

Alguns modelos simples

(06/03/98)

A solução direta do Hamiltoniano de um sólido é impossível por se tratar de sistemas de grande complexidade. Usualmente, portanto, utiliza-se um misto de intuição física e análise de dados experimentais até que se possa escrever um modelo simplificado que capte a essência do comportamento do sistema de interesse sem, no entanto, incluir todos os detalhes que possam fazer a descrição mais realista mas que não envolvam aspectos essenciais da física. É desnecessário dizer que uma boa dose de arte está envolvida nesse tipo de empreitada. Vamos portanto ver alguns modelos tradicionais tratados pelas técnicas da teoria de muitos corpos. Muitos desses modelos formam a base de todo o estudo de uma determinada área de investigação. O objetivo aqui é dar uma introdução rápida a esses modelos.

I. GÁS UNIFORME DE ELÉTRONS ("JELLIUM MODEL")

Suponha que tenhamos um sistema de elétrons que interagem entre si através da repulsão coulombiana e que se movem sobre uma matriz uniforme carregada positivamente de forma a manter a neutralidade global do sistema. Essa é obviamente uma simplificação cujo objetivo é lançar luz sobre o comportamento do gás de elétrons de um metal, onde a matriz uniforme, na verdade, é substituída pelos íons positivamente carregados da rede. Devido à natureza de longo alcance da interação coulombiana é preciso tomar cuidado ao tomarmos o limite termodinâmico (essa dificuldade é encontrada, por exemplo, no cálculo da constante de Madelung em cristais iônicos, onde a construção de Ewald é usualmente empregada; cf., p. ex., *Solid State Physics*, Ashcroft & Mermin, pgs. 402-408). Para contornar esse problema, empregaremos o truque de supor uma interação do tipo Yukawa

$$V(\vec{r}) = e^2 \frac{e^{-\mu r}}{r},$$

onde a constante de comprimento $\frac{1}{\mu}$ define um alcance finito para a interação. Ao tomarmos o limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ ou $L \rightarrow \infty$, onde $V = L^3$), manteremos sempre μ finito de forma a evitar as divergências características da interação coulombiana e só ao final faremos $\mu \rightarrow 0$. O Hamiltoniano em forma primeiro-quantizada é

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-\mu |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N^2}{V^2} \right) \int d^3x \int d^3x' \frac{e^{-\mu |\vec{x} - \vec{x}'|}}{|\vec{x} - \vec{x}'|} - e^2 \left(\frac{N}{V} \right) \sum_{i=1}^N \int d^3x \frac{e^{-\mu |\vec{x} - \vec{r}_i|}}{|\vec{x} - \vec{r}_i|}.$$

O primeiro termo acima representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a interação coulombiana entre eles, o terceiro é a auto-interação coulombiana da matriz positiva uniforme (cuja densidade de carga é $e \frac{N}{V}$ para neutralizar a carga dos elétrons, sendo N o número de elétrons e V o volume total) e o último termo representa a interação entre a matriz positiva e os elétrons. Fazendo $\vec{r} = \vec{x} - \vec{x}'$ e trocando variáveis para \vec{r} e \vec{x} no terceiro termo temos

$$\frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N^2}{V^2} \right) \int d^3x \int d^3x' \frac{e^{-\mu |\vec{x} - \vec{x}'|}}{|\vec{x} - \vec{x}'|} = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N^2}{V^2} \right) \int d^3x \int d^3r \frac{e^{-\mu r}}{r} = \frac{1}{2} e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}.$$

O último termo pode também ser manipulado fazendo a troca de variáveis para $\vec{r} = \vec{x} - \vec{r}_i$

$$-e^2 \left(\frac{N}{V} \right) \sum_{i=1}^N \int d^3x \frac{e^{-\mu |\vec{x} - \vec{r}_i|}}{|\vec{x} - \vec{r}_i|} = -e^2 \left(\frac{N}{V} \right) \sum_{i=1}^N \int d^3r \frac{e^{-\mu r}}{r} = -e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}.$$

Os dois últimos termos nos dão apenas uma constante igual a

$$-\frac{1}{2} e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}.$$

Resta-nos analisar agora os dois primeiros termos que são puramente eletrônicos. Vamos agora escrevê-los na forma segundo-quantizada. Para isso usaremos a base de auto-estados do momento linear. Ela é apropriada devido à invariância translacional do sistema

$$\text{Base} \rightarrow \{|\vec{k}, \sigma\rangle\} \text{ onde } \langle \vec{r}|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

onde σ denota a projeção do spin ao longo de um eixo de quantização apropriado. Nesse caso

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1\sigma_1 | \frac{p^2}{2m} | \vec{k}_2\sigma_2 \rangle &= \frac{1}{2mV} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \int d^3x e^{-i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} (-\nabla^2) e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{k_2^2}{2mV} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \int d^3x e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{k_2^2}{2m} \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \end{aligned}$$

(Estamos tomando $\hbar = 1$) Portanto

$$T = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{k^2}{2m} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma}$$

Para calcularmos o termo de interação coulombiana precisamos do elemento de matriz (faremos $\vec{x} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$; $\vec{q} \equiv \vec{k}_2 - \vec{k}_4$)

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1\sigma_1 \vec{k}_2\sigma_2 | e^2 \frac{e^{-\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \vec{k}_3\sigma_3 \vec{k}_4\sigma_4 \rangle &= \frac{e^2}{V^2} \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \int d^3r_1 \int d^3r_2 e^{-i[(\vec{k}_1 - \vec{k}_3)\cdot\vec{r}_1 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_4)\cdot\vec{r}_2]} \left(\frac{e^{-\mu|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \\ &= \frac{e^2}{V^2} \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \int d^3r_1 \int d^3x e^{-i[(\vec{k}_1 - \vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_4)\cdot\vec{r}_1 - (\vec{k}_2 - \vec{k}_4)\cdot\vec{x}]} \frac{e^{-\mu x}}{x} \\ &= \frac{e^2}{V} \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_3 + \vec{k}_4} \int_0^\infty 2\pi x^2 dx \int_{-1}^{+1} dy e^{iqxy} \frac{e^{-\mu x}}{x} \\ &= \frac{e^2}{V} \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_3 + \vec{k}_4} \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dx \sin(qx) e^{-\mu x} \\ &= \frac{1}{V} \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \delta_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \vec{k}_3 + \vec{k}_4} \frac{4\pi e^2}{q^2 + \mu^2}. \end{aligned}$$

Portanto

$$\hat{V} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}; \sigma_1, \sigma_2} \frac{4\pi e^2}{q^2 + \mu^2} a_{\vec{k}_1 - \vec{q}, \sigma_1}^\dagger a_{\vec{k}_2 + \vec{q}, \sigma_2}^\dagger a_{\vec{k}_2, \sigma_2} a_{\vec{k}_1, \sigma_1}$$

Se agora olharmos para o termo de $\vec{q} = 0$ acima veremos que ele é

$$\begin{aligned} \frac{1}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2; \sigma_1, \sigma_2} a_{\vec{k}_1, \sigma_1}^\dagger a_{\vec{k}_2, \sigma_2}^\dagger a_{\vec{k}_2, \sigma_2} a_{\vec{k}_1, \sigma_1} &= \frac{1}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2; \sigma_1, \sigma_2} -a_{\vec{k}_2, \sigma_2}^\dagger a_{\vec{k}_1, \sigma_1}^\dagger a_{\vec{k}_2, \sigma_2} a_{\vec{k}_1, \sigma_1} \\ &= \frac{1}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2; \sigma_1, \sigma_2} -a_{\vec{k}_2, \sigma_2}^\dagger \left(-a_{\vec{k}_2, \sigma_2} a_{\vec{k}_1, \sigma_1}^\dagger + \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \right) a_{\vec{k}_1, \sigma_1} \\ &= \frac{1}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2; \sigma_1, \sigma_2} \left(n_{\vec{k}_2, \sigma_2} n_{\vec{k}_1, \sigma_1} - \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} n_{\vec{k}_1, \sigma_1} \right) \\ &= \frac{1}{2V} \frac{4\pi e^2}{\mu^2} (N^2 - N). \end{aligned}$$

O primeiro termo em N^2/V cancela exatamente o termo constante devido à interação com a matrix uniforme obtido anteriormente. O segundo termo se anula no limite termodinâmico pois ele é proporcional a N/V e se refere à energia de interação total, que deve depender extensivamente de N ou V . Portanto, podemos agora tomar o limite $\mu \rightarrow \infty$ e o Hamiltoniano final fica

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{k^2}{2m} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q} \neq 0; \sigma_1, \sigma_2} \frac{4\pi e^2}{q^2} a_{\vec{k}_1 - \vec{q}, \sigma_1}^\dagger a_{\vec{k}_2 + \vec{q}, \sigma_2}^\dagger a_{\vec{k}_2, \sigma_2} a_{\vec{k}_1, \sigma_1}$$

$r_s a_0 =$ escala de comprimentos característica

Definindo: $\vec{k} = \frac{\vec{k}'}{r_s a_0}$ $\vec{q} = \frac{\vec{q}'}{r_s a_0}$; $r_s^3 a_0^3 = \frac{3}{4\pi N}$; $a_0 = \frac{h^2}{m e}$

$$H = \left\{ \frac{1}{2m r_s^2 a_0^2} \sum_{\vec{k}'\sigma} (\vec{k}')^2 a_{\vec{k}'\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma} + \frac{r_s^2 a_0^3}{V} \frac{e^2}{2a_0} \sum_{\substack{\vec{k}'_1, \vec{k}'_2 \\ \vec{q}' \\ \sigma_1, \sigma_2}} \frac{4\pi}{q'^2} a_{\vec{k}'_1 \sigma_1}^+ a_{\vec{k}'_2 \sigma_2}^+ \right.$$

$$\left. a_{\vec{k}'_2 \sigma_2} a_{\vec{k}'_1 \sigma_1} \right\}$$

$$= \frac{e^2}{2a_0 r_s^2} \left\{ \sum_{\vec{k}'\sigma} \frac{k'^2}{2} a_{\vec{k}'\sigma}^+ a_{\vec{k}'\sigma} + \frac{3r_s}{2N} \sum_{\substack{\vec{k}'_1, \vec{k}'_2 \\ \vec{q}' \\ \sigma_1, \sigma_2}} \frac{1}{q'^2} a_{\vec{k}'_1 \sigma_1}^+ a_{\vec{k}'_2 \sigma_2}^+ \right. \\ \left. \times a_{\vec{k}'_2 \sigma_2} a_{\vec{k}'_1 \sigma_1} \right\}$$

Portanto, em termos de quantidades adimensionais fica claro que a interação efetiva é proporcional a r_s e é tão menos importante quanto mais denso for o gás de elétrons.

Vejamos semi-quantitativamente algumas características gerais desse modelo. O parâmetro mais importante na análise da física desse sistema-modelo é a densidade de elétrons N/V . Se imaginarmos que o volume específico (o volume por elétron) é distribuído em uma esfera fictícia de raio $r_s a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr podemos relacionar a densidade ao parâmetro adimensional r_s

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_0^3 = \frac{V}{N} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Como os outros parâmetros são constantes universais, queremos saber qual é o comportamento do sistema como função do parâmetro r_s . Suponhamos primeiramente o caso não-interagente. Nesse caso, sabemos que o estado fundamental do sistema corresponde ao preenchimento de todos os níveis de energia até um momento limite k_F (momento de Fermi), que define uma esfera no espaço recíproco de raio k_F . A relação entre k_F e a densidade é

$$n = \frac{N}{V} = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \theta(k_F - k) = \frac{k_F^3}{3\pi^2}.$$

A energia do estado fundamental não-interagente é

$$E = 2V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \theta(k_F - k) \frac{k^2}{2m} = \frac{V}{2\pi^2 m} \frac{k_F^5}{5} = \frac{3}{5} N \frac{k_F^2}{2m} \equiv \frac{3}{5} N E_F.$$

onde E_F é a energia de Fermi. Em termos de r_s

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{\text{Ryd}}{r_s^2} = \frac{2.2099}{r_s^2} \text{Ryd}$$

onde $\text{Ryd} = 13.6 \text{ eV}$. Vamos estimar o tipo de dependência advinda do termo de interação através de teoria de perturbação de primeira ordem, *supondo que a interação não modifique essencialmente o estado fundamental do sistema* (veremos mais adiante que essa suposição nem sempre será válida).

(CONTINUA)

$$\frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{N}{V} = \frac{3}{4\pi (r_s a_0)^3} \Rightarrow k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s a_0}$$

Portanto queremos calcular:

$$\langle \hat{V} \rangle_0 = \frac{1}{2V} (4\pi e^2) \sum_{\substack{k_1, k_2, \vec{j} \neq 0 \\ \sigma_1, \sigma_2}} \frac{1}{q^2} \langle a_{k_1, \vec{j}, \sigma_1}^+ a_{k_2 + \vec{j}, \sigma_2}^+ a_{k_2, \sigma_2} a_{k_1, \sigma_1} \rangle_0$$

onde $\langle \rangle_0$ significa o valor esperado no estado fundamental de:

$$H_0 = \sum_{k, \sigma} \frac{k^2}{2m} a_{k, \sigma}^+ a_{k, \sigma}$$

que, brevemente, é a esfera de Fermi de raio k_F .

Um cálculo simples nos dá (ver. exercício)

$$\frac{\langle \hat{V} \rangle_0}{N} = - \frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} R_y = - \frac{0.9163}{r_s} R_y$$

Até 1ª ordem em \hat{V} :

$$\rightarrow \frac{E^{(1)}}{N} = \left(\frac{2.2099}{r_s^2} - \frac{0.9163}{r_s} \right) R_y$$

Esse cálculo sugere duas coisas

(i) Para valores pequenos de r_s (limite de altas densidades) a interação é uma pequena perturbação na energia cinética e o sistema é essencialmente um "líquido", ou seja, um metal.

Note que a forma específica do potencial Coulombiano determina esse resultado pois:

$$\langle \hat{T} \rangle_0 \sim k_F^2 \sim \frac{1}{r_s^2}$$

$$\langle \hat{V} \rangle_0 \sim \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \sim k_F \sim \frac{1}{r_s}$$

(ii) Para valores grandes de r_s (limite do gás de elétrons diluído) a importância relativa da interação tende a aumentar. Se isso é verdade, o cálculo perturbativo acima perde a validade e é melhor tratar a energia cinética \hat{T} como uma perturbação de \hat{V} .

O termo potencial é minimizado por uma configuração estática dos elétrons nos sítios de uma rede ordenada (provavelmente bcc). Os elétrons formam um "sólido" ordenado chamado "cristal de Wigner". Wigner foi o primeiro a calcular a estabilidade dessa fase cristalina e mostrar que a energia cinética não desestabiliza o cristal de elétrons para valores suficientemente altos de r_s . Os melhores valores atuais de r_{sc} são em torno de 100. Em r_{sc} o sistema sofre uma transição de fase líquido-sólido. (Ver Mahan: Sec. 5.2)

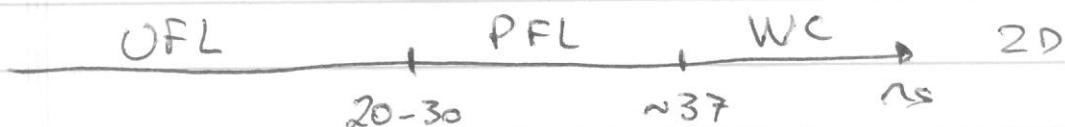
(iii) Veremos mais adiante que

$$\frac{E}{N} \sim \frac{2.2039}{r_s^2} - \frac{0.9163}{r_s} - 0.094 + 0.0622 \ln(r_s) + \dots$$

o que mostra que o limite de altas densidades define ~~o~~ realmente uma série ~~de~~ em r_s para o gás de elétrons.

Densidades eletrônicas típicas em metais são $2 \lesssim r_s \lesssim 6$ onde nem a expansão acima ~~o~~ nem o limite do cristal de Wigner são descrições adequadas.

Diagramas de fases em 3D e 2D:



UFL: Líquido de Fermi não polarizado

PFL: " " " polarizado

WC: Cristal de Wigner