Ἡ μήτρα πυκνότητος (density matrix)

Ἔστω ἡ κυματοσυνάρτηση n ἠλεκτρονίων

$$\psi(r_1, r_2, \ldots r_n)$$

τότε ἡ ποσότης

$$|\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 \ldots d^3r_3 = \psi^*(r_1 \ldots r_n)\psi(r_1, \ldots r_n)\, d^3r_1 \ldots d^3r_n$$

δίνει τὴν πιθανότητα νὰ βρῶ ταυτόχρονα:

τὸ ἠλεκτρόνιο 1 σὲ ὄγκο d^3r_1 στὴ θέση r_1
καὶ τὸ ἠλεκτρόνιο 2 σὲ ὄγκο d^3r_2 στὴ θέση r_2
. . . .
καὶ τὸ ἠλεκτρόνιο n σὲ ὄγκο d^3r_n στὴ θέση r_n

Ἐὰν θέλω νὰ βρῶ τὴν πυκνότητα πιθανότητος νὰ βρῶ ἕνα ὁποιοδήποτε ἠλεκτρόνιο στὴ θέση r_1 θὰ πρέπει νὰ ὁλοκληρώσω τὴν παραπάνω ποσότητα ὡς ἑξῆς:

$$\rho(r_1) = n \int \psi^*(r_1, r_2 \ldots r_n)\psi(r_1, r_2, \ldots r_n)\, d^3r_2\, d^3r_3 \ldots d^3r_n$$

ὅπου n ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων.
(δηλ. δεν ὁλοκληρώνω ὡς προς r_1)

Στὴν περίπτωση μια ὁρίζουσας Slater κλειστοῦ συστήματος ἀποδεικνύεται εὔκολα ὅτι:

$$\rho(r) = 2\sum_{i=1}^{n/2} |\varphi_i(r)|^2$$

Ἐπειδὴ $\varphi_i = \sum_\mu c_{\mu i}\chi_\mu$

$$\longrightarrow \rho(r) = 2\sum_{i=1}^{n/2}\sum_\mu\sum_\nu c_{\nu i}^* \chi_\nu^* c_{\mu i}\chi_\mu =$$

$$= 2\sum_\mu\sum_\nu \chi_\nu^*\chi_\mu \sum_{i=1}^{n/2} c_{\nu i}^* c_{\mu i}$$

$$= \sum_\mu\sum_\nu P_{\mu\nu}\chi_\nu^*\chi_\mu \quad , \quad P_{\mu\nu} = 2\sum_i^{n/2} c_{\nu i}^* c_{\mu i}$$

Ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς ἠλεκτρονίων θὰ εἶναι:

$$\int \rho(r)\,dr = \sum_\mu\sum_\nu P_{\mu\nu}\int \chi_\nu^*\chi_\mu\,dr$$

$$= \sum_\mu\sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \mathrm{Tr}(PS) = n$$

Ἐπίσης ἡ ἀναμενόμενη τιμὴ ἑνὸς ὁποιουδήποτε μονοηλεκτρονιακοῦ τελεστῆ $\hat{A}(r)$ θὰ εἶναι σύμφωνα μὲ τοὺς κανόνες Slater-Condon:

(Σημ. P εἶναι ἡ μήτρα πυκνότητος καὶ ἡ S ἐπικαλύψεως)

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{A}(r) | \Psi_{HF} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \varphi_i | \hat{A}(r) | \varphi_i \rangle$$

$$= 2 \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\nu i}^{*} C_{\mu i} \langle \chi_\nu | \hat{A} | \chi_\mu \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{i=1}^{n/2} 2 C_{\nu i}^{*} C_{\mu i} A_{\nu\mu}$$

$$= \sum_{\mu} \sum_{\nu'} P_{\mu\nu} A_{\nu\mu} = Tr(PA).$$

($Tr \equiv Trace =$ Ἴχνος (τῆς μήτρας))

<u>Πληθυσμιακή ἀνάλυση</u>

Μποροῦμε νά θεωρήσουμε ὅτι ἡ ἠλεκτρονιακή πυκνότητα ἐπί ἑνός ἀτόμου A θα εἶναι

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} = n_A \quad \left(\sum_A n_A = n\right)$$

ἐνῶ τό συνολικό φορτίο:

$$q_A = -\sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} + Z_A.$$

(σέ μονάδες e)

[1] Ἐννοεῖται στά παρακάτω ὅτι $(PS)_{\mu\mu}$ εἶναι ἡ ἠλεκτρονιακή πυκνότητα πού ἔχει ἡ συνάρτηση χ_μ.

Τά ἀνωτέρω q_A δίνουν μία εἰκόνα τῆς ἠλεκτρονιακῆς κατανομῆς στό μόριο καί δέν εἶναι πραγματικά φορτία.