

DESACOPLAMIENTOS RENORMALIZADOS, FUNCIONES DE GREEN LIOUVILLIANAS Y AUTOENERGIAS

R. C. Bochicchio * H. Grinberg*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires, Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires.*

Se aplica la teoría de renormalización, visualizada como una continuación analítica de la expansión de perturbación, para desacoplar la ecuación de movimiento de la función de Green causal. A tal efecto se usa el operador densidad grand canónico y el manifold fermiónico restringido $\{a_k^+, a_m\}$ para la expansión de las ecuaciones de Heisenberg en un espacio de Liouville. La expresión de la autoenergía en la aproximación de Tamm-Dancoff, derivada a partir de una interacción efectiva que se obtiene lógicamente mediante proyección del superoperador de perturbación sobre el subespacio generado por este manifold, se compara con una expansión perturbativa derivada de la iteración de la ecuación de movimiento, lo que permite identificar y sumar diagramas específicos, en especial los que representan contribuciones dominantes. El presente formalismo permite obtener información, a través de los polos y residuos de las autoenergías Liouvillianas, de eventos de ionización, excitación, transferencia de carga, etc., de sistemas extendidos.

INTRODUCCION

En la última década las técnicas de funciones de Green o propagadores se han extendido considerablemente a áreas como Física Molecular Cuántica, permitiendo obtener información de eventos de ionización, espectros de excitación electrónica, procesos de transferencia de carga, etc.^{1,2} Dado que la ecuación de movimiento conduce a un sistema de ecuaciones acopladas de carácter altamente no lineal, su solución es dificultosa y aún no convergente más allá de segundo orden en la truncación de la expansión de momentos. El camino natural y más adecuado para atacar este tipo de problemas es el método del álgebra de superoperadores³, que permite desacoplar la ecuación de movimiento convirtiendo el problema en uno de naturaleza algebraica^{2,3}, a partir del cual la técnica usual de partición del espacio de operadores permite hallar soluciones aproximadas en el marco de la teoría de perturbaciones.

Alternativamente, mediante un "ansatz" apropiado para el propagador⁴ es posible determinar las autoenergías a partir de la ecuación de movimiento.

El objetivo de la presente comunicación es mostrar la equivalencia de ambos procedimientos mediante un tratamiento perturbativo de la autoenergía para el propagador electrónico. Para ello, se generalizó el "ansatz" de Girardeau⁴, inaplicable a sistemas extendidos. Ello permitió obtener las correcciones de la autoenergía a primero y segundo

orden, las cuales coinciden formalmente con las expresiones derivadas del álgebra de superoperadores. De esta forma, se generó un nuevo procedimiento de naturaleza más directa que el anterior.

Dentro del presente contexto, la obtención de las correcciones de órdenes superiores a la autoenergía requiere la extensión de la dimensión del "manifold" de la base de operadores.

TEORIA

La amplitud de excitación se define como la función de Green causal [2]

$$\langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle = -i \langle A_i(t); A_j^+(0) \rangle \quad t \geq 0 \quad (1)$$

donde el segundo miembro de (1) es el valor medio en el sentido estadístico cuántico usual, el cual no necesariamente necesita ser el de equilibrio. La transformada de Laplace de (1) provee la función respuesta del sistema, cuya ecuación de movimiento es⁴

$$\begin{aligned} (E - \epsilon_n) \langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E &= i \langle\langle A_i(0); A_j^+(0) \rangle\rangle \\ &+ \sum_m c(n | m) \langle\langle B_m; A_j^+ \rangle\rangle_E \end{aligned} \quad (2)$$

donde el subíndice E indica la transformada de Laplace. Los coeficientes $c(n | m)$ indican la represen-

* Becario CONICET

tación del desarrollo de operadores arbitrarios A_j , A_j^+ , etc., en la base del espacio operador $\{B_n; n=1, \dots, \infty\}$. Los ϵ_n son las energías del sistema no perturbado. Ambos se definen de la siguiente manera

$$\hat{H}_0 B_n = \epsilon_n B_n \quad (3)$$

$$c(k | r) = (B_k | \hat{H} B_r) \quad (4)$$

donde \hat{H} es el Liouvilliano del sistema, definido por el conmutador con el operador $H = H_0 + V$, donde H_0 es el hamiltoniano de Hartree Fock y V la perturbación. La Ec.(4) representa un producto binario (no necesariamente un producto escalar).

La iteración de la ecuación (2) conduce a una expansión perturbativa para el propagador, de la forma ⁴

$$\langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E = \sum_{m=0}^{\infty} \langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E^{(m)} \quad (5)$$

donde

$$\langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E^{(m)} = \frac{i}{(E - \epsilon_n)} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_m} \frac{c(i | n_1)}{(E - (B_{n_1} | \hat{H}_0 B_{n_1}))} \dots \frac{c(n_1 | n_2) \dots c(n_{m-1} | n_m) \langle\langle B_{n_m}(0); A_j^+(0) \rangle\rangle}{(E - (B_{n_2} | \hat{H}_0 B_{n_2})) \dots (E - (B_{n_m} | \hat{H}_0 B_{n_m}))} \quad (6)$$

donde el símbolo primado en la suma indica que $i \neq n_1$.

Para la solución de (5) se propone un "ansatz" o función de prueba del tipo

$$\langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E = \frac{i \langle\langle A_i(0); A_j^+(0) \rangle\rangle}{(E - \epsilon_j)^{\frac{1}{2}} (E - \epsilon_j)^{\frac{1}{2}} \delta_{ij} - \Sigma_{ij}(E)} \quad (7)$$

donde $\Sigma_{ij}(E)$ son los elementos de matriz de la autoenergía para los operadores A_i, A_j^+ . Esta elección generaliza el "ansatz" de Girardeau ⁴, cuya estructura se sustenta en la forma del propagador libre y en las propiedades de la solución de la ecuación de movimiento.

Desarrollando perturbativamente el denominador de la Ec.(7) se obtienen las correcciones de la autoenergía a todos los órdenes ⁴. En particular,

para los órdenes más bajos se obtiene:

$$\Sigma_{ij}^{(1)}(E) = \frac{(E - \epsilon_j)(E - \epsilon_j) \delta_{ij}}{i \langle\langle A_i(0); A_j^+(0) \rangle\rangle} \langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E^{(1)} \quad (8a)$$

$$\Sigma_{ij}^{(2)}(E) = \frac{(E - \epsilon_j)(E - \epsilon_j)^2 \delta_{ij}}{i \langle\langle A_i(0); A_j^+(0) \rangle\rangle} \langle\langle A_i; A_j^+ \rangle\rangle_E^{(2)} \frac{\left[\sum_i^{(1)}(E) \right]^2}{(E - \epsilon_i)^{\frac{1}{2}} (E - \epsilon_j)^{\frac{1}{2}}} \quad (8b)$$

Mediante la elección del producto binario definido por

$$(X | Y) = \langle [X^*, Y]_+ \rangle, \quad (9)$$

si el valor medio se toma respecto al estado de Hartree Fock, para el propagador electrónico ($A_i = a_i$; $A_j^+ = a_j^+$) las correcciones a ordenes más bajos se expresan como:

a. A primer orden, utilizando el "manifold" $\{a_i\}$

$$\Sigma_{ij}^{(1)}(E) = \sum_{\alpha} \langle i \alpha | | j \alpha \rangle \quad (10a)$$

b. A segundo orden, el "manifold" debe ser extendido a $\{a_k^+ a_i^+ a_m\}$ $k < i < m$ (aproximación de Tamm-Dancoff)

$$\Sigma_{ij}^{(2)}(E) = \frac{1}{4} \sum_{k,l,m} \frac{\langle i m | | k l \rangle \langle k l | | j m \rangle}{(E - \epsilon_m - \epsilon_k - \epsilon_j)}$$

$$\frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle i \alpha | | j \alpha \rangle \langle i \beta | | j \beta \rangle}{(E - \epsilon_j)^{\frac{1}{2}} (E - \epsilon_j)^{\frac{1}{2}}} \quad (10b)$$

CONCLUSIONES

La introducción de un "ansatz" adecuado, basado en las propiedades analíticas de la transformada de Laplace del propagador causal, ha permitido desacoplar la ecuación de movimiento del propagador de una partícula. El presente procedimiento condujo naturalmente a la aproximación de Tamm-

Dancoff de segundo orden para la autoenergía. Las correcciones a órdenes superiores requieren una extensión adecuada del manifold de operadores, lo que actualmente está siendo implementado. Una de las ventajas de la técnica descrita es que se trata de un método directo para la obtención de las correcciones perturbativas a la autoenergía, evitándose de esta manera la necesidad de usar desacoplamiento renormalizados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad de Buenos Aires por el apoyo recibido.

REFERENCIAS

1. J. Linderberg y Y. Ohrn, "Propagators in Quantum Chemistry", Acad. Press, 1973.
2. a) P. Jorgensen y J. Simons, "Second Quantization Based Methods in Quantum Chemistry", Acad. Press, 1981;
b) H. Grinberg, "Teoría de Propagadores en Física Atómica y Molecular", Dpto. de Física, FCEYN, UBA, 1989.
3. O. Goscinski y B. Lukman, Chem. Phys. Lett., 7, 573 (1970).
4. M. D. Girardeau, Phys. Rev. A, 1056 (1983).