

WALTER F. WRZSZINSKI

CÁLCULO DE LARGURAS  
DE QUASE-ELÉTRONS EM CRISTAIS, USANDO  
UM TRATAMENTO NOVO PARA AS CORRELAÇÕES  
COULOMBIANA E ESTATÍSTICA

SBI-IFUSP



305M810T3145



## Breve Histórico do Problema de Larguras de Estados de Quase-Partícula

A idéia de quase-partícula foi introduzida por Landau em sua teoria fenomenológica do líquido de Fermi (Sov. Phys. JETP, 3, 920(1957)). Landau assume que as vidas médias dos estados sejam suficientemente longas para permitir que o estado global do sistema seja descrito por um conjunto de quase-partículas independentes. É uma teoria para temperaturas muito baixas, portanto, em que se pode desprezar as trocas de energia entre as quase-partículas. Por hipótese, na sua teoria, as vidas médias para estados próximos à superfície de Fermi são muito longas, o que se entende fisicamente pelas restrições do princípio de Pauli.

Uma teoria não fenomenológica, baseada nos propagadores de uma, duas partículas, que contém toda a física do sistema, foi feita por Galitskii e Migdal (JETP 7, 96 (1958)) e fornece uma descrição precisa do significado e comportamento das quase-partículas (conforme introdução). Usando técnicas diagramáticas e na aproximação RPA, a energia do estado normal do gás de elétrons de alta densidade foi primeiramente calculada por Gell-Mann e Brueckner (Phys. Rev. 106, 364(1957)), que obtiveram uma expansão em série em  $r_s$ , espaçamento intereletrônico em unidades do raio de Bohr  $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$  e que é

$$E_0(\text{ryd}) = 2.21/r_s^2 - 0.916/r_s + 0.062 \ln r_s + 0.046 + \dots$$

para  $r_s \lesssim 1$ . Para isto, obtiveram a constante dielétrica RPA somando todos os diagramas de polarização irreduzíveis que formam uma série geométrica, método equivalente às equações a derivadas funcionais. Para o gás de elétrons de baixa densidade, a interação Coulombiana exerce influência preponderante no comportamento dos elétrons: sua energia cinética, de acordo com Wigner, insuficiente para contrabalançar o efeito da energia potencial, não poderia impedir a "cristalização" do gás, isto é, a formação de uma rede estável num meio de carga positiva uniforme.

Mencionamos estas contribuições para ilustrar a importância de um tratamento como o de LGF em que nenhuma aproximação característica de alta ou baixa densidade é feita. Diversos trabalhos posteriores, mais corretos, levaram em conta as correlações Coulombiana e estatística (ref. 4) Entre êles, o de LG<sup>m</sup> além de mais completo, é o único que apresenta um operador largura, o que é internamente mais satisfatório por que permite a verificação de uma das hipóteses feitas (amortecimento desprezível dos estados de quase-elétron) Nenhum cálculo de larguras correspondentes à correlação elétron-elétron em qualquer modelo foi feito até o presente. Um tal cálculo, utilizando determinadas expressões para a vida média, tem o mesmo objetivo que teria uma relação de consistência não verificável experimentalmente (no caso, devido ao amortecimento por correlações elétron-fônon e elétron-impureza que mascara o devido a correlações elétron-elétron) mas que verifica de certa forma a plausibilidade das hipóteses feitas para obter a expressão dada.

Este trabalho está dividido em 5 partes:

I - Introdução

II - Tratamento de L.G.Ferreira para as correlações.

III - Modelo utilizado para o cálculo.

IV - Valores da vida média (largura) dos quase-eléctrons.

V - Conclusões sôbre os resultados obtidos.

Na introdução, desenvolvemos a parte da teoria de muitos corpos essencial à compreensão dos aspectos das larguras dos quase-eléctrons que queremos considerar.

Na segunda parte, apresentamos os aspectos essenciais da teoria de LGF.

Na terceira, apresentamos um esquema dos cálculos auxiliares do modelo LCAO utilizado e nas demais os melhores resultados obtidos e uma discussão sôbre êstes.

## I- Introdução

---

A função de Green de uma partícula ou propagador de Feynman é

$$G_c(x, t) = i \langle \psi_0 | T \{ \psi(x, t) \psi^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle \quad (1)$$

onde  $|\psi_0\rangle$  é o vácuo do sistema considerado,  $T$  é o operador cronológico de Wick e  $\psi$  são operadores de campo. No caso geral ter-se-ia uma média de ensemble, mas aqui só o caso  $T=0$  será considerado.

A transformação de Fourier espacial de (1) é

$$G_c(p, t) = i \langle \psi_0 | T \{ c_p(t) c_p^\dagger(0) \} | \psi_0 \rangle \quad (2)$$

onde  $c_p(t) = e^{iHt} c_p(0) e^{-iHt}$  (3)

Pondo-se agora (3) em (2) obtém-se

$$G_c(p, t) = \begin{cases} i \langle \psi_0 | c_p e^{-iHt} c_p^\dagger | \psi_0 \rangle e^{iE_0 t}, & t > 0 \\ -i \langle \psi_0 | c_p^\dagger e^{iHt} c_p | \psi_0 \rangle e^{-iE_0 t}, & t < 0 \end{cases} \quad (4)$$

A transformada de Fourier temporal  $G_c(p, E)$  de  $G_c(p, t)$  será definida por:

$$G_c(p, E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt G_c(p, t) e^{iEt}$$

Vamos mostrar que o comportamento de  $G_c(p, E)$  próximo ao eixo  $E$  real fornece a energia e a largura das quase-partículas.

Considere-se uma esfera de Fermi cheia de momento  $p_F$  que é o vácuo de um sistema de fermions não interagentes. Então

$$C_{|p|} |\psi_0\rangle = 0, \quad |p| > p_F$$

$$C_{|p|}^\dagger |\psi_0\rangle = 0, \quad |p| < p_F$$

A função de Green  $G_c^{(0)}(p,t)$  é então, de (4)

$$G_c^{(0)}(p,t) = \begin{cases} i(1-n_p) e^{-iE_p t}, & t > 0 \quad (6) \\ -i n_p e^{iE_p t}, & t < 0 \quad (7) \end{cases}$$

onde  $n_p = \begin{cases} 1, & |p| < p_F \\ 0, & |p| > p_F \end{cases}$ . A transformada de Fourier de  $G_c^{(0)}(p,t)$  é:

$$G_c^{(0)}(p,E) = \frac{1}{E - E_p + i\delta_p} \quad (8)$$

onde  $\delta_p = \begin{cases} \delta, & |p| > p_F \\ -\delta, & |p| < p_F \end{cases}$ . Observe-se que, como (6) está associado aos  $|p| > p_F$ ,  $G_c^{(0)}(p,t)$  descreve a propagação de partículas para  $t > 0$ , e, como (7) está associado aos  $|p| < p_F$ ,  $G_c^{(0)}(p,t)$  descreve a propagação de buracos para  $t < 0$ , em perfeita analogia com elétrons e pósitrons na Eletrodinâmica Quântica<sup>1</sup>.

Introduzindo as funções espectrais (densidades de norma)

$$A(p,\omega) = \sum_n | \langle C_{|p|}^\dagger \rangle_{n0} |^2 \delta(\omega - \omega_{n0})$$

$$B(p,\omega) = \sum_n | \langle C_p \rangle_{n0} |^2 \delta(\omega - \omega_{n0})$$

e introduzindo um sistema completo de estados intermediários na definição de  $G_c(p,t)$ , e sendo  $\mu$  o potencial químico do sistema, obtém-se para um sistema de muitas partículas

$$G_c(p,t) = i \int_0^\infty d\omega A(p,\omega) e^{-i(\omega + \mu)t}, \quad t > 0 \quad (9)$$

$$G_c(p,t) = -i \int_0^\infty d\omega B(p,\omega) e^{i(\omega - \mu)t}, \quad t < 0 \quad (10)$$

que é a representação de Lehmann para os  $G_c(p, t)$ . Para um sistema de fermions interagentes vê-se que a propagação das quase-partículas é determinada por  $A(p, \omega)$ , que, por sua vez, é determinada por elementos de matriz  $(c_p^\dagger)_{no}$ :  $(c_p^\dagger | \psi_0 \rangle$  não é um autoestado do sistema de  $N - 1$  partículas, mas consiste numa superposição de autocostos de diversas energias - como consequência o estado tem uma vida média finita e a propagação é amortecida.

Pode-se dizer que o conceito de quase-partícula é útil se  $G_c(p, t)$  se comporta como uma função do tipo

$$= Z_p e^{-i\tilde{E}_p t} e^{-\Gamma_p t} \quad (11)$$

para algum intervalo de tempo; de (9),  $A(p, \omega)$  deve ter um pico bastante agudo nas proximidades de  $\omega = \tilde{E}_p - \mu$ . Suponhamos que o pico tenha a forma de uma Lorentziana

$$A(p, \omega) = \frac{Z_p / 2\pi}{\omega - (\tilde{E}_p - \mu) + i\Gamma_p} + c.c.$$

Pode-se então avaliar (9) por uma integração de contorno e obter o fato de que, para  $z_c \lesssim t \lesssim \Gamma_p^{-1}$  onde  $z_c$  é da ordem de  $(\tilde{E}_p - \mu)^{-1}$  o conceito de quase-partícula é justificado<sup>2,3</sup>. Obtemos ainda de (11) e (5) que

$$G_c(p, E) = \frac{Z_p}{E - \tilde{E}_p + i\Gamma_p} + \text{térmos de correção analíticos em } (\tilde{E}_p - i\Gamma_p), \text{ para } |p| > p_F,$$

logo os polos da continuação analítica de  $G_c(p, E)$  na região inferior ao eixo real e à direita do eixo imaginário dão a energia e a largura das quase-partículas. Para os quase buracos, o argumento é o mesmo, "mutatis mutandis", e os polos da continuação analítica de  $G_c(p, E)$  na parte superior do eixo real e à esquerda do eixo imaginário

cixo imaginário dão a energia e a largura das quase-buracos. O resultado a que se queria chegar depois de toda essa explicação era o seguinte: a largura  $\Gamma_p$  muda de sinal ao passar pela superfície de Fermi; é portanto uma função monótona crescente do vetor de onda (momento) e a ordem de grandeza deve ser tal que  $\Gamma_p \ll E_p$  para que as quase-partículas sejam bem definidas.

São esses dois fatos que tentaremos provar para o tratamento de correlação de LGF: como veremos, as duas últimas propriedades são verificadas, mas a superfície de Fermi não fica determinada, devido à não auto-consistência do modelo.



## II - Correlações no método de LGF.

Utilizando as hipóteses de validade do método WKB para elétrons em cristais - pelo menos na ausência de efeito túnel - isto é, substituição de toda pequena região cristalina por um gás de elétrons livres com a mesma densidade que a da pequena região considerada, e a hipótese física adicional da dependência com a energia cinética da nuvem positiva em torno do quase-elétron ("buraco de Fermi" na descrição de Slater), LGF<sup>4</sup> obteve recentemente um operador de massa local substituindo o operador de massa pelo seu autovalor no problema do gás de elétrons livres para um estado de onda plana com a mesma energia cinética que um estado de Bloch na pequena região cristalina, e resolvendo as equações do grupo de Dyson<sup>5</sup> com estas hipóteses e usando para o potencial  $\tilde{\Phi}$  a constante dielétrica RPA dada, por exemplo, em <sup>8</sup>.

Para a função de Green causal a equação de Dyson é, no caso

$$G_c = G_c^{(0)} - G_c^{(0)} M G_c + G_c^{(0)} \tilde{\Phi} G_c \quad (1)$$

onde  $G_c^{(0)}$  é a função de Green no caso de elétrons se movendo numa caixa<sup>5</sup>,  $M$  é o operador de massa que no caso geral é  $M = -G_c \Gamma D_c$ , onde  $\Gamma$  é o vértice completo, e na primeira aproximação do presente esquema iterativo é  $M^{(0)} = -G_c^{(0)} D_c^{(0)}$  onde  $D_c^{(0)}$  é a interação coulombiana blindada

$$[D_c^{(0)}]^{-1} = [D_c^{(0,0)}]^{-1} + 2i G_c^{(0)} G_c^{(0)}$$

$$D_c^{(0,0)}(x,y) = \frac{2}{|x-y|} \delta(x_0 - y_0)$$

em primeira aproximação. De (1), no espaço dos momentos, e, usando (8) da seção anterior, vem (sup. aqui  $\tilde{\Phi} = 0$ ).



$$G_c(P, E) = \frac{1}{E - E_p - M(P, E) + i\delta_p}$$

onde se vê que  $M(P, E)$  descreve de forma compacta a modificação da propagação trazida pela interação - a parte real dá a correlação coulombiana e de exchange e a imaginária dá o amortecimento. Seguindo o procedimento exposto, LGF obteve as expressões, de que interpolamos os valores da parte imaginária do operador de massa, para  $T > 0$ , onde  $T$  é a energia cinética:

a.) Para  $K = 0$  ( $K = \sqrt{|T|}$ )

$$\text{Im } M(0, k_f) = \frac{-k_f t^2}{2k_f} \left( -\log(1 + k_f^2/k_d^2) + \frac{k_f^2/k_d^2}{1 + k_f^2/k_d^2} \right) \leq 0$$

b.)  $K \lesssim k_f$

$$\text{Im } M(K, k_f) = \frac{k_f t^2}{2k_f} \left[ -\frac{k_f}{2k_d^3} \arctg \frac{2k_f}{k_d} - \frac{k_f^2/k_d^2}{4k_f^2 + k_d^2} \right] \times (K - k_f)^2 \leq 0$$

c.)  $K \gtrsim k_f$ , torna-se o negativo do anterior

d.) Para  $K = 3k_f$ , um bom valor interpolado é

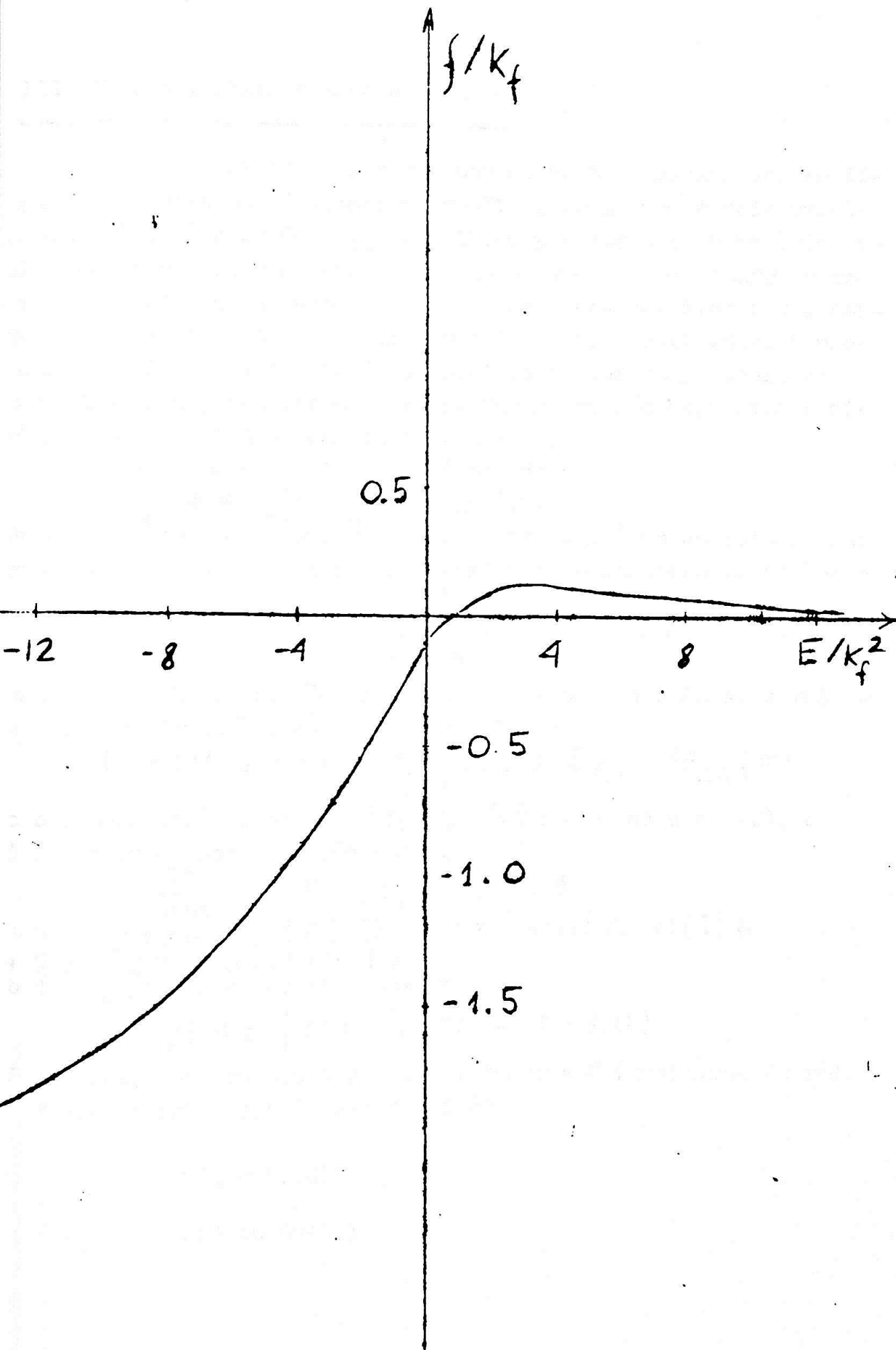
$$\text{Im } M(3k_f, k_f) = \frac{k_f t^2}{2k_f} \frac{0.261 k_f^4 / k_d^4}{(k_f^3/k_d^3 + 0.75 k_f^2/k_d^2 + 0.166 k_f/k_d + 0.154)} \geq 0$$

e.) Para  $K \rightarrow \infty$

$$\text{Im } M(K, k_f) \rightarrow \frac{k_f t^2}{2k_f K} \left[ \frac{4k_f^2 + k_d^2}{8k_d} \text{tg}^{-1} \frac{2k_f}{k_d} - \frac{k_f}{4} \right] \geq 0$$

onde  $k_d = k_{ft}$  e  $T$  é a energia cinética local  $T = E(k) - V(r)$ ,  
 $k = \sqrt{|T|}$  e  $k_f = (3\pi^2 n)^{1/3}$  com  $n$  densidade de carga local  
e  $k_{ft} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} k_f$  é o vetor de onda de Thomas-Fermi.

Não apresentamos a forma deduzida para  $T < 0$  por  
que não a usamos: fizemos a continuação  $\text{Im} M(k, k_f)_{T < 0} = \text{Im} M(0, k_f)$   
para  $T < 0$ , devido ao fato de não ser o método WKB bom nas re-  
giões de tunelagem (energia cinética negativa). Para  $k_f = k_{ft}$   
LGF<sup>S4</sup> obteve o seguinte gráfico de dependência de  $\text{Im} M$  com  
a energia cinética: (página seguinte).



### III- Modêlo utilizado para o cálculo.

Procuramos verificar os pontos mencionados no final da primeira parte usando um modêlo Lcao de uma cadeia unidimensional de átomos de Au<sub>79</sub>, escolhido por apresentar um único elétron de valência e número atômico elevado, o que acarreta um potencial atômico autoconsistente de Hartree-Fock-Slater bem comportado, facilitando a convergência das séries numéricas. O problema é unidimensional em  $k$ . Escolhendo, por um processo de tentativas, o parâmetro da rede de forma que não haja superposição de faixas, tem-se um "tight-binding".

O nível de Fermi é obtido de

$$2 \times \frac{2}{2\pi} \int_0^{k_F} dk = 1/a$$

onde  $k_F = \pi/2a$ . O cálculo preliminar inicial é um cálculo de faixas, usando uma função de onda LCAO para o elétron de valência

$$\Psi(k, r) = A(k) \sum_{n=-N}^{+N} e^{ikna} \varphi(r - na)$$

onde  $\varphi$  são as funções de onda atômicas para o Au do nível 6s e que satisfazem à equação de autovalores

$$\{ -\nabla^2 + V(r) \} \varphi_{6s}(r) = E_{6s} \varphi_{6s}(r)$$

e são constituídas por  $R(r)Y_l^m(\Omega)$ ,  $R(r)$  tabeladas em (6), e  $c$  é um fator de normalização obtido de

$$\sum_{\text{spins}} \int d^3r |\Psi_k(r)|^2 = 1$$

onde  $2(2N+1) |A(k)|^2 (1 + 2 \cos ka) O(1) + 2 \cos 2ka O(2) + \dots = 1$

onde  $O(i)$  são "overlap integrals"

$$O(n) = \int d^3r \varphi(r) \varphi(r - na)$$

Decidimos, após muitas tentativas, tomar  $a=8$  (amplitude da rede) obtendo as integrais de superposição

$$O(1) = 0.16741$$

$$O(2) = 0.004573$$

Os autovalores da energia são obtidos de

$$E(k) = \frac{\int d^3r \Psi_k^*(r) \{-\nabla^2 + \sum_n V(r - na)\} \Psi_k(r)}{\int d^3r \Psi_k^*(r) \Psi_k(r)}$$

o que fornece

$$E(k) = \frac{H_0 + H_1 \cos ka + H_2 \cos 2ka}{1 + 2 O(1) \cos ka + 2 O(2) \cos 2ka}$$

em boa aproximação para o presente caso, onde

$$H_0 = E_{6s} + \sum_{i \neq 0} \int d^3r |\varphi(r)|^2 V(r - ia)$$

$$\frac{1}{2} H_1^0 = E_{6s} O(1) + \sum_{i \neq 0} \int d^3r \varphi(r) V(r - ia) \varphi(r - i'a)$$

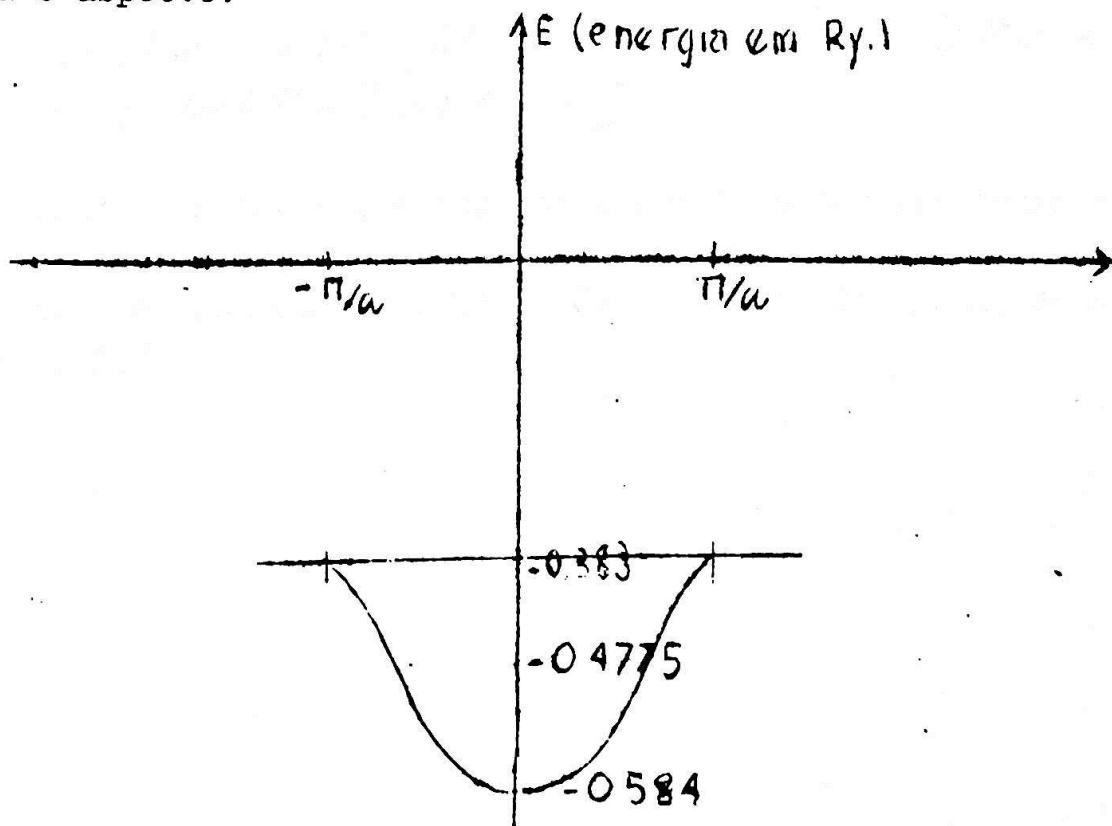
e para os quais obtivemos:

$$H_0 = -0.519712$$

$$H_1 = -0.262596$$

$$H_2 = -0.005134$$

Nestas expressões,  $V$  é o potencial atômico autoconsistente de Hartree-Fock-Slater obtido de (6), e  $E_{6s} = -0.4775$  Ry. é a energia do nível  $6s^1$  do Au, obtida também de (6). A faixa apresenta o aspecto:



( O nível  $5d^{10}$  tem energia obtida de (6) igual a  $-0.9200$  Ry., logo a diferença entre as duas é  $0.4425$  Ry. e portanto não há superposição de faixas.)

A energia cinética local é

$$T_k(\mathbf{r}) = E(k) - \sum_{n=-N}^N V(\mathbf{r} - n\mathbf{a})$$

e tomamos para a densidade de carga local, em boa aproximação

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n=-N}^N \rho(\mathbf{r} - n\mathbf{a})$$

onde

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=1s}^{6s} \sum_{m=-l}^l \alpha_l |\psi_l(\mathbf{r})|^2$$

onde  $\psi_l(\mathbf{r})$  são as funções de onda para todos os níveis do átomo de Au, obtidas de (6), e  $\alpha_l = \frac{2(2l+1)}{4\pi}$  para os níveis  $1s-5d$  e é

$(2l+1)/4\pi = 1/4\pi$  para o nível  $6s$ , onde  $l$  é o número quântico orbital e fizemos uma média sobre os ângulos. Esta densidade foi obtida numericamente preliminarmente, e as somas são feitas por meio de subrotinas convenientes.

O valor esperado da largura dos quase-elétrons

é

$$\int d^3r \psi_k^*(\mathbf{r}) J_{lm} M(k, R_f) \psi_k(\mathbf{r})$$

onde  $|\psi_k(\mathbf{r})|^2 = (2N+1) |A(k)|^2 \times [ |\varphi(\mathbf{r})|^2 +$

$$+ 2 \cos ka \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) + 2 \cos 2ka \times \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - 2\mathbf{a}) + \dots ]$$

Na verdade, esta não é a expressão que se obtém diretamente, mas é verdadeira sob o sinal de integral, usando a invariância translacional do potencial e da densidade de carga, de que depende  $J_{lm}$ .

#### IV - Valores esperados das larguras dos quase-eléctrons

Seguindo exactamente o que foi exposto na parte anterior, calculamos as larguras dos quase-eléctrons em função do número de onda  $k$ . Os melhores resultados numéricos são:

Número de onda (u.a.)	Larguras (Ry) ( $\times 10^3$ )	
0.09568943	0.29891	0.29888
0.1657609	0.33567	0.33563
0.2348275	0.36673	0.36681
0.3038940	0.36759	0.36767
0.3729606	0.39542	0.39556

e estão indicados no gráfico anexo. Na primeira coluna das larguras temos os valores obtidos com a densidade de probabilidade considerada até o termo  $2\pi n \varphi(r) \varphi(r-2a)$ , na segunda os valores obtidos com a densidade de probabilidade até o termo  $4\pi n \varphi(r) \varphi(r-3a)$ : o efeito desta parcela só se faz sentir no quarto algarismo significativo, o que revela a insensibilidade dos resultados ao efeito de inclusão de termos adicionais.

Observa-se que uma translação do gráfico de aproximadamente  $0.00036$  Ry, i.e., da ordem de grandeza das larguras, o coloca na situação ótima teoricamente prevista. Isto faz supor que seja bom o resultado de um cálculo verdadeiramente auto-consistente, o que êste não teve a pretensão de ser.

Para fazer as integrações numéricas, que são muito complicadas pela dependência com a densidade de carga e energia cinética locais, precisamos introduzir uma pequena região esférica envolvendo cada núcleo no interior da qual não há contribuição: verificamos que os resultados são praticamente insensíveis à variação dêste raio dentro de certos limites (u-

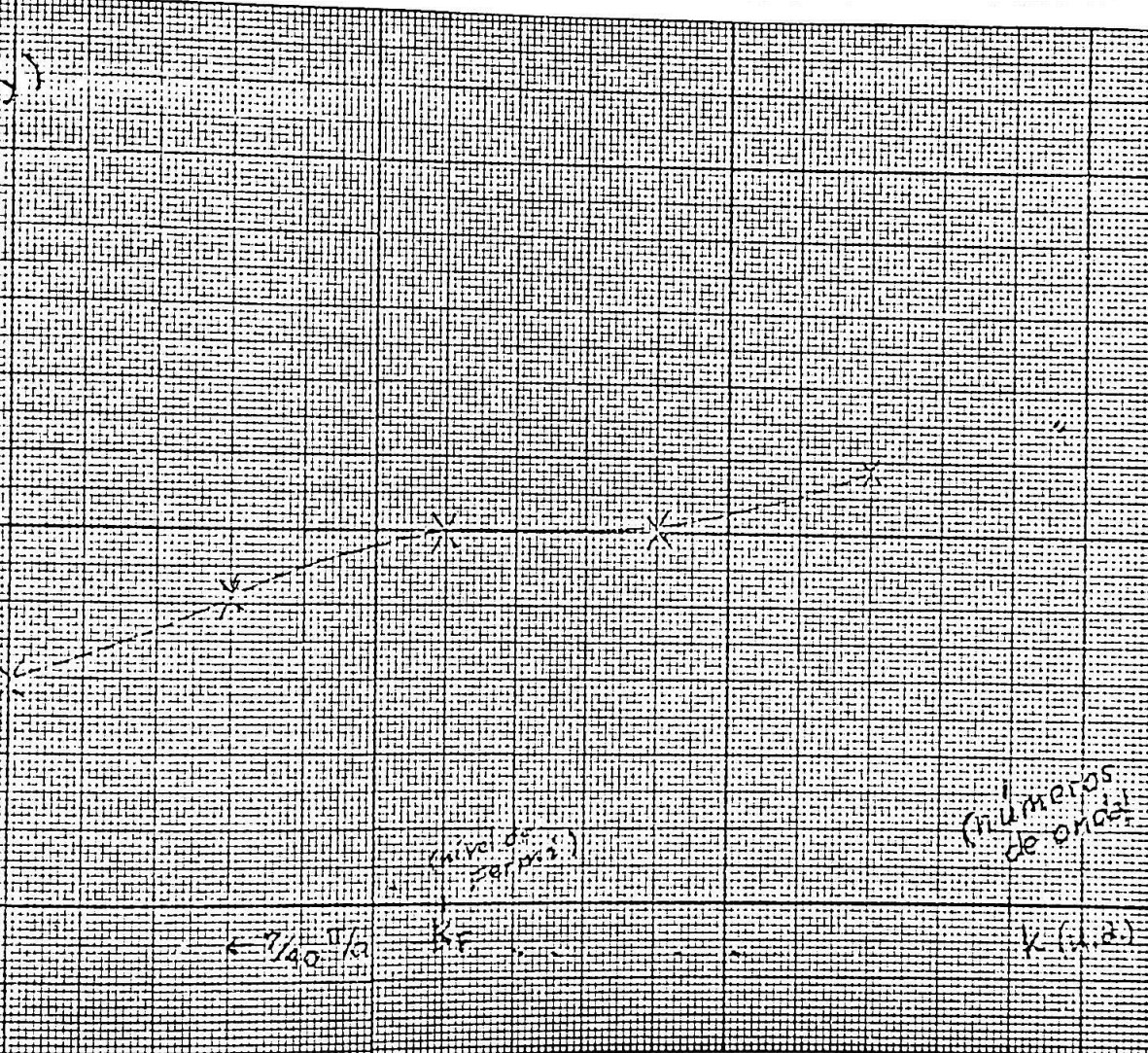


(frecuencias)  
 $\times 10^5$  (Hz)

40

30

20



(nivel de  
referencia)

(números  
de ondas)

$$\leftarrow \frac{1}{\omega_0} \frac{1}{\omega} \right.$$

$\omega_0$

$$k(\omega_0)$$

sando  $r=0.1$ ,  $0.05$  e  $0.01$  os resultados são praticamente idênticos. Fizemos  $r=0.1$  por comodidade de tempo de processamento).

Observa-se ainda que a ordem de grandeza das larguras é de um milésimo das energias, o que é bastante satisfatório.

#### V - Conclusão.

Concluimos que o operador largura fornece para o sistema considerado um comportamento razoável, tendo em vista a não autoconsistência do modelo : ordem de grandeza muito satisfatória e crescimento no sentido esperado, embora se mantenha positivo. Na nossa opinião, talvez a conclusão mais importante desse procedimento seja a de que, para futuras aplicações (por exemplo, a generalização do operador para incluir efeitos de spin no sentido de detectar uma instabilidade no modelo por aumento do parâmetro da rede, o que corresponderia fisicamente a uma transição Wigner<sup>7</sup> - conforme histórico inicial) é indispensável a obtenção da autoconsistência, o que, para um problema de faixas, é um problema numérico muito trabalhoso.

## REFERÊNCIAS

1. Richard P. Feynman - Quantum Electrodynamics - Benjamin 1961
2. David Pines - The Many Body Problem - Benjamin - 1961
3. P. Nozières - Le Problème à N Corps - Dunod - 1963
4. L. G. Ferreira - J.Phys. Chem. Solids 30, 1113, 1969
5. V.L.Bonch Bruevich e S.V.Tyablikov - The Green's function Method in Statistical Mechanics - North Holland - 1961.
6. F.Herman e S. Skillman - Calculation of Atomic Structures - Prentice-Hall- 1962
7. W.Kohn - Metals and Insulators - Caracas, 1967
8. D. Pines - Elementary Excitations in Solids - Benjamin, New York, 1964.