

. Aproximações clássicas

. Hartree-Fock : (HF)

A aproximação HF é uma aproximação comum em Física atômica e molecular e no cálculo de estrutura de bandas em sólidos. Sua base física consiste em escrever os estados do sistema como funções anti-simetrizadas de orbitais de estados de partícula única e achar o conjunto de estados de partícula única que minimiza a energia do estado fundamental. Fisicamente, cada estado de partícula única é solução da equação de Schrödinger para um potencial que leva em conta todos os outros elétrons na média. Ela é uma teoria auto-consistente porque os outros elétrons também ocupam estados de uma partícula calculados da mesma maneira.

Vamos ver como obter diagramaticamente a aproximação de HF. Como os elétrons ocupam nessa aproximação estados de uma partícula num potencial dado, esses estados não decaem e têm meia-vida infinita. Isso é o que é obtido em primeira ordem na auto-energia própria:

$$\Sigma^{(1)} = \text{diagrama} + \text{diagrama} = n V(\vec{0}) - \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V(\vec{k}-\vec{q}) \theta(k_F - q)$$

onde damos a expressão para o sistema uniforme calculada anteriormente.

No cálculo da auto-energia acima foi usado $G^{(0)}$ nos propagadores internos. Isso significa que, em primeira ordem, o elétron que se propaga interage com os outros elétrons como se eles não fossem modificados pela interação.

Está claro que, a fim de que os outros deitons também sejam modificados correspondentemente, basta substituir $G^{(0)}$ nos diagramas acima por G^{HF} , onde G^{HF} é a função de Green que resolve a equação de Dyson com a auto-energia assumida acima. Diagramaticamente:

$$iG^{HF} \equiv \text{diagrama} = \text{diagrama} + \text{diagrama}$$

$$\text{diagrama} = \text{diagrama} + \text{diagrama}$$

Essas são claramente equações auto-consistentes.

Para o caso em que:

$$H_0 = \sum_{\vec{r}} d\vec{r} \psi_{\vec{r}}^{\dagger} \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{r}}$$

pode-se provar que as equações acima são equivalentes às equações HF habituais (Fetter + Walecka, pp. 121-127). $\Sigma(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ nesse caso nada mais é que o potencial HF.

Para um sistema uniforme, a solução HF é simples pois:

$$\Sigma^{HF}(\vec{k}) = \Sigma^{(1)}(\vec{k}) = nV(\vec{0}) - \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} V(\vec{k} - \vec{q}) \theta(k_F - q)$$

Isso ocorre porque as funções de onda de partícula única são, nesse caso, as próprias ondas planas, ou seja o potencial HF não modifica a forma dos estados de partícula única e a substituição: $\psi \rightarrow \psi$ em diagrama é irrelevante.

• Gás de elétrons uniforme de alta-densidade

Para o gás de elétrons uniforme, vimos que ele é caracterizado por uma quantidade diretamente relacionada à densidade:

$$\frac{4}{3} \pi (r_s a_0)^3 = \frac{V}{N} = \frac{3\pi^2}{k_F^3}$$

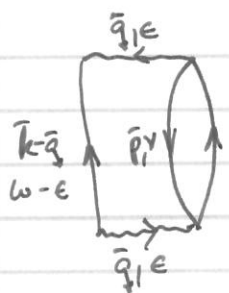
O limite de alta densidade corresponde a $r_s \ll 1$. Vimos que nesse limite a interação coulombiana é apenas uma pequena perturbação na energia cinética. Vamos tentar calcular agora as correções à energia HF, calculada anteriormente. Vamos ^{nos} concentrar na auto-energia.

Os diagramas de $\Sigma^{(1)}(\vec{k})$ nos dão a correção HF à função de Green. Queremos ir além: Para isso, vejamos ~~alguns~~ diagramas em 2.^a ordem.

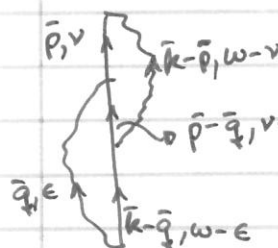
$$\Sigma^{(2)} = \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3}$$

onde não incluímos os diagramas do tipo "girino" ("tadpole"), pois eles envolvem transferência de momento nula que já foi excluída devido à neutralidade elétrica do sistema.

Dos 3 diagramas acima, o primeiro corresponde à primeira correção de $G^{(0)}$ na aproximação HF. Já vimos que, para um sistema homogêneo $\Sigma^{HF} = \Sigma^{(1)}$, portanto podemos excluir também esse diagrama. Restam-nos os outros dois diagramas.



$$\Rightarrow \Sigma^{(2a)} = 2 \int \frac{d^3 q d^3 p d\epsilon}{(2\pi)^6} \frac{(4\pi e^2)^2}{q^4} G^{(0)}(\bar{k}-\bar{q}, \omega-\epsilon) G^{(0)}(\bar{p}, \nu) \times G^{(0)}(\bar{p}+\bar{q}, \nu+\epsilon)$$



$$\Rightarrow \Sigma^{(2b)} = - \int \frac{d^3 q d^3 p d\epsilon}{(2\pi)^6} \frac{(4\pi e^2)^2}{q^2 (\bar{k}-\bar{p})^2} G^{(0)}(\bar{k}-\bar{q}, \omega-\epsilon) G^{(0)}(\bar{p}, \nu) \times G^{(0)}(\bar{p}-\bar{q}, \nu-\epsilon)$$

Podemos fazer as integrações de frequência e obter: (ver discussão mais detalhada em Mahan, pp. 389-399)

$$\Sigma^{(2a)} = 2 \int \frac{d^3 q d^3 p}{(2\pi)^6} \frac{(4\pi e^2)^2}{q^4} \times \left\{ \frac{\theta(|\bar{k}-\bar{q}|-k_F) \theta(k_F-\bar{p}) \theta(|\bar{p}+\bar{q}|-k_F)}{\omega-\epsilon_{\bar{k}-\bar{q}} + \epsilon_{\bar{p}} - \epsilon_{\bar{p}+\bar{q}} + i\delta} + \frac{\theta(k_F-|\bar{k}-\bar{q}|) \theta(\bar{p}-k_F) \theta(k_F-|\bar{p}+\bar{q}|)}{\omega-\epsilon_{\bar{k}-\bar{q}} + \epsilon_{\bar{p}} - \epsilon_{\bar{p}+\bar{q}} - i\delta} \right\}$$

$$\Sigma^{(2b)} = \int \frac{d^3 q d^3 p}{(2\pi)^6} \frac{(4\pi e^2)^2}{q^2 (\bar{k}-\bar{p})^2} \times \left\{ \frac{\theta(k_F-|\bar{k}-\bar{q}|) \theta(k_F-\bar{p}) \theta(|\bar{p}-\bar{q}|-k_F)}{\omega-\epsilon_{\bar{k}-\bar{q}} - \epsilon_{\bar{p}} + \epsilon_{\bar{p}-\bar{q}} + i\delta} + \frac{\theta(|\bar{k}-\bar{q}|-k_F) \theta(\bar{p}-k_F) \theta(k_F-|\bar{p}-\bar{q}|)}{\omega-\epsilon_{\bar{k}-\bar{q}} - \epsilon_{\bar{p}} + \epsilon_{\bar{p}-\bar{q}} - i\delta} \right\}$$

Se observarmos agora as expressões acima vemos que, quando $q \rightarrow 0$, o termo entre chaves $\{ \}$ tende a uma constante e

$$\Sigma^{(2a)} \sim \int \frac{d^3 q}{q^4} \sim \int \frac{dq}{q^2} \sim +\infty; \quad \Sigma^{(2b)} \sim \int \frac{d^3 q}{q^2} < +\infty$$

Vemos portanto que a contribuição $\Sigma^{(2a)}$ é singular enquanto que $\Sigma^{(2b)}$ é regular. A origem da divergência de $\Sigma^{(2a)}$ está na presença de duas linhas de interação "singulares" quando o momento transferido é pequeno:

$$\left. \begin{array}{c} \text{---} q, \epsilon \\ \text{---} q, \epsilon \end{array} \right\} \Rightarrow \sim \int \frac{1}{q^4} d^3 q$$

enquanto que, para $\Sigma^{(2b)}$:

$$\left. \begin{array}{c} \text{---} q, \epsilon \\ \text{---} k-p \end{array} \right\} \Rightarrow \sim \int \frac{d^3 q}{q^2}$$

A singularidade de $\Sigma^{(2a)}$ provém da natureza de longo alcance do potencial coulombiano:

$$V(\vec{q}) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2}$$

Está claro que a mesma estrutura se repetirá em ordens superiores:

$$\Sigma^{(3)} = \left[\text{diagrama} \right] \sim \int \frac{d^3 q}{q^6} \rightarrow +\infty ; \quad \left[\text{diagrama} \right] \sim \int \frac{d^3 q}{q^2} < +\infty$$

$$\left[\text{diagrama} \right] \sim \int \frac{d^3 q}{q^4} \rightarrow +\infty ; \quad \text{etc.}$$

Vemos portanto que os termos mais singulares correspondem aos diagramas de "bolhas" que envolvem o maior número possível de transferências de momento pequenas. Esses diagramas correspondem à inserção de polarização própria dada pela "bolha" simples:

$$\Pi^0(q) = \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$$

$$\Rightarrow \tilde{\Pi}(q) = \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \dots$$

Além disso podemos calcular a dependência geral de um diagrama com r_s , rescalando momentos por k_F e frequências por $\epsilon_F = \frac{k_F^2}{2m}$

Para os diagramas de segunda ordem temos:

$$\left. \begin{aligned} (G^0)^3 &\sim k_F^{-6} \\ (U(q))^2 &\sim k_F^{-4} \\ \int d^4q d^4p &\sim k_F^{10} \end{aligned} \right\} O(k_F^0) \sim O(r_s^0)$$

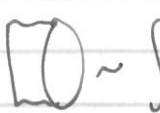
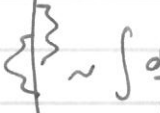
e analogamente, em terceira ordem:

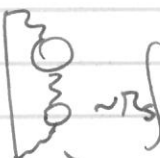
$$\left. \begin{aligned} (G^0)^5 &\sim k_F^{-10} \\ (U(q))^3 &\sim k_F^{-6} \\ \left(\int d^4q\right)^3 &\sim k_F^{15} \end{aligned} \right\} O(k_F^{-1}) \sim O(r_s)$$

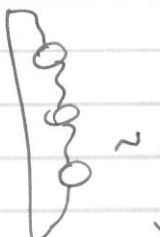
Em ordem $n \rightarrow \sum^{(n)} = O(r_s^{n-2})$ pois acrescentamos em cada ordem $(G^0)^2 U(q), \int d^4q \sim k_F^{-4} \times k_F^{-2} \times k_F^5 \sim O(k_F^{-1}) \sim O(r_s)$

Portanto, podemos classificar os vários termos como:

1ª ordem:  = 0 + $\beta = \text{finito}$

2ª ordem:  $\sim \int \frac{d^3 q}{q^4} = \infty$ +  $\sim \int \frac{d^3 q}{q^6} = \text{finito}$

3ª ordem:  $\sim r_s \int \frac{d^3 q}{q^6} = \infty$ +  $\sim r_s \int \frac{d^3 q}{q^4} = \infty + \dots$

4ª ordem:  $\sim r_s^2 \int \frac{d^3 q}{q^8} = \infty$ +  $\sim r_s^2 \int \frac{d^3 q}{q^6} = \infty + \dots$

Da construção acima, vemos que para uma dada ordem de divergência de Σ , os diagramas de "bolhas" nos dão a maior contribuição quando $r_s \ll 1$ (ver a série em r_s ao longo das linhas pontilhadas....). Portanto, no limite em que $r_s \ll 1$ (limite de altas densidades:

$$\begin{aligned} \Sigma^{\text{AD}} &= \text{diagramas cancelados} + \Sigma^{\text{RPA}} \text{ diagramas} + \dots \\ &= \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \dots \\ &= \text{diagrama 4} + \text{diagrama 5} \end{aligned}$$

onde:

$$\overline{\sim} = \sim + \sim \bigcirc + \sim \bigcirc \sim + \dots$$

$$= \frac{U(q)}{1 - U(q)\Pi^0(q)} = \frac{1}{U(q) - \Pi^0(q)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 - 4\pi e^2 \Pi^0(q)}$$

$$\begin{aligned} \Pi^0(q) &= \text{diagram} = -2i \int \frac{d^3k d\omega}{(2\pi)^4} G^{(0)}(\vec{k}, \omega) G^{(0)}(\vec{k} + \vec{q}, \omega + \nu) \\ &= 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[\frac{\Theta(k_F - k) \Theta(|\vec{k} + \vec{q}| - k_F)}{\nu + \epsilon_k - \epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} + i\delta} - \frac{\Theta(k - k_F) \Theta(k_F - |\vec{k} + \vec{q}|)}{\nu + \epsilon_k - \epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} - i\delta} \right] \end{aligned}$$

O superíndice RPA se refere a "Random phase approximation" que é como essa aproximação veio a ficar conhecida.

No limite $\nu=0$ e $q \ll k_F$:

$$\epsilon_k - \epsilon_{\vec{k} + \vec{q}} \sim - \frac{\hbar^2 \vec{k}_F \cdot \vec{q}}{m}$$

$$\begin{aligned} \Theta(k - k_F) \Theta(k_F - |\vec{k} + \vec{q}|) &\sim \delta(k - k_F) (-q) \cos \theta \quad \left(\frac{\pi}{2} < \theta < \pi\right) \\ \Theta(k_F - k) \Theta(|\vec{k} + \vec{q}| - k_F) &\sim \delta(k - k_F) q \cos \theta \quad \left(0 < \theta < \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned}$$

onde θ = ângulo entre $\vec{k}$ e $\vec{q}$.

$$\begin{aligned} \Pi^0(q) &\equiv 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \times \frac{\delta(k - k_F) q \cos \theta}{- \frac{\hbar^2 k_F q \cos \theta}{m}} \quad (\cos \theta = x) \\ &= \frac{-2\hbar^2 m}{8\pi^3} k_F \int_{-1}^{+1} dx \times 2\pi = -\frac{m k_F}{\pi^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow U^R(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{TF}^2} \quad ; \quad q_{TF}^2 = \frac{4\pi e^2 m k_F}{\pi^2} = \left(\frac{4}{\pi}\right) \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s k_F^2$$

$\Rightarrow \frac{1}{q_{TF}}$ Comprimento de Debye ou Thomas-Fermi

Se tomarmos a transformada de Fourier de $U^R(q)$:

$$U^R(r) = \frac{e^2 e^{-q_{TF} r}}{r}$$

O potencial coulombiano é blindado estaticamente pela presença de outros elétrons. O seu alcance passa a ser finito e dado por

$$\frac{1}{q_{TF}} \equiv r_0 \sim \frac{1}{\sqrt{r_s} k_F}$$

O efeito de $U^R(q)$ pode ser incluído agora na auto-energia e, após longos cálculos, obtêm-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_k = \frac{k_F^2}{2m} - 0,166 r_s (\ln r_s + 0.203) \frac{k_F}{2m} k \\ \frac{1}{\epsilon_k} = 0.252 \sqrt{r_s} \frac{(k - k_F)^2}{2m} \\ \frac{m^*}{m} = \frac{1}{1 - 0.083 r_s (\ln r_s + 0.203)} \end{array} \right.$$