \rho(x, x')|_{x'=x} + \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \ \rho_2(x_1, x_2) / r_{12} \quad (14)$$

dove h è la parte monoelettronica dell'hamiltoniano.

1.4 Matrice densità di un singolo determinante

La matrice densità ad uno e due corpi di un singolo determinante di Slater può essere ricavata applicando le formule (17) in maniera diretta. Tuttavia questo modo di procedere risulta lungo e complicato per cui è preferibile al momento usare un metodo indiretto basato sull'espressione

dell'energia di un singolo determinante. L'energia di un singolo determinante è

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{j=1}^{Nocc} \langle \varphi_j | h | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{Nocc} (\langle \varphi_j \varphi_k | \varphi_j \varphi_k \rangle - \langle \varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_j \rangle) \\
&= \sum_{j=1}^{Nocc} \int dx \varphi_j^*(x) h(x) \varphi_j(x) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{Nocc} \int dx_1 \int dx_2 \varphi_j^*(x_1) \varphi_k^*(x_2) (1/r_{12}) [\varphi_j(x_1) \varphi_k(x_2) - \varphi_k(x_1) \varphi_j(x_2)]
\end{aligned}$$

Se confrontiamo questa espressione con la (14) si ricavano le espressioni per le matrici densità cercate

$$\begin{aligned}
\rho(x, x') &= \sum_{j=1}^{Nocc} \varphi_j(x) \varphi_j^*(x') \\
\rho_2(x_1, x_2) &= \sum_{j,k=1}^{Nocc} \varphi_j^*(x_1) \varphi_k^*(x_2) [\varphi_j(x_1) \varphi_k(x_2) - \varphi_k(x_1) \varphi_j(x_2)]
\end{aligned} \tag{15}$$

Quest'ultima espressione può essere semplificata in modo da ottenere la funzione densità a due corpi come prodotto antisimmetrizzato di matrici densità ad un corpo. Riordinando l'ultima equazione

$$\begin{aligned}
\rho_2(x_1, x_2) &= \sum_{j=1}^{Nocc} \varphi_j^*(x_1) \varphi_j(x_1) \sum_{k=1}^{Nocc} \varphi_k^*(x_2) \varphi_k(x_2) - \sum_{j=1}^{Nocc} \varphi_j^*(x_1) \varphi_j(x_2) \sum_{k=1}^{Nocc} \varphi_k^*(x_2) \varphi_k(x_1) \\
&= \rho_1(x_1) \rho_1(x_2) - \rho_1(x_2, x_1) \rho_1(x_1, x_2) \\
&= \rho_1(x_1, x_1) \rho_1(x_2, x_2) - \rho_1(x_2, x_1) \rho_1(x_1, x_2) \\
&= \text{Det} \begin{vmatrix} \rho_1(x_1, x_1) & \rho_1(x_1, x_2) \\ \rho_1(x_2, x_1) & \rho_1(x_2, x_2) \end{vmatrix}
\end{aligned} \tag{17}$$

La ρ_2 è perciò espressa come prodotto antisimmetrizzato delle matrici densità ad un corpo. Questa espressione è tipica del singolo determinante e non vale in generale. Essa ci dice che *per il singolo determinante tutte le informazioni sullo stato sono contenute nella matrice densità a un corpo*, dato che quella a due corpi (ed anche le successive) sono esprimibili mediante somme di prodotti di essa. Da notare che questa affermazione non ha alcun riferimento all'ipotesi su cui si basa il metodo DFT, ove si parla della funzione densità e non della matrice densità. Il fatto che ρ_2 sia esprimibile dalla ρ_1 è una diretta conseguenza dell'assenza di correlazione del singolo determinante. Infatti la ρ_2 esprime la correlazione del moto di due elettroni, ovvero la probabilità di trovare due elettroni simultaneamente in due punti dello spazio-spin. Se questa probabilità può essere espressa mediante prodotti di probabilità indipendenti tra di loro (eventi indipendenti), allora vuol dire che la correlazione è assente. Infatti se poniamo un primo elettrone nel punto x_1 oppure nel punto x_2 , la probabilità di trovare un secondo elettrone nel punto x_3 è sempre la stessa, ovvero il moto dei due elettroni non è correlato. Rimane soltanto la cosiddetta correlazione di Fermi, legata all'antisimmetria della funzione d'onda, per cui **due elettroni non possono trovarsi nello stesso punto dello spazio-spin**. Infatti

$$\rho_2(x_1, x_1) = \rho_1(x_1, x_1) \rho_1(x_1, x_1) - \rho_1(x_1, x_1) \rho_1(x_1, x_1) = 0 \tag{18}$$

Riassumendo: nel singolo determinante due elettroni con lo stesso spin sono correlati dalla correlazione di Fermi, mentre che con spin diverso il loro moto è scorrelato.

Un'ulteriore e importante proprietà della matrice densità del singolo determinante è che essa è idempotente

$$\int dx' \rho(x, x') \rho(x', x'') = \int dx' \sum_{i,j=1}^{Nocc} \varphi_j(x) \varphi_j^*(x') \varphi_i(x') \varphi_i^*(x'') = \sum_{i=1}^{Nocc} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'') = \rho(x, x'') \quad (19)$$

per cui si comporta come un proiettore. In particolare essa proietta una qualsiasi funzione monoelettronica nel sottospazio sotteso dagli spin orbitali occupati

$$\hat{P}f(x) = \int dx' \rho(x, x') f(x') = \sum_{i=1}^{Nocc} \int dx' \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') f(x') = \sum_{i=1}^{Nocc} C_i \varphi_i(x) \quad (20)$$

1.5 Operatori densità

Si definisce l'operatore densità ad un corpo

$$\hat{\rho}(x_a) = \sum_{j=1}^N \delta(x_a - x_j) \quad (21)$$

Il nome operatore densità è del tutto appropriato in quanto, usando la eq. (13), il valor medio di esso

$$\langle \Psi | \hat{\rho}(x_a) | \Psi \rangle = \int dx \delta(x_a - x) \rho(x) = \rho(x_a) \quad (22)$$

altro non è che la funzione densità a un corpo calcolata nel punto x_a dello stato considerato. Per la funzione densità a due corpi si definisce un operatore densità a due corpi

$$\hat{\rho}_2(x_a, x_b) = \sum_{i \neq j=1}^N \delta(x_a - x_i) \delta(x_b - x_j) \quad (23)$$

Analogamente al caso precedente, il valore medio di questo operatore è

$$\langle \Psi | \hat{\rho}_2(x_a, x_b) | \Psi \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \delta(x_a - x_1) \delta(x_b - x_2) \rho_2(x_1, x_2) \quad (24)$$

$$= \rho_2(x_a, x_b) \quad (25)$$

Notare che il fattore 1/2 davanti all'operatore non è presente, per cui non va inserito nemmeno nel valore medio. Questa definizione è consistente con la definizione che abbiamo dato delle funzione densità a due corpi.

1.6 Matrici densità di spin

Abbiamo già visto che la funzione (e matrice) densità ad un corpo si può esprimere attraverso le funzioni densità di spin (3)

$$P_1(r) = \int d\sigma \rho_1(r, \sigma) = P_1^\alpha(r) + P_1^\beta(r) \quad (26)$$

dove la $P_1^\alpha(r_1)$ contiene informazioni sulla disposizione spaziale degli elettroni con spin α , e similmente la $P_1^\beta(r_1)$ per elettroni con spin β . Si può anche definire una funzione densità di eccesso di spin come la differenza delle due funzioni appena discusse

$$Q_1(r) = P_1^\alpha(r) - P_1^\beta(r) \quad (27)$$

il cui significato fisico è abbastanza chiaro. La funzione $Q_1(r)$ rappresenta la densità di probabilità che in un punto dello spazio vi sia una polarizzazione di spin, ovvero la probabilità diversa di trovare un elettrone con spin α rispetto a quella di trovarne uno con spin β . Essendo una differenza di densità di probabilità può anche essere negativa. In particolare

$$Q_1(r) > 0 \quad \text{eccesso di elettroni } \alpha \text{ nel punto } r \quad (28)$$

$$Q_1(r) < 0 \quad \text{eccesso di elettroni } \beta \text{ nel punto } r \quad (29)$$

$$Q_1(r) = 0 \quad \text{nessuna polarizzazione di spin nel punto } r \quad (30)$$

Nei sistemi a guscio chiuso la funzione densità di eccesso di spin è ovunque nulla, mentre per sistemi con numero dispari di elettroni o radicali ciò non accade.

1.7 Matrici densità di transizione

Consideriamo adesso una funzione d'onda rappresentata mediante una espansione lineare in determinanti di Slater

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_J C_J \Phi_J(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (31)$$

La corrispondente matrice densità si scrive nel modo usuale (12)

$$\rho_1(x_1, x'_1) = \sum_{IJ} C_I^* C_J N \int dx_2 \dots \int dx_N \Phi_I^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Phi_J(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (32)$$

$$= \sum_{IJ} C_I^* C_J \rho_1^{IJ}(x_1, x'_1) \quad (33)$$

La $\rho_1^{IJ}(x_1, x'_1)$ è chiamata matrice densità di transizione in quanto le due funzioni d'onda (singoli determinanti in questo caso) che compaiono nella sua espressione sono in generale diversi. Una matrice densità di transizione tra singoli determinanti sarà diversa da zero solo se i due determinanti I e J differiscono per zero (usuale matrice densità) o per un solo spin orbitale.

Le matrici densità di transizione svolgono lo stesso ruolo delle matrici densità usuali nel calcolo, non dei valori di aspettazione di osservabili, ma degli elementi di matrice di transizione. Nel caso di un operatore monoelettronico f , con gli stessi ragionamenti sopra visti, si dimostra che l'elemento di matrice di transizione si può scrivere come

$$\langle \Psi_A | f | \Psi_B \rangle = \int dx f(x) \rho_1^{AB}(x) \quad (34)$$

Una grande differenza rispetto alle matrici densità usuali è che queste ultime danno valore nullo se integrate su tutto lo spazio, purché si considerino stati ortonormali (la dimostrazione è lasciata come esercizio).

1.8 Proiezione della matrice densità e orbitali naturali

La matrice densità ad un corpo, come già visto nel caso del singolo determinante, può essere espressa mediante una combinazione lineare di prodotti di spin orbitali ortonormali

$$\rho(x, x') = \sum_{r,s} \mathbf{D}_{rs} \varphi_r(x) \varphi_s^*(x') = |\varphi(x)\rangle \mathbf{D} \langle \varphi(x')| \quad (35)$$

che corrisponde ad un prodotto vettore-riga*matrice*vettore-colonna: $|\varphi\rangle$ = vettore riga (ket) contenente gli spin orbitali, $\langle \varphi|$ = vettore colonna (bra) contenente gli spin orbitali, $\mathbf{D}$ = coefficienti di espansione che corrispondono alla matrice densità proiettata nella base di spin orbitali φ . Evidentemente tale matrice $\mathbf{D}$ dipende dallo stato a cui la matrice densità si riferisce (12). Il meccanismo di proiezione su due variabili è il seguente

$$\rho(x, x') = \sum_r \varphi_r(x) \int dx_1 \varphi_r^*(x_1) \rho(x_1, x') \quad (36)$$

$$= \sum_{rs} \varphi_r(x) \left[\int dx_1 \int dx_2 \varphi_r^*(x_1) \rho(x_1, x_2) \varphi_s(x_2) \right] \varphi_s^*(x') \quad (37)$$

e l'espressione per la matrice $\mathbf{D}$ è

$$\mathbf{D}_{rs} = \int dx \int dx' \varphi_r^*(x) \rho(x, x') \varphi_s(x') \quad (38)$$

In generale la matrice $\mathbf{D}$ non assume una forma diagonale. Un caso particolare è il singolo determinante in cui l'espressione della matrice $\mathbf{D}$ è

$$\mathbf{D}_{rs} = n_r \delta_{rs} \quad (39)$$

dove n_r è il numero di occupazione dello spin orbitale φ_r nel determinante considerato. Prendendo $x = x'$ (funzione densità) e integrando si ottiene un'importante proprietà

$$\int dx \rho(x) = \sum_{r,s} \mathbf{D}_{rs} \int dx \varphi_r(x) \varphi_s^*(x) = \sum_{r,s} \mathbf{D}_{rs} \mathbf{S}_{sr} = Tr(\mathbf{DS}) = N \quad (40)$$

dove $\mathbf{S}$ è la matrice di overlap tra gli spin orbitali della base. Nel caso più comune in cui la base sia ortonormale $\mathbf{S} = \mathbf{I}$ vale la seguente relazione

$$N = Tr(\mathbf{D}) = \sum_r \mathbf{D}_{rr} \quad (41)$$

ovvero la somma degli elementi diagonali della matrice densità è uguale al numero di particelle dello stato a cui essa si riferisce.

La matrice $\mathbf{D}$ è simmetrica per cui essa può essere diagonalizzata attraverso un set di autovettori che formano una matrice unitaria $\mathbf{U}$

$$\mathbf{DU} = \mathbf{Un} \quad (42)$$

per cui essa può essere espressa usando la decomposizione spettrale

$$\mathbf{D} = \mathbf{UnU}^+ \quad (43)$$

Notare che la traccia della matrice $\mathbf{n}$ è la stessa della matrice $\mathbf{D}$. Sostituendo quest'ultima espressione nella (35) si ottiene

$$\rho(x, x') = |\varphi(x)\rangle \mathbf{D} \langle \varphi(x')| = |\varphi(x)\rangle \mathbf{U} \mathbf{n} \mathbf{U}^\dagger \langle \varphi(x')| \quad (44)$$

$$= |\phi(x)\rangle \mathbf{n} \langle \phi(x')| \quad (45)$$

dove gli spin orbitali ϕ sono delle combinazioni lineari degli orbitali di partenza $|\phi(x)\rangle = |\varphi(x)\rangle \mathbf{U}$ realizzate da una trasformazione unitaria. Gli orbitali ϕ sono detti orbitali naturali ed hanno la proprietà di rendere diagonale la matrice densità espressa attraverso di essi. Infatti la matrice $\mathbf{n}$ è diagonale per cui, riscrivendo in forma esplicita l'ultima equazione, si ottiene

$$\rho(x, x') = \sum_s \mathbf{n}_s \phi_s(x) \phi_s^*(x') \quad (46)$$

A questo punto i coefficienti $\mathbf{n}_s$, che sono gli autovalori della matrice densità (e quindi indipendenti dalla base) assumono un significato probabilistico importante. Ciascun $\mathbf{n}_s$ rappresenta infatti la probabilità di trovare un elettrone nello spin orbitale naturale ϕ_s e gli $\mathbf{n}$ vengono chiamati numeri di occupazione. Questo significato è efficace se la base è ortonormale, altrimenti è di ben poca utilità.

Se lo stato a cui la $\rho(x, x')$ si riferisce è un singolo determinante allora, confrontando la (15) con la (46) e ordinando gli orbitali in modo da mettere prima gli occupati e poi i vuoti, si ricava

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_s &= 1 && \text{per } s \leq N \\ \mathbf{n}_s &= 0 && \text{per } s > N \end{aligned}$$

dove N è il numero di elettroni. Quindi gli orbitali canonici coincidono in questo caso con gli orbitali naturali. In realtà in questo caso anche una qualsiasi combinazione lineare di orbitali (senza mescolare gli occupati con i vuoti) costituisce un set di orbitali naturali. Ciò è legato alla degenerazione degli orbitali canonici rispetto alla matrice densità (tutti gli autovalori sono 1) per cui una qualsiasi trasformazione che conservi la ortonormalità produce ancora autostati della matrice densità.

Nel caso di funzioni d'onda correlate i numeri di occupazione non assumono valori 0 o 1, ma se la rappresentazione a singolo determinante è buona, essi saranno poco più piccoli di uno (i primi N) e poco più grandi di zero (i successivi).

1.9 Calcolo valori medi con matrici densità proiettate

Il calcolo del valore medio di un osservabile monoelettronico si può eseguire facilmente usando la matrice densità proiettata e la matrice dell'operatore F di interesse. Ricordando la (40)

$$\langle F \rangle = \int dx f(x) \rho(x, x')|_{x'=x} \quad (47)$$

$$= \sum_{r,s} \mathbf{D}_{rs} \int dx f(x) \varphi_r(x) \varphi_s^*(x')|_{x'=x} \quad (48)$$

$$= \sum_{r,s} \mathbf{D}_{rs} \mathbf{F}_{sr} = \sum_s (\mathbf{FD})_{ss} \quad (49)$$

$$= \text{Tr}(\mathbf{FD}) \quad (50)$$

si ottiene un risultato molto generale che può essere esteso agli osservabili cui corrispondono operatori a due particelle.

2 Matrice densità in seconda quantizzazione

Ci sono diversi modi in cui si può determinare l'espressione delle matrici densità ad uno e due corpi in seconda quantizzazione (SQ). Il metodo più semplice consiste nel calcolare il valor medio dell'Hamiltoniano in SQ e confrontare il risultato con quello della prima quantizzazione (PQ). Per lavorare nel modo più generale possibile possiamo anche considerare l'elemento di matrice di H tra due stati qualsiasi. L'Hamiltoniano in SQ è

$$H = \sum_{rs} \langle r|h|s \rangle a_r^+ a_s + \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs|tu \rangle a_s^+ a_r^+ a_t a_u \quad (51)$$

e l'elemento di matrice tra due stati Ψ_1 e Ψ_2 è

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \sum_{rs} \langle r|h|s \rangle \langle \Psi_1 | a_r^+ a_s | \Psi_2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs|tu \rangle \langle \Psi_1 | a_s^+ a_r^+ a_t a_u | \Psi_2 \rangle \quad (52)$$

$$= Tr(\mathbf{hD}) + \frac{1}{2} Tr(\mathbf{GD}_2) \quad (53)$$

con

$$\mathbf{D}_{sr} = \langle \Psi_1 | a_r^+ a_s | \Psi_2 \rangle \quad (54)$$

$$\mathbf{G}_{rs,tu} = \langle rs|tu \rangle \quad (55)$$

$$\mathbf{D}_{2,tu,rs} = \langle \Psi_1 | a_s^+ a_r^+ a_t a_u | \Psi_2 \rangle \quad (56)$$

in cui la seconda operazione di traccia di una matrice a 4 indici va pensata così

$$\frac{1}{2} Tr(\mathbf{GD}_2) = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{tu} \mathbf{G}_{rs,tu} \mathbf{D}_{2,tu,rs} \quad (57)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{rs} (\mathbf{GD}_2)_{rs,rs} \quad (58)$$

Dall'espressione di $\mathbf{D}_{sr}$ si può definire un operatore densità in SQ

$$\hat{\rho}_{sr} = a_r^+ a_s \quad (59)$$

$$\mathbf{D}_{sr} = \langle \Psi_1 | \hat{\rho}_{sr} | \Psi_2 \rangle \quad (60)$$

Nel caso in cui Ψ_1 e Ψ_2 sono lo stesso singolo determinante $|0\rangle$ i risultati ovviamente coincidono con quelli già ottenuti in PQ

$$\mathbf{D}_{sr} = \langle 0 | a_r^+ a_s | 0 \rangle = \delta_{rs} n_s \quad (61)$$

e si può ricavare in SQ l'idempotenza della matrice densità

$$(\mathbf{DD})_{sr} = \sum_t \mathbf{D}_{st} \mathbf{D}_{tr} = \sum_t \langle 0 | a_t^+ a_s | 0 \rangle \langle 0 | a_r^+ a_t | 0 \rangle \quad (62)$$

$$= \sum_t \delta_{ts} n_s \langle 0 | a_r^+ a_t | 0 \rangle = \langle 0 | a_r^+ a_s | 0 \rangle = \mathbf{D}_{sr} \quad (63)$$

in cui nel penultimo passaggio il fattore n_s è stato omesso in quanto ridondante. La traccia della matrice $\mathbf{D}$ in SQ

$$Tr(\mathbf{D}) = \sum_s \langle \Psi | a_s^\dagger a_s | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_s \hat{n}_s | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{N} | \Psi \rangle = N \quad (64)$$

3 Esempio: stati a due elettroni

Consideriamo tutti i determinanti che scaturiscono nel disporre due elettroni in due diversi orbitali spaziali a e b (che supponiamo reali). Poiché il numero di spin orbitali coinvolti è 4, ci sono evidentemente quattro possibili modi di disporre i due elettroni

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} |a\alpha, a\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} aa (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (65)$$

$$\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} |b\alpha, b\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} bb (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (66)$$

$$\Psi_C = \frac{1}{\sqrt{2}} |a\alpha, b\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} (ab\alpha\beta - ba\beta\alpha) \quad (67)$$

$$\Psi_D = \frac{1}{\sqrt{2}} |a\beta, b\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}} (ba\alpha\beta - ab\beta\alpha) \quad (68)$$

in cui si è adottata la convenzione che in ogni prodotto di due funzioni la prima è riferita al primo elettrone e la seconda funzione al secondo elettrone: $aa = a(r_1)a(r_2)$, $ba = b(r_1)a(r_2)$, $\alpha\beta = \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$ e così via. Si nota che nei primi due stati (di doppia occupazione) le parti spaziale e di spin sono fattorizzate per dare funzioni di spin di singoletto, in cui la parte spaziale è simmetrica mentre la parte di spin è antisimmetrica per scambio di elettroni. Poiché l'operatore di spin commuta con l'hamiltoniano elettrostatico, l'autovalore di spin è un buon numero quantico e possiamo mettere una etichetta di spin alle due funzioni

$$^1\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} aa (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (69)$$

$$^1\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} bb (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (70)$$

Purtroppo questa proprietà di fattorizzazione spazio-spin non è estendibile a stati di tre o più elettroni. Ψ_C e Ψ_D invece non sono buoni stati di spin ma possiamo eseguire una trasformazione unitaria tra di essi in modo da ottenere uno stato di singoletto ed uno di tripletto

$$^1\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_C + \Psi_D) \quad (71)$$

$$= \frac{1}{2} (ab\alpha\beta - ba\beta\alpha + ba\alpha\beta - ab\beta\alpha) \quad (72)$$

$$= \frac{1}{2} [ab(\alpha\beta - \beta\alpha) + ba(\alpha\beta - \beta\alpha)] \quad (73)$$

$$= \frac{1}{2} (ab + ba) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (74)$$

$${}^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_C - \Psi_D) \quad (75)$$

$$= \frac{1}{2}(ab\alpha\beta - ba\beta\alpha - ba\alpha\beta + ab\beta\alpha) \quad (76)$$

$$= \frac{1}{2}[ab(\alpha\beta + \beta\alpha) - ba(\alpha\beta + \beta\alpha)] \quad (77)$$

$$= \frac{1}{2}(ab - ba)(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (78)$$

in cui per il singoletto ancora la parte spaziale è simmetrica mentre la parte di spin è antisimmetrica. L'opposto si osserva per il tripletto. Quindi per due elettroni in due diversi orbitali spaziali il singolo determinante non costituisce una buona rappresentazione della funzione d'onda, almeno per quanto riguarda gli stati di spin.

Il calcolo della funzione densità ad un corpo dei due stati sopra si esegue così

$${}^1\rho(x) = 2 \int dr_2 \int d\sigma_2 {}^1\Psi(x_1, x_2) {}^1\Psi^*(x_1, x_2) \quad (79)$$

$$= \frac{2}{4} \int dr_2 \int d\sigma_2 (ab - ba)(\alpha\beta + \beta\alpha)(ab - ba)(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (80)$$

$$= \frac{1}{2} \int dr_2 (ab - ba)(ab - ba) \int d\sigma_2 (\alpha\beta + \beta\alpha)(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (81)$$

$$= \frac{1}{2}(|a|^2 + |b|^2)(|\alpha|^2 + |\beta|^2) \quad (82)$$

È facile veder che, poiché solo gli elementi diagonali danno un contributo nell'integrazione in $dr_2 d\sigma_2$ la densità del tripletto sarà identica a quella del singoletto.

La matrice densità di transizione tra singoletto e tripletto può essere ricavata con un'algebra simile alla precedente e si ottiene

$${}^{1,3}\rho(x) = 2 \int dr_2 \int d\sigma_2 {}^3\Psi(x_1, x_2) {}^1\Psi^*(x_1, x_2) \quad (83)$$

$$= \frac{1}{2}(|a|^2 - |b|^2)(|\alpha|^2 - |\beta|^2) \quad (84)$$

Se adesso integriamo sulla variabile di spin per ottenere la matrice densità spaziale di transizione, si ottiene risultato nullo, cioè

$${}^{1,3}P(r) = {}^{1,3}P^{\alpha\alpha}(r) + {}^{1,3}P^{\beta\beta}(r) = 0 \quad (85)$$

dato che

$${}^{1,3}P^{\alpha\alpha}(r) = \frac{1}{2}(|a|^2 - |b|^2) = -{}^{1,3}P^{\beta\beta}(r) \quad (86)$$

per cui ogni elemento di matrice di un operatore che non contiene lo spin, tra i due stati di singoletto e di tripletto è nullo. Questo risultato vale naturalmente per matrici densità di transizione tra due qualsiasi stati con diverso spin.