

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Juliana Maria Abreu da Silva Morbec

**Magnetismo orbital em
sistemas de muitos elétrons**

São Carlos
2008

Juliana Maria Abreu da Silva Morbec

Magnetismo orbital em sistemas de muitos elétrons

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Klaus Werner Capelle

São Carlos
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Morbec, Juliana Maria Abreu da Silva.

Magnetismo orbital em sistemas de muitos elétrons./Juliana Maria Abreu da Silva Morbec; orientador Klaus Werner Capelle. -- São Carlos, 2008.

179 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Magnetismo orbital. 2. Teoria do funcional da densidade de corrente. 3. Energia de troca. 4. Termos de polarização orbital. 5. Campos magnéticos ultrafortes . I. Título.



FOLHA DE APROVAÇÃO

Juliana Maria Abreu da Silva Morbec

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Básica.

Aprovada em: 06/03/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Klaus Werner Capelle

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Leonardo Paulo Maia

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz

Instituição: UFSCar

Assinatura

Prof. Dr. Andre Luiz Malvezzi

Instituição: UNESP

Assinatura

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli

Instituição: IF/USP

Assinatura

Dedico este trabalho

a Fábio, meu esposo, por todo seu amor, carinho e companheirismo.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, e principalmente, ao amor da minha vida, Fábio Morbec, por seu amor, carinho, companheirismo, e por ter estado ao meu lado durante essa fase tão importante da minha vida.

Ao Prof. Dr. Klaus Werner Capelle pela amizade e excelente orientação.

Aos meus pais, Bartolomeu e Jandira, e à minha irmã, Maria José, pelo amor e incentivo.

A todos os professores do Instituto de Física de São Carlos pela formação acadêmica e pelo exemplo profissional.

Aos colegas do Instituto (em especial aos colegas do grupo) pela amizade e ajuda em todos os aspectos.

A Maria Cristina V. Ligo da Silva, secretária do Grupo de Física Teórica, pelo carinho e auxílio nos aspectos burocráticos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Giovanni Vignale pela agradável hospitalidade no Departamento de Física e Astronomia, da Universidade de Missouri-Columbia (Estados Unidos), e pela excelente orientação em uma parte deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Resumo

MORBEC, J. M. **Magnetismo orbital em sistemas de muitos elétrons**. 2008. 179f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Neste trabalho investigamos os efeitos do magnetismo orbital sobre o gás de elétrons tridimensional e sobre íons de camadas abertas em matrizes metálicas. Derivamos uma expressão *analítica* fechada para a energia de troca do gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos, incluindo contribuições do segundo nível de Landau e polarização de *spin* arbitrária. Esse cálculo generaliza e corrige resultados anteriores disponíveis na literatura. Em seguida, realizamos um cálculo *numérico* da energia de troca do gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos, permitindo a ocupação de um número ilimitado de níveis de Landau, possibilitando assim a obtenção da energia de troca para quaisquer valores de campo magnético e densidade. Em uma abordagem independente, usamos as aproximações de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac para construir modelos simples para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional no regime de campos magnéticos muito fortes (apenas o primeiro nível de Landau ocupado). Finalmente, estabelecemos vínculos entre os tratamentos fenomenológicos e de primeiros princípios do magnetismo orbital em íons de camadas abertas em matrizes metálicas. Esses vínculos forneceram um embasamento teórico para o uso dos termos de polarização orbital em cálculos Kohn-Sham e levaram à obtenção de expressões aproximadas para os funcionais de troca-correlação da teoria do funcional da densidade de corrente.

Palavras-chave: magnetismo orbital, teoria do funcional da densidade de corrente, energia de troca, termos de polarização orbital, campos magnéticos ultrafortes

Abstract

MORBEC, J. M. **Orbital magnetism in many electrons systems.** 2008. 179 f. Thesis (Doctoral) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

In this work, we investigate the effects of orbital magnetism in the three-dimensional electron gas and in open-shell ions in a solid. We derive a closed *analytical* expression for the exchange energy of the three-dimensional electron gas in strong magnetic fields including the contribution of the second Landau level and arbitrary spin polarization. This calculation generalizes and corrects earlier results available in the literature. Next, we perform a *numerical* calculation of the exchange energy of the three-dimensional electron gas in a magnetic field, allowing several Landau levels to be occupied, to obtain the exchange energy for arbitrary values of magnetic field and density. In an independent approach, we use the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac approximations to construct simple model dielectric functions for the three-dimensional electron gas in the strong magnetic field regime (where only the lowest Landau level is occupied). Finally, we establish links between the phenomenological and the first-principles treatment of orbital magnetism in open-shell ions in solids. These links provide a theoretical foundation for the use of orbital polarization terms in Kohn-Sham calculations and allow to obtain approximations to the exchange-correlation functionals of current-density functional theory.

Keywords: orbital magnetism, current-density functional theory, exchange energy, orbital polarization terms, strong magnetic fields

Lista de Figuras

- Figura 4.1 Estados eletrônicos permitidos para um gás de elétrons tridimensional sujeito a um campo magnético uniforme na direção z . Em (a) estados permitidos no plano $k_x - k_y$ e em (b) estados permitidos no espaço k . Cada cilindro corresponde a um nível de Landau e estados eletrônicos entre cilindros consecutivos não são permitidos. A esfera tracejada em (b) é a esfera de Fermi, que determina a máxima ocupação de cada nível. 54
- Figura 4.2 Energia de um elétron (Eq. (4.34)) como função de k_z para $g = 0$. A energia de Fermi determina os mais altos estados ocupados: abaixo de E_F todos os estados estão ocupados, e acima, todos os estados estão vazios. Para $k_z = 0$ a distância entre dois níveis consecutivos é $\hbar\omega_c$ 55
- Figura 4.3 Esquema de subníveis dos níveis de Landau $L = 0$ e $L = 1$ para diferentes valores do fator g (com $m = m^*$). Valores do fator g para alguns semicondutores são listados na Tabela 4.1. 58
- Figura 5.1 Validade das expressões (5.57), (5.59) e (5.73) para sistemas completamente polarizados, com $|g| = 2$. Nesse caso, as Eqs. (5.56) e (5.57) são equivalentes. As curvas representam os mais baixos campos magnéticos acima dos quais as expressões indicadas são válidas, para $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$ em (a) e $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ em (b). As curvas cheia, tracejada e pontilhada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.65), (5.69) e (5.71). 84
- Figura 5.2 Validade das expressões (5.56) e (5.57) para $|g| = 1$. As curvas representam os mais baixos campos magnéticos acima dos quais as expressões indicadas são válidas, para $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$ em (a) e $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ em (b). As curvas cheia e tracejada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.62) e (5.64). As duas curvas representam sistemas dentro do limite quântico. Entretanto, no sistema representado pela curva cheia os subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$) estão ocupados, enquanto a curva tracejada corresponde a um sistema completamente polarizado. 84
- Figura 5.3 Validade das expressões (5.58), (5.60) e (5.74) para sistemas não-polarizados, com $g = 0$. Nesse caso, as Eqs. (5.56) e (5.58) são equivalentes. As curvas representam os mais baixos campos magnéticos acima dos quais

as expressões indicadas são válidas, para $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$ em (a) e $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ em (b). As curvas cheia, tracejada e pontilhada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.68), (5.70) e (5.72). 85

Figura 5.4 Validade das expressões (5.56) e (5.119) para os gás de elétrons tridimensional, com $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$. $g = 2$ em (a) e $g = 0$ em (b). Em (a), as curvas cheia e tracejada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.126) e (5.65). Em (b), correspondem às relações (5.124) e (5.68). 100

Figura 5.5 Energia de troca (por partícula) como função de $1/r_s$, para $g = 2$ e $B = 1.4448 \times 10^4$ T, nas curvas superiores, e $g = 0$ e $B = 1.1474 \times 10^4$ T, nas curvas inferiores. As curvas cheias representam a energia de troca (por partícula) obtida dividindo a Eq. (5.119) pela densidade. As curvas tracejadas ilustram a incorreta continuação da expressão (5.56) no regime $L = 1$. A energia de troca (por partícula) é representada por ϵ_x e é obtida dividindo as expressões (5.119) e (5.56) pela densidade ($\epsilon_x = e_x/n$). Aqui $m = m^*$ e $\varepsilon = 1$ 100

Figura 5.6 Contribuições das energias de troca intranível ($\epsilon_x^{(0)}$ e $\epsilon_x^{(1)}$) e internível ($\epsilon_x^{(0,1)}$) para a energia de troca total (Eq. (5.119)). Aqui $g = 0$, $B = 1.1474 \times 10^4$ T, $m = m^*$ e $\varepsilon = 1$. Como os subníveis (L, \uparrow) e (L, \downarrow) são degenerados, a energia de troca entre os elétrons com *spin up* é igual à energia de troca entre os elétrons com *spin down*. Nesta figura são plotadas energias de troca por partícula ($\epsilon_x = e_x/n$). 101

Figura 6.1 Energia de troca (por partícula) como função de $1/r_s$ para $B = 1.5 \cdot 10^4$ T, $g = 2$, $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$. Os pontos apresentados nesta figura foram obtidos numericamente e a linha cheia corresponde à expressão analítica dada pela Eq. (5.119). As linhas tracejadas indicam quando um novo subnível começa a ser ocupado. A relação entre a densidade e r_s é dada pela Eq. (4.9). 118

Figura 7.1 Função dielétrica de Thomas-Fermi para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$. Em (a), $B = 3.5$ T, $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$. Em (b), $r_s = 3$, $m^*/m = 0.05$ e $\varepsilon = 8$. Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (4.52). 127

Figura 7.2 Comparação entre as funções dielétricas de Thomas-Fermi na presença (Eq. (7.27)) e na ausência (Eq. (7.28)) de campos magnéticos. Aqui, $k = 1/3a_0$, $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 12$ 127

Figura 7.3 Função dielétrica de Thomas-Fermi para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 0$. Em (a), $B = 5$ T, $m^*/m = 0.2$ e $\varepsilon = 13$. Em (b), $r_s = 5$, $m^*/m = 0.05$ e $\varepsilon = 5$ 130

Figura 7.4 Função dielétrica de Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$. Em (a), $B = 18$ T, $m^*/m = 0.25$ e $\varepsilon = 15$. Em (b), $r_s = 6$, $m^*/m = 0.07$ e $\varepsilon = 7$ 136

Figura 7.5 Comparação entre as funções dielétricas de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$. Aqui, $B = 3$ T, $k = 1/3a_0$, $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ 136

Figura B.1 Fluxograma que descreve a rotina de integração da primeira integral da Eq. (B.1). Aqui, n é o número de pontos da Quadratura de Gauss-Legendre, $a1$ e $a2$ são, respectivamente, os limites inferior e superior da integração, $int1$ é o resultado da integração no *loop* atual e $int2$ é o resultado anterior. Note que o intervalo $[0, 1]$ é calculado separadamente, com 10001 pontos, e seu resultado ($int3$) não é considerado no teste de convergência. 166

Figura B.2 Fluxograma que descreve a rotina de integração da segunda e terceira integrais da Eq. (B.1). Aqui, n é o número de pontos da Quadratura de Gauss-Legendre, $a1$ e $a2$ são, respectivamente, os limites inferior e superior da integração, $int1$ é o resultado da integração no *loop* atual e $int2$ é o resultado anterior. 167

Lista de Tabelas

- Tabela 4.1 Valores aproximados do fator g para alguns semicondutores (obtidos na Ref. (49)). Para o gás de elétrons livres $g = 2$ (com pequenas correções da eletrodinâmica quântica que não serão consideradas aqui). 60
- Tabela 6.1 Resultados numéricos (ϵ_x^{num}) e analíticos (ϵ_x^{ana}) da energia de troca (por partícula) para $g = 0$. O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade e os desvios entre os resultados numérico e analítico são dados pela Eq. (6.31). As energias ϵ_x^{num} e ϵ_x^{ana} são fornecidas em Ry* (Rydberg efetivo). n^\uparrow e n^\downarrow representam, respectivamente, o número de subníveis *spin-up* e *spin-down* ocupados. Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (5.124). 116
- Tabela 6.2 Resultados numéricos e analíticos da energia de troca (por partícula) para $g = 1$. O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade e os desvios entre os resultados numérico e analítico são dados pela Eq. (6.31). As energias ϵ_x^{num} e ϵ_x^{ana} são fornecidas em Ry* (Rydberg efetivo). Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (5.130). 117
- Tabela 6.3 Resultados numéricos e analíticos da energia de troca (por partícula) para $g = 2$. O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade e os desvios entre os resultados numérico e analítico são dados pela Eq. (6.31). As energias ϵ_x^{num} e ϵ_x^{ana} são fornecidas em Ry* (Rydberg efetivo). Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (5.126). 117

Sumário

1	Introdução	17
2	A teoria do funcional da densidade	20
2.1	Introdução	20
2.2	Fundamentos da DFT	20
2.2.1	O Teorema de Hohenberg-Kohn	22
2.2.2	As Equações de Kohn-Sham	23
2.3	A energia de troca-correlação	27
3	O magnetismo orbital e a teoria do funcional da densidade de corrente	30
3.1	Introdução	30
3.2	Fundamentos da CDFT	32
3.2.1	O teorema de Hohenberg-Kohn da CDFT	33
3.2.2	As equações autoconsistentes da CDFT	34
3.2.3	Transformações de calibre	38
3.3	Aproximação de densidade local	42
4	Gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos	47
4.1	Introdução	47
4.2	O gás de elétrons tridimensional na ausência de campos magnéticos	48
4.3	Paramagnetismo de Pauli e Diamagnetismo de Landau	50
4.4	Energia de Fermi, densidade e energia cinética na presença de campos magnéticos	54
4.5	O fator g e a degenerescência entre os subníveis	57
4.6	Campos magnéticos fortes: limite quântico	60
5	Energia de troca de um gás de elétrons tridimensional em fortes campos magnéticos: cálculo analítico	63
5.1	Introdução	63
5.2	Energia de troca - contribuição do mais baixo nível de Landau	65
5.2.1	Energia de troca - completa polarização de spin	65
5.2.2	Energia de troca - arbitrária polarização de spin	77
5.2.3	Validade das diferentes expressões para a energia de troca no limite quântico	80
5.3	Energia de troca - contribuição do segundo nível de Landau	85
5.4	Relações para a dependência de spin da energia de troca em altos campos magnéticos	102
5.5	Considerações Finais	105

6	Energia de troca de um gás de elétrons tridimensional em um campo magnético: cálculo numérico	107
6.1	Introdução	107
6.2	Algumas definições preliminares	108
6.3	Formulação Teórica	110
6.4	Resultados do cálculo numérico	116
7	Construção de modelos para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos fortes	119
7.1	Introdução	119
7.2	Função dielétrica de Thomas-Fermi de um gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos fortes	120
7.2.1	Função dielétrica de Thomas-Fermi para o limite quântico com $g = 2$	121
7.2.2	Função dielétrica de Thomas-Fermi para o limite quântico com $g = 0$	128
7.3	Efeitos de troca na função dielétrica de Thomas-Fermi de um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos	130
8	Termos de polarização orbital: vínculo entre tratamentos <i>ad hoc</i> e <i>ab initio</i> do magnetismo orbital	138
8.1	Introdução	138
8.2	Termos de polarização orbital	139
8.3	Relacionando as correções de polarização orbital à CDFT	142
8.3.1	Hamiltoniano Kohn-Sham	142
8.3.2	Energia total	147
8.4	Considerações Finais	149
9	Conclusões	151
	Referências	153
	Apêndice A - A expressão para a energia de troca em termos do fator de estrutura	160
	Apêndice B - Fluxogramas das rotinas de integração do cálculo numérico da energia de troca	164
	Apêndice C - O Teorema de Janak e a CDFT	165
	Apêndice D - Corrente paramagnética e potencial vetor de troca-correlação em sistemas com simetria esférica	171
	Apêndice E - Relação entre o momento angular e a corrente paramagnética	175

Capítulo 1

Introdução

Sistemas de muitos elétrons são, desde o início do século passado, objetos de intensa pesquisa na Física da Matéria Condensada. O advento da Mecânica Quântica e, em especial, a formulação da Equação de Schrödinger (1926), permitiram descrever esses sistemas através de uma equação de onda e possibilitaram, em princípio, obter suas propriedades. Na prática, entretanto, a solução analítica da Equação de Schrödinger somente é possível para elétrons não-interagentes ou sistemas com simetrias especiais, e sua solução numérica completa é limitada a sistemas simples, como o gás de elétrons uniforme, átomos e moléculas pequenas.

Neste contexto, um enorme esforço foi e ainda é dedicado à tentativa de encontrar soluções mais acuradas para a Equação de Schrödinger de sistemas com um número cada vez maior de elétrons. Com esse objetivo, diferentes abordagens foram propostas ao longo do Século XX (1). Entre as mais populares e bem sucedidas está a teoria do funcional da densidade (DFT) (2, 3), que utiliza a densidade eletrônica como variável principal (ao invés da função de onda) e mapeia o problema de muitos corpos em um problema de um único corpo. Formulada na década de 1960 por W. Kohn, P. Hohenberg e L. J. Sham (2, 3), a DFT é, atualmente, uma importante ferramenta para o estudo de sistemas de muitos elétrons na Física da Matéria Condensada e na Química Quântica.

Sistemas de muitos elétrons na presença de campos magnéticos são particularmente interessantes, devido, principalmente, à ocorrência do campo magnético na natureza e às mudanças que sua interação com os elétrons provocam em algumas propriedades desses

sistemas. Entretanto, embora comuns e importantes na Física da Matéria Condensada, tais sistemas não podem ser estudados utilizando a formulação mais simples da DFT.

Na mecânica quântica não-relativística, a interação do campo magnético com os elétrons ocorre de duas maneiras: através do *spin* eletrônico (magnetismo de *spin*) e através da corrente orbital (magnetismo orbital). O magnetismo de *spin* é mais frequente que o magnetismo orbital, e para tratá-lo a DFT foi reformulada na década de 1970 incorporando os efeitos da polarização de *spin* na sua formulação autoconsistente. Essa reformulação é conhecida como teoria do funcional da densidade de spin (SDFT) (4–6) e hoje em dia é amplamente utilizada no estudo de sistemas de muitos elétrons.

Na presença de fortes campos magnéticos externos ou em átomos com camadas abertas, o magnetismo orbital pode contribuir significativamente para a energia e a estrutura do estado fundamental. Para estudá-lo G. Vignale e M. Rasolt formularam, no final da década de 1980, a teoria do funcional da densidade de corrente (CDFT) (7, 8), que incorpora os efeitos de correntes orbitais na formulação autoconsistente da DFT e descreve os efeitos do magnetismo orbital nas densidades e energias do estado fundamental. Nos últimos anos, cálculos utilizando a CDFT foram realizados para estudar os efeitos do magnetismo orbital em átomos (9, 10), moléculas (11, 12), *quantum-dots* (13, 14) e sólidos (15, 16). Essas aplicações revelaram que o principal desafio no desenvolvimento da CDFT é a construção de funcionais que sejam confiáveis e fáceis de implementar.

Esse desafio é a principal motivação deste trabalho, que busca novas abordagens que possibilitem a construção de funcionais para a CDFT. Com esse objetivo,

- (i) estudamos a energia de troca de um gás de elétrons tridimensional em campos magnéticos ultrafortes, generalizando a expressão existente (obtida por Danz e Glasser em 1971 (17), e válida apenas no primeiro nível de Landau, com completa polarização de *spin*) para incluir contribuições do segundo nível de Landau e polarização arbitrária. Essa generalização permite trabalhar com campos magnéticos mais baixos do que os exigidos pela expressão anterior;
- (ii) analisamos os efeitos do campo magnético sobre o gás de elétrons tridimensional a partir do cálculo numérico da energia de troca na presença de campos magnéticos,

permitindo a ocupação de um número ilimitado de níveis de Landau e possibilitando, dessa forma, obter a energia de troca para quaisquer valores de campo magnético e densidade;

- (iii) construímos modelos simples para a função dielétrica de um gás de elétrons tridimensional em campos magnéticos ultrafortes, descrevendo a modificação na blindagem de cargas provocada pela resposta dos elétrons ao campo magnético;
- (iv) estabelecemos vínculos entre os tratamentos fenomenológicos e de primeiros princípios do magnetismo orbital na DFT e mostramos que os termos de polarização orbital podem ser interpretados como aproximações para os funcionais troca-correlação da CDFT.

Os dois primeiros capítulos desta tese são dedicados a uma descrição detalhada da DFT (Cap. 2) e da CDFT (Cap. 3). O gás de elétrons tridimensional (objeto de estudo em grande parte deste trabalho) é descrito no Cap. 4 e os efeitos do campo magnético sobre algumas de suas propriedades são discutidas. No Cap. 5 estudamos a energia de troca de um gás de elétrons tridimensional em campos magnéticos ultrafortes e derivamos uma expressão analítica fechada incluindo contribuições do segundo nível da Landau. Um cálculo numérico da energia de troca para quaisquer valores de campo magnético e densidade é realizado no capítulo seguinte (Cap. 6). No Cap. 7 apresentamos os modelos obtidos para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos ultrafortes e discutimos os efeitos do campo magnético sobre a blindagem de cargas. No Cap. 8 estudamos os termos de polarização orbital e estabelecemos esses termos como aproximações para os funcionais da CDFT. Finalmente, nossas conclusões e futuras perspectivas são apresentadas no Cap. 9.

Capítulo 2

A teoria do funcional da densidade

2.1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT¹) é uma formulação da teoria de muitos corpos que tem sido largamente empregada (1, 18–20) em cálculos das propriedades eletrônicas e estruturais de átomos, moléculas e sólidos. Formulada na década de 60 por W. Kohn², em colaboração com P. Hohenberg (2) e L. J. Sham (3), a DFT permite mapear o problema de muitos corpos em um problema de um único corpo, fazendo da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ a variável principal a partir da qual todas as demais observáveis podem ser obtidas.

2.2 Fundamentos da DFT

Considerando apenas a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos³, a função de onda, Ψ , de um sistema de N elétrons (interagentes e não-relativísticos) pode ser obtida

¹Do inglês: *density functional theory*.

²W. Kohn recebeu o Prêmio Nobel em Química, em 1998, por sua contribuição no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade.

³Nesta aproximação, chamada Aproximação de Born-Oppenheimer, os graus de liberdade dos núcleos atômicos são considerados apenas como um potencial agindo sobre os elétrons.

a partir da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = E\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) \quad (2.1)$$

onde \vec{r}_i e σ_i são as coordenadas espaciais e de *spin* do elétron i , e

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \quad (2.2)$$

Aqui, \hat{T} é o operador de energia cinética

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

\hat{U} é o operador de interação elétron-elétron (interação de Coulomb)

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

e \hat{V} é o operador de interação dos elétrons com um potencial externo

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (2.5)$$

Assim, conhecendo o potencial externo $v(\vec{r})$ é possível obter a função de onda (através da Eq. (2.1)) e calcular os demais observáveis do sistema, entre elas, a densidade eletrônica

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} N \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2. \quad (2.6)$$

Note que, até aqui, o objeto fundamental é a função de onda Ψ com $3N$ variáveis espaciais e N variáveis de *spin*. A alternativa oferecida pela DFT é fazer da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, que tem apenas 3 variáveis, o objeto fundamental, e a partir dela obter os demais observáveis do sistema.

2.2.1 O Teorema de Hohenberg-Kohn

O alicerce da DFT é o teorema de Hohenberg e Kohn (2), que afirma que a função de onda do estado fundamental $\Psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)$ é univocamente determinada pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Assim, Ψ_0 e n_0 são equivalentes e contém as mesmas informações⁴. Além disso, todos os demais observáveis do estado fundamental, O_0 , também são funcionais únicos de n_0

$$O_0 = O[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{O} | \Psi[n_0] \rangle. \quad (2.7)$$

Entre esses observáveis, um dos mais importantes é a energia do estado fundamental

$$E_0[n(\vec{r})] = \langle \Psi_0[n] | \hat{H} | \Psi_0[n] \rangle \quad (2.8)$$

que, devido ao princípio variacional para a função de onda, assume seu valor mínimo para a densidade correta⁵

$$E[n_0] = E[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[\Psi] = E[n]. \quad (2.9)$$

Assim, a densidade do estado fundamental pode ser determinada minimizando o funcional energia $E[n]$.

A seguir, apresentamos a prova do teorema de Hohenberg-Kohn:

Prova: A prova é feita por *redução ao absurdo*.

Considere dois sistemas não-degenerados sujeitos aos potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ e com Hamiltonianos $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$. Sejam Ψ_0 e Ψ'_0 os estados fundamentais desses sistemas, e $n_0(\vec{r})$ e $n'_0(\vec{r})$ as densidades correspondentes. Suponha que $\Psi_0 \neq \Psi'_0$. Então, uma vez que a energia do estado fundamental é a energia mínima

⁴O teorema de Hohenberg-Kohn garante que a densidade eletrônica pode substituir a função de onda como variável fundamental do sistema.

⁵Na Eq. (2.9), a primeira e a última igualdade são consequências do Teorema de Hohenberg-Kohn e a desigualdade surge devido ao princípio variacional para a função de onda.

(princípio variacional), temos

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \widehat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \widehat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \widehat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \widehat{V} - \widehat{V}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.10)$$

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \widehat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \widehat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \widehat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \widehat{V}' - \widehat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (2.11)$$

onde E_0 e E'_0 são as energias do estado fundamental de \widehat{H} e \widehat{H}' , respectivamente.

A partir da Eq. (2.5), e utilizando a Eq. (2.6), encontramos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \widehat{V} | \Psi_0 \rangle &= \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Psi_0^*(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \Psi_0(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Psi_0^*(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \int d^3 r v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi_0(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \\ &= \int d^3 r v(\vec{r}) \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Psi_0^*(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi_0(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \\ &= \int d^3 r v(\vec{r}) \left(N \sum_{\sigma} \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N |\Psi_0(\vec{r} \sigma, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N)|^2 \right) \\ &= \int d^3 r v(\vec{r}) n_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Assim, as Eqs. (2.10) e (2.11) podem ser reescritas como

$$E_0 < E'_0 + \int d^3 r [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] n'_0(\vec{r}) \quad (2.13)$$

$$E'_0 < E_0 + \int d^3 r [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n_0(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Se $n_0 = n'_0$, as desigualdades (2.13) e (2.14) levam a $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, que é um **absurdo**. Portanto, se Ψ_0 e Ψ'_0 levam à mesma densidade $n_0(\vec{r})$, então $\Psi_0 = \Psi'_0$.

2.2.2 As Equações de Kohn-Sham

Uma vez que todos os observáveis são funcionais da densidade, conhecendo o potencial externo $v(\vec{r})$ podemos escrever a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons

interagentes como

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad (2.15)$$

onde as energias cinética e de interação, $T[n]$ e $U[n]$, são funcionais universais⁶ definidos como valores esperados de \hat{T} e \hat{U} (dados pelas Eqs. (2.3) e (2.4)) e a energia potencial

$$V[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r \quad (2.16)$$

é o valor esperado do operador \hat{V} dado pela Eq. (2.5) (veja Eq. (2.12)).

Em princípio, todos os observáveis são funcionais da densidade e a densidade do estado fundamental pode ser obtida minimizando o funcional $E[n]$. Na prática, entretanto, a expressão exata para $T[n]$ em termos da densidade não é conhecida.

Para solucionar esse problema, Kohn e Sham (3) propuseram, em 1965, um esquema indireto para a minimização da energia. Nesse esquema a energia de interação elétron-elétron é aproximada pela energia de Hartree

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.17)$$

e o funcional energia cinética dos elétrons interagentes, $T[n]$, é decomposto em

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.18)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade $n(\vec{r})$, e $T_c[n]$ é a energia cinética restante (devido às interações entre as partículas).

Assim, o funcional energia (Eq. (2.15)) pode ser reescrito como

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \quad (2.19)$$

onde $E_{xc}[n]$ é a energia de troca-correlação e contém as correções das energias cinética ($T - T_s$) e de interação ($U - U_H$).

⁶ $T[n]$ e $U[n]$ são chamados *funcionais universais* da densidade porque dependem apenas da densidade e não dependem explicitamente do potencial externo.

A minimização do funcional $E[n]$ (Eq. (2.19)) em relação a n resulta em

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 &\Rightarrow \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 \\
&\Rightarrow \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = 0 \\
&\Rightarrow \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ef}(\vec{r}) = 0
\end{aligned} \tag{2.20}$$

onde

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} = e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{2.21}$$

é o potencial de Hartree, $v_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}/\delta n(\vec{r})$ é o potencial de troca-correlação e

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \tag{2.22}$$

Considere agora um sistema de N partículas não-interagentes descrito pelo Hamiltoniano

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right). \tag{2.23}$$

A função de onda do estado fundamental desse sistema pode ser escrita na forma de determinantes de Slater como

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N], \tag{2.24}$$

onde os orbitais de partícula única ψ_i são os N mais baixos autoestados do Hamiltoniano de um elétron \hat{h}_s

$$\hat{h}_s \psi_i(\vec{r}, \sigma) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}, \sigma) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}, \sigma). \tag{2.25}$$

Uma vez que a energia cinética total de partículas não-interagentes é a soma das energias

cinéticas de cada partícula, $T_s[n]$ pode ser escrita em termos de ψ_i como⁷

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}, \sigma), \quad (2.26)$$

e a condição de minimização para esse sistema é

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = 0. \quad (2.27)$$

A densidade que resolve a Eq. (2.27) é a mesma que resolve a Eq. (2.20) se $v_s(\vec{r}) = v_{ef}(\vec{r})$. Dessa forma, a densidade de um sistema de N partículas interagentes

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 \quad (2.28)$$

pode ser obtida resolvendo as N equações de um elétron

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.29)$$

As Eqs. (2.28) e (2.29) são conhecidas como Equações de Kohn-Sham e devem ser resolvidas através de um cálculo autoconsistente, uma vez que v_H e v_{xc} dependem de n , que depende de ψ_i (através da Eq. (2.28)), que por sua vez depende de v_H e v_{xc} (através das Eqs. (2.22) e (2.29)). Basicamente, um cálculo autoconsistente consiste em: fornecer um valor inicial para $n(\vec{r})$, calcular $v_{ef}(\vec{r})$ através da Eq. (2.22), obter ψ_i a partir da Eq. (2.29) e calcular uma nova densidade utilizando a Eq. (2.28). Esse processo é repetido até convergir.

Uma vez encontrada a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$, a energia total pode ser obtida através das Eqs. (2.22), (2.28) e (2.29). Multiplicando a Eq. (2.29) por ψ_i^* , integrando em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, obtemos

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[n] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + e^2 \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int v_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.30)$$

onde foram usadas as Eqs. (2.21), (2.22), (2.26) e (2.28), e

⁷A expressão exata para $T_s[n]$ em termos de n é desconhecida.

$$\sum_{\sigma} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) \psi_j(\vec{r}, \sigma) = \delta_{ij}. \quad (2.31)$$

Comparando as Eqs. (2.19) e (2.30), a energia total é dada por

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r. \quad (2.32)$$

Note que a expressão para a energia total depende do funcional $E_{xc}[n]$ (diretamente no terceiro termo do segundo membro, e indiretamente no quarto termo através de $v_{xc} = \delta E_{xc}/\delta n$), cuja expressão exata não é conhecida. A próxima seção é dedicada a discutir a energia de troca-correlação e a apresentar as aproximações mais comuns para $E_{xc}[n]$.

2.3 A energia de troca-correlação

No esquema proposto por Kohn-Sham (3), todos os aspectos de muitos corpos do problema inicial foram inseridos na energia de troca-correlação,

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.33)$$

que é composta pela energia de troca, E_x , cujas contribuições surgem devido ao princípio de exclusão de Pauli, e pela energia de correlação, E_c , que leva em conta os efeitos, não considerados na aproximação de campo médio (representada pelo uso apenas do termo de Hartree), de cada elétron sobre o movimento dos demais elétrons. A parte não-clássica da energia de interação elétron-elétron, $U - U_H$, contribui para E_x e E_c , mas a correção da energia cinética, $T_c = T - T_s$, contribui apenas para E_c . Em termos dos orbitais de partícula única, a energia de troca é dada por

$$E_x[n] = -\frac{e^2}{2} \sum_{\substack{j,k \\ \sigma, \sigma'}} \int d^3r_1 \sum_{s_1} \int d^3r_2 \sum_{s_2} \frac{\psi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1 s_1) \psi_{k\sigma'}^*(\vec{r}_2 s_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2 s_2) \psi_{k\sigma'}(\vec{r}_1 s_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{e^2}{2} \sum_{s_1, s_2} \sum_{\substack{j, k \\ \sigma, \sigma'}} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{\psi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1) \chi_\sigma(s_1) \psi_{k\sigma'}^*(\vec{r}_2) \chi_{\sigma'}(s_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2) \chi_\sigma(s_2) \psi_{k\sigma'}(\vec{r}_1) \chi_{\sigma'}(s_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
&= -\frac{e^2}{2} \sum_{s_1, s_2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{j, k} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{\psi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1) \psi_{k\sigma'}^*(\vec{r}_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2) \psi_{k\sigma'}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \delta_{\sigma s_1} \delta_{\sigma' s_2} \delta_{\sigma s_2} \delta_{\sigma' s_1} \\
&= -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{j, k} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{\psi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1) \psi_{k\sigma'}^*(\vec{r}_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2) \psi_{k\sigma'}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \delta_{\sigma\sigma'} \\
&= -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \sum_{j, k} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{\psi_{j\sigma}^*(\vec{r}_1) \psi_{k\sigma}^*(\vec{r}_2) \psi_{j\sigma}(\vec{r}_2) \psi_{k\sigma}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \tag{2.34}
\end{aligned}$$

O principal problema do esquema de Kohn-Sham é que a expressão exata da energia de troca-correlação, em termos da densidade, é desconhecida⁸. Entretanto, existem muitas aproximações para o funcional E_{xc} (1, 3, 19–22). A mais popular é a Aproximação de Densidade Local (LDA⁹) (3) que consiste em considerar um sistema não-homogêneo como localmente homogêneo, e assumir que, em um elemento de volume dV , a energia de troca-correlação de um sistema não-homogêneo com densidade $n(\vec{r})$, é igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d^3 r = \int [e_x^{hom}(n(\vec{r})) + e_c^{hom}(n(\vec{r}))] d^3 r \tag{2.35}$$

onde e_{xc}^{hom} é a energia de troca-correlação (por volume) de um gás de elétrons homogêneo de densidade n .

O termo de troca, e_x^{hom} , é dado pelo funcional energia de troca de Dirac (1, 19)

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}, \tag{2.36}$$

e leva a

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3 r n(\vec{r})^{4/3}, \tag{2.37}$$

mas o termo de correlação, e_c^{hom} , é mais complicado e não pode ser determinado exata-

⁸O Teorema de Hohenberg-Kohn garante que E_{xc} é um funcional da densidade, mas E_x somente é conhecida em termos dos orbitais de partícula única (Eq. (2.34)), e a expressão exata para E_c (em termos dos orbitais ou da densidade) não é conhecida.

⁹Do inglês: *Local Density Approximation*.

mente. Algumas aproximações para e_c^{hom} largamente utilizadas (23, 24) são parametrizações de valores numéricos obtidos por Ceperley e Alder (25) em cálculos com Monte Carlo Quântico.

Embora muito utilizada em cálculos de estruturas de banda e energia total na física do estado sólido, a LDA não é, necessariamente, uma boa aproximação se a densidade $n(\vec{r})$ do sistema variar muito em relação a \vec{r} . A Aproximação Generalizada do Gradiente (GGA¹⁰) (26), por sua vez, tenta corrigir essa falha, expressando o funcional $E_{xc}[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ e do seu gradiente $\nabla n(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})). \quad (2.38)$$

Muitas formas para a função f têm sido apresentadas e constituem diferentes GGAs (26–28). Em muitos casos, resultados obtidos com GGA são melhores, em comparação com valores experimentais, do que aqueles obtidos com LDA (discussões sobre os desempenhos da LDA e das diferentes GGA podem ser encontradas na Refs. (29) e (30)).

Existem muitos estudos a respeito de funcionais $E_{xc}[n]$ e muitas propostas (como a Meta-GGA (31–34) e o SIC (23), por exemplo) que vão além das conhecidas LDA e GGA (35).

¹⁰Do inglês: *Generalized Gradient Approximation*.

Capítulo 3

O magnetismo orbital e a teoria do funcional da densidade de corrente

3.1 Introdução

O campo magnético é um importante elemento na física da matéria condensada¹ e sua interação com os elétrons pode ocorrer através do *spin* eletrônico ou da corrente orbital.

A DFT, na sua formulação padrão, não consegue tratar sistemas na presença de um campo magnético, pois nesse caso, o teorema original de Hohenberg-Kohn não é válido. Para haver um mapeamento unívoco entre a densidade do estado fundamental e a função de onda do estado fundamental é necessário incluir uma densidade de corrente e uma densidade de *spin* que se relacionem ao potencial vetor \vec{A} e ao campo magnético \vec{B} da mesma forma que a densidade de partículas $n(\vec{r})$ se relaciona ao potencial escalar v .

Para lidar com campos magnéticos duas generalizações da DFT foram desenvolvidas: a teoria do funcional da densidade de *spin* (SDFT²) (4–6) e a teoria do funcional da densidade de corrente (CDFT³) (7, 8). A SDFT trata apenas a interação do campo magnético com o *spin* eletrônico, incluindo o termo Zeeman

$$\int d^3r \hat{\vec{m}}(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

¹Como exemplos dessa importância podemos citar: para partículas localizadas, as regras de Hund, o diamagnetismo de Larmor, o paramagnetismo de Van Vleck e o paramagnetismo de Langevin; para partículas delocalizadas, o paramagnetismo de Pauli e o diamagnetismo de Landau.

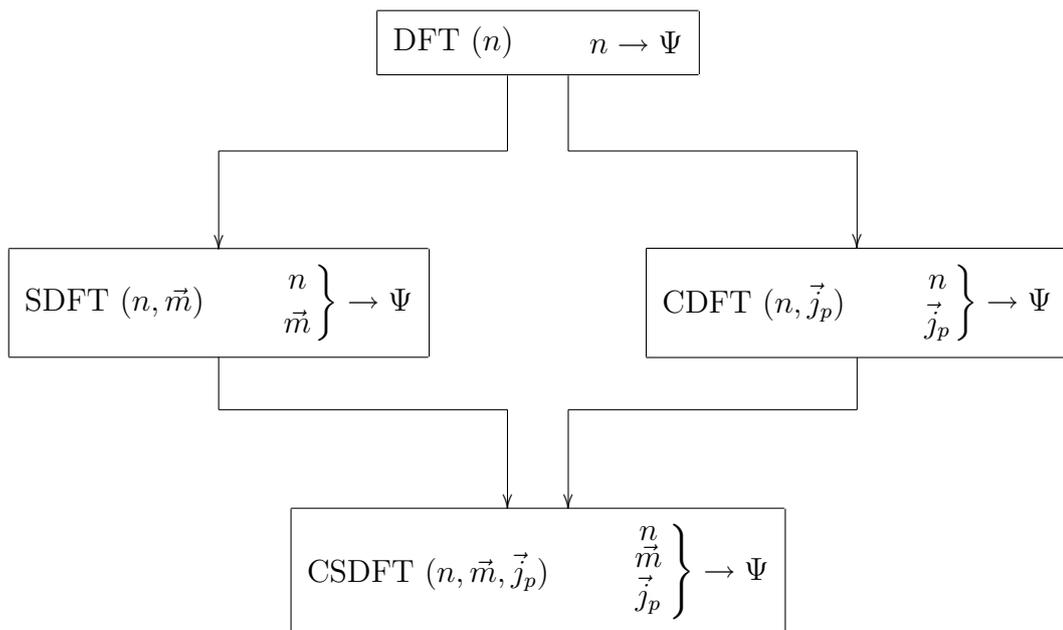
²Do inglês: *spin density functional theory*.

³Do inglês: *current-density functional theory*.

no Hamiltoniano e tomando os observáveis do estado fundamental como funcionais da densidade de partículas $n(\vec{r})$ e da densidade de magnetização de *spin* $\vec{m}(\vec{r})$.

Como a SDFT ignora as correntes orbitais, ela não é uma boa aproximação para tratar sistemas sujeitos a fortes campos magnéticos. Em tais casos, e em sistemas com camadas abertas onde correntes orbitais podem estar presentes mesmo com potencial vetor externo nulo ($\vec{A} = \vec{0}$), a CDFT é uma aproximação mais adequada, pois leva em conta o acoplamento do campo magnético com correntes orbitais. Em princípio, correntes orbitais espontâneas poderiam ser tratadas utilizando DFT. Na prática, entretanto, isso não é possível, pois a expressão da densidade de corrente, como um funcional apenas da densidade de partículas, não é conhecida. Por outro lado, correntes induzidas por campos magnéticos externos não podem ser tratados pela DFT, pois o acoplamento dessas correntes com o campo magnético externo não está incluído no Hamiltoniano da DFT. Na CDFT, os observáveis do estado fundamental são funcionais da densidade de partículas $n(\vec{r})$ e da densidade de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$.

O esquema a seguir mostra em termos de quais variáveis a função de onda Ψ pode ser univocamente determinada nas diferentes teorias: DFT, SDFT, CDFT e CSDF⁴.



⁴Do inglês: *current- and spin-density functional theory*.

3.2 Fundamentos da CDFT

O Hamiltoniano de um sistema de N elétrons, na presença de um campo magnético, é dado por⁵

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_i \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i) \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i v(\vec{r}_i) \\
&= - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \int d^3r \hat{n}(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) \right] + \\
&\quad \frac{e}{c} \int d^3r \hat{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}
\end{aligned} \tag{3.2}$$

onde os operadores densidade de partícula $\hat{n}(\vec{r})$ e densidade de corrente paramagnética $\hat{j}_p(\vec{r})$ são definidos como

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \tag{3.3}$$

$$\hat{j}_p = -\frac{i\hbar}{2m} \sum_i \left[\nabla_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \nabla_i \right]. \tag{3.4}$$

A densidade de corrente física $\vec{j}(\vec{r})$ está relacionada à densidade de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$ pela expressão

$$\vec{j}(\vec{r}) = \vec{j}_p(\vec{r}) + \frac{e}{mc} n(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}). \tag{3.5}$$

Embora apenas a corrente física $\vec{j}(\vec{r})$ seja invariante quanto ao calibre e satisfaça a equação de continuidade $\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}) = 0$, a CDFT padrão utiliza a densidade de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$ como variável básica⁶. Há três motivos para isso:

- 1) $\vec{j}_p(\vec{r})$ é uma variável intrínseca do sistema e pode ser determinada exclusivamente em termos da função de onda, sem necessidade de conhecimento do campo magnético;
- 2) o uso de $\vec{j}_p(\vec{r})$ como variável básica permite generalizar o teorema original de Hohenberg-Kohn para a CDFT (como será visto na Sec. 3.2.1). Tal generalização não é possível

⁵As interações do campo magnético com o *spin* eletrônico não são consideradas.

⁶Uma CDFT cujas variáveis básicas são $n(\vec{r})$ e $\vec{j}(\vec{r})$ foi desenvolvida por G. Diener (36).

em termos da densidade de corrente física $\vec{j}(\vec{r})$;

- 3) é impossível construir uma aproximação de densidade local (LDA) para um funcional de $\vec{j}(\vec{r})$, pois $\vec{j}(\vec{r}) = 0$ em um gás de elétrons com densidade constante sujeito a um campo magnético uniforme (veja Sec. 3.3).

3.2.1 O teorema de Hohenberg-Kohn da CDFT

O teorema de Hohenberg-Kohn da CDFT (8) afirma que a função de onda do estado fundamental, Ψ_0 , e conseqüentemente, todos os observáveis do estado fundamental, são univocamente determinados pelas densidades de partícula $n(\vec{r})$ e de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$.

Esse teorema não é válido em termos da densidade de corrente física $\vec{j}(\vec{r})$, pois uma transformação de calibre no potencial vetor mantém $\vec{j}(\vec{r})$ invariante mas fornece uma função de onda diferente (como será visto na Sec. 3.2.3). Assim, não existe uma relação unívoca entre a função de onda do estado fundamental e a densidade de corrente física.

A prova desse teorema é feita por *redução ao absurdo*. Considere dois sistemas não-degenerados sujeitos a diferentes potenciais escalares $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, e vetores $\vec{A}(\vec{r})$ e $\vec{A}'(\vec{r})$. Sejam Ψ_0 e Ψ'_0 as funções de onda do estado fundamental desses sistemas (com $\Psi_0 \neq \Psi'_0$), \hat{H} e \hat{H}' seus Hamiltonianos, e E_0 e E'_0 as correspondentes energias do estado fundamental. Suponha que os sistemas possuam as mesmas densidades $n(\vec{r})$ e $\vec{j}_p(\vec{r})$. A partir do princípio variacional para a função de onda, obtemos

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \int d^3r n(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot [\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}'(\vec{r})] + \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) [A^2(\vec{r}) - A'^2(\vec{r})] \quad (3.6)$$

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \int d^3r n(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot [\vec{A}'(\vec{r}) - \vec{A}(\vec{r})] + \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) [A'^2(\vec{r}) - A^2(\vec{r})]. \quad (3.7)$$

Somando as desigualdades (3.6) e (3.7) encontramos $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, que é um **absurdo**. Assim, na presença de potenciais escalares e vetores, diferentes funções de onda não podem originar o mesmo conjunto de densidades de partícula e de corrente paramagnética.

3.2.2 As equações autoconsistentes da CDFT

Na CDFT, a energia do estado fundamental é um funcional de $n(\vec{r})$ e $\vec{j}_p(\vec{r})$ dado por

$$E[n, \vec{j}_p] = T_s[n, \vec{j}_p] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n, \vec{j}_p] + \int d^3r n(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) \right] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (3.8)$$

onde o segundo e terceiro termos são, respectivamente, a energia de Hartree e a energia de troca-correlação, e $T_s[n, \vec{j}_p]$ é o funcional energia cinética não-interagente

$$T_s[n, \vec{j}_p] = \left\langle \Psi_0[n, \vec{j}_p] \left| - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right| \Psi_0[n, \vec{j}_p] \right\rangle. \quad (3.9)$$

A função de onda do estado fundamental de N elétrons não-interagentes, $\Psi_0[n, \vec{j}_p]$, é o determinante de Slater de N orbitais de partícula única, ψ_i , que são as N mais baixas soluções da equação de Schrödinger

$$\left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c} \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \right)^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}, \sigma) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (3.10)$$

com potenciais efetivos $v_{ef}[n, \vec{j}_p]$ e $\vec{A}_{ef}[n, \vec{j}_p]$.

Em termos dos orbitais de partícula única, as densidades de partícula e de corrente paramagnética podem ser escritas como

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 \quad (3.11)$$

$$\vec{j}_p(\vec{r}) = \left(-\frac{i\hbar}{2m} \right) \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \left\{ \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) \nabla \psi_i(\vec{r}, \sigma) - [\nabla \psi_i^*(\vec{r}, \sigma)] \psi_i(\vec{r}, \sigma) \right\}. \quad (3.12)$$

Multiplicando a Eq. (3.10) por ψ_i^* , integrando sobre todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) \left[\frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \nabla^2 + \frac{e}{c} (-i\hbar \nabla) \cdot \vec{A}_{ef}(\vec{r}) + \frac{e}{c} \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \cdot (-i\hbar \nabla) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \frac{e^2}{c^2} A_{ef}^2(\vec{r}) \right) + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \epsilon_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \\ \Rightarrow & \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\vec{r}, \sigma) + \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r v_{ef}(\vec{r}) |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 + \\ & \frac{e}{c} \frac{i\hbar}{2m} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \cdot \left[(\nabla \psi_i^*(\vec{r}, \sigma)) \psi_i(\vec{r}, \sigma) - \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) (\nabla \psi_i(\vec{r}, \sigma)) \right] + \\ & \quad \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r A_{ef}^2(\vec{r}) |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \\ \Rightarrow & T_s[n, \vec{j}_p] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int d^3r n(\vec{r}) v_{ef}(\vec{r}) - \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \\ & \quad - \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) A_{ef}^2(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde utilizamos as Eqs. (2.31), (3.11) e (3.12), e

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}, \sigma) (-i\hbar \nabla) \cdot \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}, \sigma) &= -i\hbar \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \nabla \cdot (\vec{A}_{ef}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}, \sigma)) \\ &= i\hbar \int d^3r (\nabla \psi_i^*(\vec{r}, \sigma)) \cdot \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}, \sigma). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Utilizando a Eq. (3.13), o funcional energia da Eq. (3.8) pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} E[n, \vec{j}_p] &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \int d^3r n(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v_{ef}(\vec{r})] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot [\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}_{ef}(\vec{r})] + \\ & \quad \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n, \vec{j}_p]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Minimizando esse funcional em relação a n , obtemos⁷

$$\begin{aligned}
\delta E[n, \vec{j}_p] &= E[n + \delta n, \vec{j}_p] - E[n, \vec{j}_p] \\
&= \sum_{i=1}^N \delta \epsilon_i + \int d^3 r [v(\vec{r}) - v_{ef}(\vec{r})] \delta n(\vec{r}) - \int d^3 r \delta v_{ef}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \delta E_{xc}[n, \vec{j}_p] - \\
&\quad \frac{e}{c} \int d^3 r \delta \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \cdot \vec{j}_p(\vec{r}) - \frac{e^2}{mc^2} \int d^3 r n(\vec{r}) \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \cdot \delta \vec{A}_{ef}(\vec{r}) + \\
&\quad \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3 r [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})] \delta n(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta n(\vec{r}) \\
&\quad = e^2 \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta n(\vec{r}) + \delta E_{xc}[n, \vec{j}_p] + \\
&\quad \int d^3 r [v(\vec{r}) - v_{ef}(\vec{r})] \delta n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3 r [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})] \delta n(\vec{r}). \tag{3.16}
\end{aligned}$$

Aqui utilizamos

$$\sum_{i=1}^N \delta \epsilon_i = \frac{e}{c} \int d^3 r \left[\vec{j}_p(\vec{r}) + \frac{e}{mc} n(\vec{r}) \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \right] \cdot \delta \vec{A}_{ef}(\vec{r}) + \int d^3 r n(\vec{r}) \delta v_{ef}(\vec{r}) \tag{3.17}$$

que é obtido a partir da Eq. (3.10), com o auxílio das Eqs. (2.31), (3.11), (3.12) e (3.14).

A partir da Eq. (3.16), utilizando a definição

$$\delta F[n] = \int \frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} \delta n(\vec{r}) d^3 r, \tag{3.18}$$

encontramos

$$\frac{\delta E[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} = e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) - v_{ef}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})]. \tag{3.19}$$

Assim, a condição de minimização $\frac{\delta E[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} = 0$ leva a

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{e^2}{2mc^2} [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})]. \tag{3.20}$$

⁷Durante a minimização, os potenciais v e \vec{A} são mantidos fixos, e os termos de ordem maior do que 1 em δ são desprezados.

Minimizando agora o funcional da Eq. (3.15) em relação a \vec{j}_p , obtemos (utilizando a Eq. (3.17))

$$\begin{aligned}
\delta E[n, \vec{j}_p] &= E[n, \vec{j}_p + \delta \vec{j}_p] - E[n, \vec{j}_p] \\
&= \sum_{i=1}^N \delta \epsilon_i - \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \delta \vec{A}_{ef}(\vec{r}) + \frac{e}{c} \int d^3r \delta \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot [\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}_{ef}(\vec{r})] - \\
&\quad \int d^3r n(\vec{r}) \delta v_{ef}(\vec{r}) - \frac{e^2}{mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \cdot \delta \vec{A}_{ef}(\vec{r}) + \delta E_{xc}[n, \vec{j}_p] \\
&= \frac{e}{c} \int d^3r (\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}_{ef}(\vec{r})) \cdot \delta \vec{j}_p(\vec{r}) + \delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]
\end{aligned} \tag{3.21}$$

que leva a

$$\frac{\delta E[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} = \frac{e}{c} [\vec{A}(\vec{r}) - \vec{A}_{ef}(\vec{r})] + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})}. \tag{3.22}$$

Aplicando a condição de minimização $\frac{\delta E[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} = 0$, encontramos

$$\frac{e}{c} \vec{A}_{ef}(\vec{r}) = \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p}. \tag{3.23}$$

Assim, a partir das Eqs. (3.20) e (3.23), os potenciais efetivos v_{ef} e \vec{A}_{ef} podem ser escritos como

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \left[A^2(\vec{r}) - \left(\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right)^2 \right] \tag{3.24}$$

e

$$\vec{A}_{ef}(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \tag{3.25}$$

onde o potencial de Hartree $v_H(\vec{r})$ é dado pela Eq. (2.21) e

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left[\frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{j}_p} \quad \text{e} \quad \vec{A}_{xc}(\vec{r}) = \frac{c}{e} \left[\frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \right]_n \tag{3.26}$$

são, respectivamente, os potenciais escalar e vetor de troca-correlação.

Substituindo as Eqs. (3.24) e (3.25) na Eq. (3.10), encontramos um conjunto auto-consistente de equações de um elétron da forma

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) + \frac{e}{c}\vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right)^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \left[A^2(\vec{r}) - \left(\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right)^2 \right] + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}, \sigma) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (3.27)$$

a partir do qual as propriedades do estado fundamental podem ser calculadas. A partir da Eq. (3.15), e utilizando as Eqs. (3.24–3.26), a energia do estado fundamental pode ser escrita como

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r n(\vec{r})v_{xc}(\vec{r}) - \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) + E_{xc}[n, \vec{j}_p]. \quad (3.28)$$

3.2.3 Transformações de calibre

Considere a transformação de calibre

$$\vec{A}(\vec{r}) \rightarrow \vec{A}(\vec{r}) - \nabla\Lambda(\vec{r}) \quad (3.29)$$

onde $\Lambda(\vec{r})$ é uma função arbitrária. Utilizando a Eq. (3.5) e o fato de que $n(\vec{r})$ e $\vec{j}(\vec{r})$ são invariantes sob essa transformação, a transformação sofrida pela densidade de corrente paramagnética é

$$\vec{j}_p(\vec{r}) \rightarrow \vec{j}_p(\vec{r}) + \frac{e}{mc} n(\vec{r}) \nabla\Lambda(\vec{r}) \quad (3.30)$$

e pela função de onda do estado fundamental é

$$\Psi[n, \vec{j}_p] \rightarrow \exp \left[i \frac{e}{\hbar c} \sum_{j=1}^N \Lambda(\vec{r}_j) \right] \Psi[n, \vec{j}_p]. \quad (3.31)$$

Substituindo a Eq. (3.31) na Eq. (3.9) e em

$$F[n, \vec{j}_p] = \langle \Psi[n, \vec{j}_p] | H_0 | \Psi[n, \vec{j}_p] \rangle \quad (3.32)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do gás de elétrons homogêneo

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.33)$$

é facilmente verificado que os funcionais $F[n, \vec{j}_p]$ e $T_s[n, \vec{j}_p]$ transformam-se segundo

$$F[n, \vec{j}_p] \rightarrow F[n, \vec{j}_p] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \nabla \Lambda(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) |\nabla \Lambda(\vec{r})|^2 \quad (3.34)$$

$$T_s[n, \vec{j}_p] \rightarrow T_s[n, \vec{j}_p] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \nabla \Lambda(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r}) |\nabla \Lambda(\vec{r})|^2. \quad (3.35)$$

Como a relação entre $F[n, \vec{j}_p]$ e $T_s[n, \vec{j}_p]$ é dada por

$$F[n, \vec{j}_p] = T_s[n, \vec{j}_p] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n, \vec{j}_p], \quad (3.36)$$

a transformação sofrida pela energia de troca-correlação é

$$E_{xc} \left[n, \vec{j}_p + \frac{e}{mc} n \nabla \Lambda \right] = E_{xc}[n, \vec{j}_p]. \quad (3.37)$$

Como Λ é arbitrário, E_{xc} satisfaz a Eq. (3.37) se for um funcional da vorticidade \vec{v}

$$\vec{v}(\vec{r}) = \nabla \times \frac{\vec{j}_p(\vec{r})}{n(\vec{r})} \quad (3.38)$$

que é uma quantidade invariante sob transformações de calibre⁸.

Assim, podemos escrever

$$E_{xc}[n, \vec{j}_p] = \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}] \quad (3.39)$$

⁸É fácil verificar, usando as Eqs. (3.30) e (3.38), que \vec{v} permanece invariante sob uma transformação de calibre dada por (3.29).

onde \bar{E}_{xc} é um funcional de n e \vec{v} .

Minimizando a Eq. (3.39) em relação a n

$$\begin{aligned}
v_{xc}(\vec{r}) &= \left[\frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{j}_p} = \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{j}_p} = \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}[n, \vec{j}_p]]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{j}_p} \\
&= \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}[n, \vec{j}_p]]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{v}=cte} + \int \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r}')} \cdot \frac{\delta \vec{v}(\vec{r}')}{\delta n(\vec{r})} d^3 r' \\
&= \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{v}} + \int \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r}')} \cdot \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[\nabla' \times \frac{\vec{j}_p(\vec{r}')}{n(\vec{r}')} \right] d^3 r' \\
&= \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{v}} + \int \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r}')} \cdot \left(-\nabla' \times \frac{\vec{j}_p(\vec{r}')}{n^2(\vec{r}')} \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r' \\
&= \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{v}} - \left(\nabla \times \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r})} \right) \cdot \frac{\vec{j}_p(\vec{r})}{n^2(\vec{r})}
\end{aligned} \tag{3.40}$$

e substituindo na Eq. (3.24), obtemos

$$\begin{aligned}
v_{ef}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n} \right]_{\vec{j}_p} + \frac{e^2}{2mc^2} [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})] \\
&= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{v}} - \\
&\quad \frac{\vec{j}_p(\vec{r})}{n^2(\vec{r})} \cdot \left(\nabla \times \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r})} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} [A^2(\vec{r}) - A_{ef}^2(\vec{r})].
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Agora, minimizando Eq. (3.39) em relação \vec{j}_p

$$\begin{aligned}
\frac{e}{c} \vec{A}_{xc}(\vec{r}) &= \left[\frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \right]_n = \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \right]_n = \int \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r}')} \cdot \frac{\delta \vec{v}(\vec{r}')}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} d^3 r' \\
&= \int \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r}')} \cdot \frac{\delta}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \left(\nabla' \times \frac{\vec{j}_p(\vec{r}')}{n(\vec{r}')} \right) d^3 r' = \frac{1}{n(\vec{r})} \nabla \times \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r})},
\end{aligned} \tag{3.42}$$

a partir da Eq. (3.25), encontramos

$$\vec{A}_{ef}(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) + \frac{c}{e} \frac{1}{n(\vec{r})} \nabla \times \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r})}. \tag{3.43}$$

Substituindo a Eq. (3.43) na Eq. (3.41) e utilizando a Eq. (3.5), podemos reescrever os potenciais efetivos como

$$v'(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) - \frac{e}{c} \frac{\vec{j}(\vec{r})}{n(\vec{r})} \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) - \frac{e^2}{2mc^2} A_{xc}^2(\vec{r}) \quad (3.44)$$

$$\vec{A}_{ef}(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r}), \quad (3.45)$$

onde os potenciais vetor e escalar de troca-correlação são, respectivamente,

$$\frac{e}{c} \vec{A}_{xc}(\vec{r}) = \frac{1}{n(\vec{r})} \nabla \times \left. \frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta \vec{v}(\vec{r})} \right|_n \quad (3.46)$$

e

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left[\frac{\delta \bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]}{\delta n(\vec{r})} \right]_{\vec{v}}. \quad (3.47)$$

Assim, em termos dos novos potenciais v_{xc} e \vec{A}_{xc} dados pelas Eqs. (3.46) e (3.47), o esquema autoconsistente (Eq. (3.27)) pode ser escrito como

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) + \frac{e}{c} \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right)^2 + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) - \frac{e}{c} \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \cdot \left(\frac{\vec{j}(\vec{r})}{n(\vec{r})} + \frac{e}{2mc} \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right) \right\} \psi_i(\vec{r}, \sigma) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}, \sigma). \quad (3.48)$$

Uma característica importante do esquema autoconsistente acima é sua covariância sob transformações de calibre. Isso significa que, se ψ_j é solução da Eq. (3.48) com um potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$, então $\psi_j \exp \left[i \frac{e}{\hbar c} \Lambda(\vec{r}_j) \right]$ é solução da mesma equação com potencial vetor $\vec{A}(\vec{r}) - \nabla \Lambda(\vec{r})$. Note que a nova função de onda e o novo potencial vetor correspondem, respectivamente, às transformações de calibre da função de onda anterior (conforme Eq. (3.31)) e do potencial vetor anterior (segundo Eq. (3.29)). Essa característica da Eq. (3.48) é uma consequência da invariância quanto ao calibre de \vec{j} , \vec{A}_{xc} e v_{xc} .

Outra característica igualmente importante é que a Eq. (3.48) satisfaz a equação de

continuidade $\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}) = 0$. Veja:

Tome o complexo conjugado da Eq. (3.48), multiplique por ψ_i e some sobre todos os i 's. Subtraia essa equação da equação resultante de multiplicar a Eq. (3.48) por ψ_i^* e somar sobre todos os i 's. O resultado será

$$\frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \left[\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \left(\nabla \cdot \vec{A}'(\vec{r}) \right) + \phi_i^*(\vec{r}) \vec{A}'(\vec{r}) \cdot (\nabla \phi_i(\vec{r})) + \phi_i(\vec{r}) \vec{A}'(\vec{r}) \cdot (\nabla \phi_i^*(\vec{r})) \right] + \left(-\frac{i\hbar}{2m} \right) \sum_{i=1}^N \left[\phi_i^*(\vec{r}) (\nabla^2 \phi_i(\vec{r})) - \phi_i(\vec{r}) (\nabla^2 \phi_i^*(\vec{r})) \right] = 0 \quad (3.49)$$

que leva a

$$\nabla \cdot \left[\left(-\frac{i\hbar}{2m} \right) \sum_{i=1}^N \left[\phi_i^*(\vec{r}) (\nabla \phi_i(\vec{r})) - (\nabla \phi_i^*(\vec{r})) \phi_i(\vec{r}) \right] \right] + \frac{e}{mc} \left[\left(\sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \right) \left(\nabla \cdot \vec{A}'(\vec{r}) \right) + \nabla \left(\sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \right) \cdot \vec{A}'(\vec{r}) \right] = 0. \quad (3.50)$$

Utilizando as Eqs. (3.5), (3.11), (3.12) e (3.47), e a identidade⁹

$$\nabla \cdot \left[n(\vec{r}) \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right] = 0 \quad (3.51)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{j}_p(\vec{r}) + \frac{e}{mc} \left[n(\vec{r}) \left(\nabla \cdot \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \right) + (\nabla n(\vec{r})) \cdot \vec{A}_{ef}(\vec{r}) \right] &= 0 \\ \Rightarrow \nabla \cdot \left[\vec{j}_p(\vec{r}) + \frac{e}{mc} n(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}) \right] &= 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}) = 0. \end{aligned} \quad (3.52)$$

3.3 Aproximação de densidade local

Como na DFT, a expressão exata para o funcional de troca-correlação da CDFT, $\bar{E}_{xc}[n, \vec{v}]$, não é conhecida. Por isso, é necessário utilizar aproximações para esse termo.

⁹A identidade dada pela Eq. (3.51) surge diretamente da Eq. (3.46).

A aproximação mais conhecida na CDFT é a LDA¹⁰

$$\bar{E}_{xc}^{LDA}[n, \vec{v}] = \int d^3r e_{xc}(n(\vec{r}), |\vec{v}(\vec{r})|) \quad (3.53)$$

onde $e_{xc}(n(\vec{r}), |\vec{v}(\vec{r})|)$ é a energia de troca-correlação (por volume) de um gás de elétrons homogêneo em um campo magnético uniforme \vec{B} . A partir da Eq. (3.39), utilizando a Eq. (3.5) e o fato de que $\vec{j} = 0$ em sistemas uniformes¹¹, a uniformidade de \vec{B} implica na uniformidade de \vec{v} , que pode ser escrita como

$$\vec{v} = -\frac{e}{mc}\vec{B}. \quad (3.54)$$

Na presença de um fraco e uniforme campo magnético, a energia do estado fundamental (por volume) de um gás uniforme de elétrons interagentes (com densidade n) é dada, até segunda ordem em B , por

$$e(n, B) = e(n, 0) - \frac{1}{2}\chi_L(n)B^2 \quad (3.55)$$

onde $e(n, 0)$ é a energia do estado fundamental (por volume) na ausência de campo magnético e χ_L é a susceptibilidade (diamagnética) de Landau.

Similarmente, para um gás uniforme de elétrons não-interagentes (com a mesma densidade)

$$e^0(n, B) = e^0(n, 0) - \frac{1}{2}\chi_L^0(n)B^2. \quad (3.56)$$

onde o índice 0 indica a ausência de interações elétron-elétron. Subtraindo as Eqs. (3.55) e (3.56) encontramos

$$e_{xc}(n, B) = e_{xc}(n, 0) - \frac{1}{2}(\chi_L(n) - \chi_L^0(n))B^2. \quad (3.57)$$

Inserindo a Eq. (3.57) na Eq. (3.53) e usando a Eq. (3.54) obtemos

¹⁰A LDA da CDFT é conceitualmente muito similar à LDA da DFT.

¹¹O fato de que $\vec{j} = 0$ em um sistema homogêneo sujeito a um campo magnético uniforme impede a construção de aproximações LDA para funcionais de \vec{j} . Esse foi um dos motivos apontados na Sec. 3.2 (p. 32) para que a densidade de corrente física \vec{j} não fosse utilizada como variável básica da CDFT.

$$\overline{E}_{xc}^{LDA}[n, \vec{\nu}] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int \left[\frac{mk_F}{24\pi^2} \left(\frac{\chi_L}{\chi_L^0} - 1 \right) \right] |\vec{\nu}(\vec{r})|^2 d^3r \quad (3.58)$$

onde k_F é o vetor de onda de Fermi e

$$\chi_L^0 = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 m c^2}. \quad (3.59)$$

A energia de troca-correlação por volume na ausência de campos magnéticos, $e_{xc}(n, 0)$, é conhecida (a partir de cálculos Monte Carlo quântico) em duas (37) e três (25) dimensões e a razão χ_L/χ_L^0 foi calculada por Vignale, Rasolt e Geldart em (38).

Além dessa expressão até $O(|\vec{\nu}|^2)$ para \overline{E}_{xc}^{LDA} (Eq. (3.58)), válida apenas para campos magnéticos fracos, existem poucos funcionais E_{xc} conhecidos, a maioria difíceis de serem implementados ou restritos a situações especiais:

- para um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos, Danz e Glasser (17) encontraram a seguinte expressão para a energia de troca (por volume), válida quando apenas o primeiro nível da Landau está ocupado,

$$e_x(n, B) = \frac{\pi e^2 \hbar}{m \omega_c} n^2 \left[\ln \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3 n^2}{m^3 \omega_c^3} \right) - 3 + \mathbb{C} \right] \quad (3.60)$$

onde $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ é a frequência *cyclotron* e $\mathbb{C} = 0.577215\dots$ é a constante de Euler (39).

O trabalho de Danz e Glasser será discutido mais detalhadamente no Cap. 5, onde a Eq. (3.60) será deduzida e generalizada.

- para um gás de elétrons bidimensional sujeito a campos magnéticos, Glasser e Horing (40) obtiveram a seguinte expressão para a energia de troca (válida para qualquer amplitude de campo magnético)

$$e_x(n, B) = -\frac{e^2}{2\pi} \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} \right)^{3/2} [F_1(k) + 2F_2(k) + 2F_3(k)] \quad (3.61)$$

com

$$F_1(k) := \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-x} (L_k(x))^2 dx = \pi^{1/2} {}_3F_2 \left(-k, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1; 1 \right) \quad (3.62)$$

$$F_2(k) := \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-x} L_k(x) L_{k-1}(x) dx = \frac{k}{2} \pi^{1/2} {}_3F_2 \left(1 - k, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; 2, 2; 1 \right) \quad (3.63)$$

$$F_3(k) := \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-x} \left(L_{k-1}^{(1)}(x) \right)^2 dx = \frac{2k\Gamma(k + \frac{1}{2})}{(k-1)!} {}_3F_2 \left(-k, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2, -k - \frac{1}{2}; 1 \right) \quad (3.64)$$

onde ${}_pF_q(a, b, c; d, e; z)$ é a função hipergeométrica generalizada (39). Aqui e_x denota a energia de troca por área, $k := \left[\frac{\mu}{\omega_c} \right]$ é o maior inteiro menor ou igual a $\frac{\mu}{\omega_c}$, μ é o potencial químico, $L_k(x)$ é um polinômio de Laguerre e $L_k^{(1)}(x)$ é a função de Laguerre correspondente;

- a energia de correlação foi calculada por Horing, Danz e Glasser (41) utilizando a Aproximação de Fase Aleatória (RPA¹²). Eles encontraram a seguinte expressão (válida apenas para campos magnéticos muito altos, onde apenas o mais baixo nível de Landau está ocupado) para a energia de correlação por volume:

$$e_c(n, B) = \frac{e^2}{32\pi^3} r \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \ln(r) \quad (3.65)$$

válida para $r := \frac{\hbar\omega_p^2}{4\mu\omega_c} < 1$ e $\omega_p < \omega_c$, onde $\omega_p = \frac{4\pi ne^2}{m}$ é a frequência de plasma;

- outras expressões para energia de troca-correlação, válidas para diferentes amplitudes de campo magnético, foram obtidas por Skudlarski e Vignale (42) utilizando a RPA¹³;
- uma detalhada investigação numérica dos efeitos de troca-correlação em fortes campos magnéticos utilizando o método de Singwi, Tosi, Land e Sjölander (STLS) foi feita por Takada e Goto (43).

Além das expressões citadas acima, que permitem derivar funcionais do tipo LDA, existe também um funcional do tipo *ad hoc* (que não é fundamentado no teorema de Hohenberg-Kohn da CDFT) (44) e um funcional do tipo meta-GGA que não pode ser implementado autoconsistentemente (45, 46).

¹²Do inglês: *Random-phase Approximation*.

¹³Detalhes desse trabalho serão discutidos no Capítulo 6.

Essa escassez de funcionais para a CDFT é a principal motivação deste trabalho, que dedica-se

- (i) ao estudo das energias de troca de sistemas tridimensionais na presença de campos magnéticos (Cap. 5 e 6)
- (ii) e à busca de novas abordagens para a construção de funcionais da densidade de corrente a partir dos termos de polarização orbital (Cap. 8).

Capítulo 4

Gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos

4.1 Introdução

A principal motivação deste trabalho é a busca por novas abordagens que possibilitem a construção de funcionais para a CDFT. Nesse sentido, seguimos três linhas de pesquisa: **(i)** a análise do efeito de altos campos magnéticos na energia de troca de um gás de elétrons tridimensional (Cap. 5 e 6); **(ii)** a construção de modelos simples para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos ultrafortes e a descrição do comportamento da blindagem de cargas em resposta aos efeitos do campo magnético (Cap. 7); **(iii)** a determinação de um vínculo entre os tratamentos fenomenológicos e de primeiros princípios do magnetismo orbital na DFT (Cap. 8).

Embora os sistemas tratados na última linha de pesquisa sejam constituídos por íons de camadas abertas em matrizes metálicas, nas duas primeiras linhas trabalhamos basicamente com o gás de elétrons tridimensional. Por isso, é essencial entender a interação do campo magnético com o gás de elétrons e o efeito do campo sobre algumas grandezas, como a densidade e a energia cinética.

Neste capítulo descrevemos o gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos, discutindo os fenômenos produzidos pela interação do campo magnético com os elétrons (Sec. 4.3) e as mudanças sofridas pela densidade e pela energia cinética (Sec. 4.4). Na Sec. 4.5 analisamos a relação do fator g com a degenerescência dos subníveis

de Landau e na Sec. 4.6 definimos o limite quântico para fortes campos magnéticos e determinamos em que condições ele ocorre. Para entendermos as alterações sofridas pelo gás de elétrons devido ao campo magnético, o gás de elétrons tridimensional na ausência de campos magnéticos é descrito na Sec. 4.2. Convém ressaltar que as discussões apresentadas nas Secs. 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 são conhecidas e podem ser encontradas em livros-texto e artigos de pesquisa, mas algumas das expressões determinadas na Sec. 4.6 são originais.

4.2 O gás de elétrons tridimensional na ausência de campos magnéticos

Antes de discutir, nas Secs. 4.3 e 4.4, o efeito do campo magnético sobre algumas propriedades do gás de elétrons tridimensional (3D), nesta Seção descrevemos brevemente o gás de elétrons 3D na ausência de campos magnéticos.

Em três dimensões, a equação de Schrödinger de um elétron livre na ausência de campos magnéticos é

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}), \quad (4.1)$$

com soluções na forma de ondas planas

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4.2)$$

e energia

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (4.3)$$

Considerando os elétrons confinados em um cubo de lado a , as condições de contorno para a função de onda impõem que as coordenadas k_x , k_y e k_z do vetor de onda sejam múltiplos inteiros de $2\pi/a$. Assim, a densidade de estados no espaço k é

$$D = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}. \quad (4.4)$$

Uma vez que a energia de cada elétron é proporcional a k^2 , os estados ocupados no espaço k por um sistema de N elétrons no estado fundamental formam uma esfera conhecida como *esfera de Fermi*. O raio dessa esfera é k_F (chamado *momento de Fermi*) e a energia na sua superfície é a *energia de Fermi*

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (4.5)$$

que separa, a temperatura nula, os estados ocupados (dentro da esfera) dos estados vazios (fora da esfera).

Como o volume da esfera de Fermi é $4\pi k_F^3/3$ e a densidade de estados é dada pela Eq. (4.4), o número de elétrons é

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi k_F^3}{3} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V, \quad (4.6)$$

onde o fator 2 é devido à degenerescência de *spin*.

A partir da Eq. (4.6) obtemos a densidade do gás de elétrons tridimensional na ausência de campos magnéticos

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (4.7)$$

Frequentemente o parâmetro adimensional r_s é usado para a densidade. Em unidades de comprimento, $r_s a_0$ representa a distância típica entre dois elétrons e é definido como o raio de uma esfera (chamada esfera de Wigner-Seitz) que contém exatamente um elétron.

Assim

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} (r_s a_0)^3 \quad (4.8)$$

e

$$n = \frac{3}{4\pi r_s^3 a_0^3}, \quad (4.9)$$

onde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (4.10)$$

é o raio de Bohr. Note que as Eqs. (4.7) e (4.9) levam à relação

$$r_s a_0 k_F = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} = \frac{1}{\alpha} \quad (4.11)$$

onde $\alpha \approx 1.92$ é uma constante adimensional.

Como no gás de elétrons livres cada elétron possui apenas energia cinética, a partir das Eqs. (4.3) e (4.4) encontramos a densidade de energia cinética (por volume) do gás de elétrons tridimensional na ausência de campos magnéticos

$$t = \frac{T}{V} = \int_0^{k_F} 2 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} k_F^5 = \frac{3\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{10m} n^{5/3}. \quad (4.12)$$

4.3 Paramagnetismo de Pauli e Diamagnetismo de Landau

Num gás de elétrons livres, o campo magnético age sobre os spins dos elétrons, produzindo um fenômeno conhecido como *paramagnetismo de Pauli* ou sobre o movimento orbital dos elétrons, produzindo o fenômeno do *diamagnetismo de Landau*.

Considerando, inicialmente, apenas as interações do campo magnético externo com o *spin* eletrônico (*paramagnetismo de Pauli*), o Hamiltoniano de cada elétron é dado por

$$H = \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \right] \quad (4.13)$$

onde m é a massa do elétron¹ e $\vec{\mu}$ é o momento magnético.

Para um campo magnético \vec{B} unidirecional (tomando o eixo z na direção do campo magnético), o Hamiltoniano da Eq. (4.13) pode ser reescrito como

$$H = \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \mu_z B \right], \quad (4.14)$$

onde μ_z é a componente z do momento magnético

¹A massa m deve ser substituída pela massa efetiva m^* , quando $m^* \neq m$.

$$\mu_z = -g\mu_0\sigma, \quad (4.15)$$

escrita em termos do fator g , do magneton de Bohr

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (4.16)$$

e do *spin* do elétron ($\sigma = \frac{1}{2} \equiv \textit{spin-up}$ e $\sigma = -\frac{1}{2} \equiv \textit{spin-down}$).

Assim, a Eq. (4.14) leva a

$$H = \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + g\mu_0 B \sigma \right], \quad (4.17)$$

e, para um campo magnético constante, a energia de cada elétron é dada por

$$\epsilon(\vec{k}, \sigma) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + g\mu_0 B \sigma. \quad (4.18)$$

Considerando agora apenas a interação do campo magnético externo com o movimento orbital dos elétrons (*diamagnetismo de Landau*), o Hamiltoniano de um elétron na presença de um campo magnético uniforme na direção z , $\vec{B} = B\hat{z}$, é dado por

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2, \quad (4.19)$$

onde o potencial vetor \vec{A} é definido pela relação

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad (4.20)$$

a menos de uma transformação de calibre

$$\vec{A}(\vec{r}) \rightarrow \vec{A}(\vec{r}) - \nabla \Lambda(\vec{r}). \quad (4.21)$$

Entre os calibres mais utilizados estão o calibre de Landau

$$\vec{A} = xB\hat{j} \quad (4.22)$$

e o calibre simétrico

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}. \quad (4.23)$$

Embora o resultado físico independa da escolha do calibre, essa escolha pode facilitar a realização de alguns cálculos específicos: o calibre de Landau, por exemplo, é conveniente no estudo de sistemas com simetria translacional, uma vez que ele é invariante sob translações na direção y ; já o calibre simétrico, que é invariante sob rotações em torno do eixo z , é uma boa escolha para o estudo de sistemas com simetria circular.

Optando pelo calibre de Landau, $\vec{A} = xB\hat{j}$, e utilizando a Eq. (4.19) podemos escrever a equação de Schrödinger

$$\frac{1}{2m} \left[p_x^2 + \left(p_y + \frac{e}{c}xB \right)^2 + p_z^2 \right] \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z), \quad (4.24)$$

cuja solução tem a forma

$$\psi(x, y, z) = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x). \quad (4.25)$$

Substituindo a Eq. (4.25) na Eq. (4.24) e fazendo

$$x' = x + \frac{\hbar c}{eB} k_y \quad (4.26)$$

encontramos

$$\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\frac{eB}{mc} \right)^2 x'^2 \right] f(x') = \left(\epsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) f(x') \quad (4.27)$$

que pode ser vista como a equação de Schrödinger de um oscilador harmônico unidimensional com frequência igual à frequência *cyclotron*

$$\omega_c = \frac{eB}{mc}. \quad (4.28)$$

Assim, a Eq. (4.27) pode ser reescrita como

$$\left[\frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m \omega_c^2 x^2 \right] f_L(x) = \hbar \omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) f_L(x) \quad (4.29)$$

e a energia de cada elétron é dada por

$$\epsilon(L, k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right), \quad (4.30)$$

onde $L = 0, 1, 2, \dots$

Comparando a energia dada pela Eq. (4.30) com a energia de um elétron livre na ausência de campos magnéticos (Eq. (4.3)), notamos que, uma vez que não há componentes da força de Lorentz na direção z , a energia do movimento nessa direção não é afetada pelo campo, e continua a ser $\hbar^2 k_z^2 / (2m)$. Entretanto, a energia do movimento perpendicular ao campo (que era $\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2) / (2m)$ na ausência de campos magnéticos) é quantizada, num fenômeno conhecido como *quantização orbital*. O conjunto de todos os estados eletrônicos com um dado L é chamado de *L-ésimo nível de Landau*.

Além disso, a partir das Eqs. (4.3) e (4.30) verificamos que no plano $k_x - k_y$ os estados de elétrons livres, na presença do campo magnético, ocupam círculos (conforme Fig. 4.1(a)) cujos raios são dados por

$$r^2 = k_x^2 + k_y^2 = \frac{2m}{\hbar} \omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) = 2 \frac{eB}{\hbar c} \left(L + \frac{1}{2} \right). \quad (4.31)$$

A área de cada círculo é

$$A(L) = \pi r^2 = 2\pi \frac{eB}{\hbar c} \left(L + \frac{1}{2} \right) \quad (4.32)$$

e a área entre dois círculos consecutivos é

$$\Delta A = A(L+1) - A(L) = 2\pi \frac{eB}{\hbar c} \quad \forall L. \quad (4.33)$$

No espaço k os estados eletrônicos ocupam cilindros coaxiais e paralelos ao campo magnético (Fig. 4.1(b)), com raios dados pela Eq. (4.31). A máxima ocupação dos cilindros é determinada pela energia de Fermi. Como a energia de Fermi é a mesma para

todos os níveis de Landau ocupados, a esfera de Fermi cruza os cilindros de Landau nos seus pontos de ocupação máxima.

Combinando o paramagnetismo de Pauli com o diamagnetismo de Landau, a energia de cada elétron é dada por

$$\epsilon(L, k_z, \sigma) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) + g\mu_0 B\sigma \quad (4.34)$$

onde $L = 0, 1, 2, \dots$ indica os níveis de Landau e $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ é o *spin* do elétron.

4.4 Energia de Fermi, densidade e energia cinética na presença de campos magnéticos

Conhecendo o espectro de energia de um gás de elétrons tridimensional na presença de um campo magnético uniforme (Eq. (4.34)), a energia de Fermi (mais alta energia entre

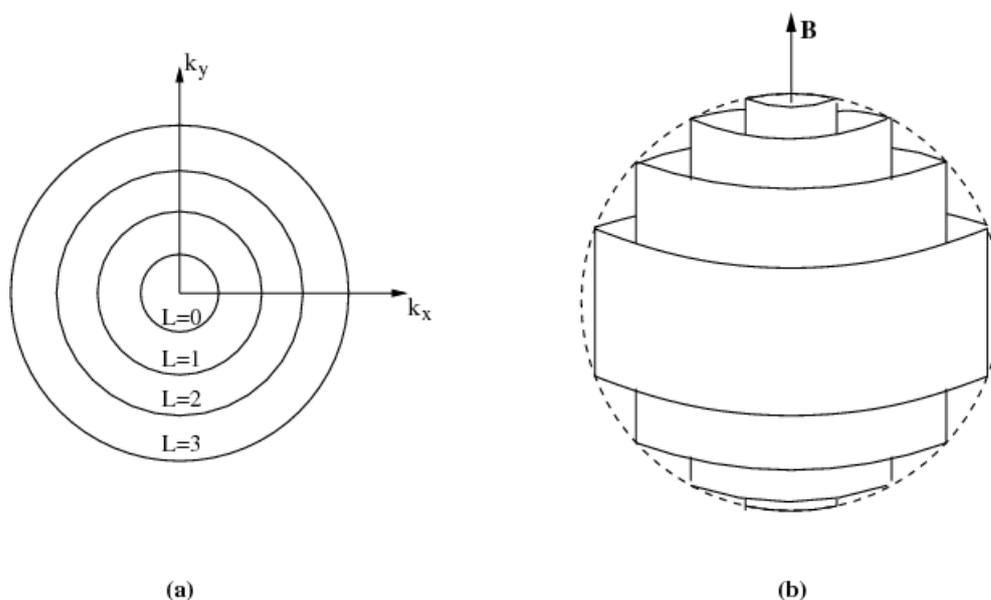


Figura 4.1. Estados eletrônicos permitidos para um gás de elétrons tridimensional sujeito a um campo magnético uniforme na direção z . Em (a) estados permitidos no plano $k_x - k_y$ e em (b) estados permitidos no espaço k . Cada cilindro corresponde a um nível de Landau e estados eletrônicos entre cilindros consecutivos não são permitidos. A esfera tracejada em (b) é a esfera de Fermi, que determina a máxima ocupação de cada nível.

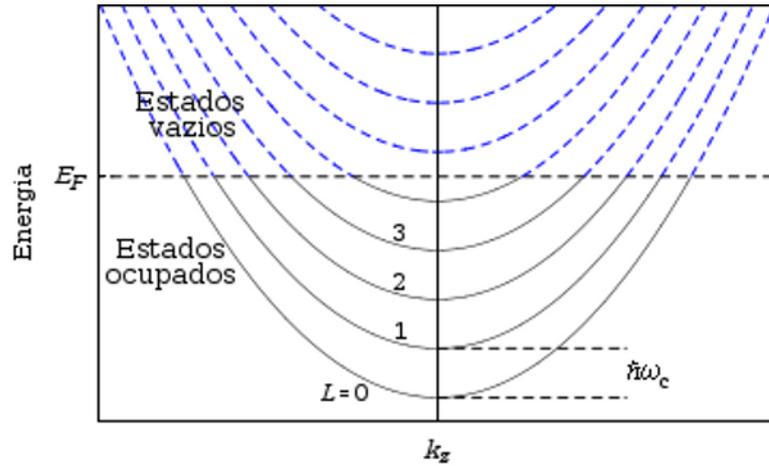


Figura 4.2. Energia de um elétron (Eq. (4.34)) como função de k_z para $g = 0$. A energia de Fermi determina os mais altos estados ocupados: abaixo de E_F todos os estados estão ocupados, e acima, todos os estados estão vazios. Para $k_z = 0$ a distância entre dois níveis consecutivos é $\hbar\omega_c$.

os estados ocupados) é

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_{FL}^{\sigma 2}}{2m} + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) + g\mu_0 B\sigma, \quad (4.35)$$

onde k_{FL}^{σ} é o momento de Fermi do subnível² (L, σ) e corresponde ao estado ocupado de mais alta energia desse subnível. Como a energia de Fermi é a mesma para todos os níveis ocupados, o subnível de mais baixa energia do nível $L = 0$ apresenta o maior momento de Fermi (e conseqüentemente, a maior ocupação, como veremos na Eq. (4.40)). Abaixo da energia de Fermi todos os estados são completamente ocupados, e acima, são vazios. A Fig. 4.2 mostra o comportamento parabólico da energia (Eq. (4.34)) em função de k_z , com $g = 0$, apresentando os estados ocupados (abaixo de E_F) e vazios (acima de E_F).

Como a densidade de estados no espaço k é

$$D = \frac{V}{(2\pi)^3}, \quad (4.36)$$

o número de estados em cada cilindro, por unidade de k_z e por componente de spin, é

$$D \cdot A(L) - D \cdot A(L - 1) = D \cdot \Delta A = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 2\pi \frac{eB}{\hbar c} = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{1}{l^2} \quad (4.37)$$

²Cada nível de Landau L possui dois subníveis: o subnível *spin-up* e o subnível *spin-down*.

onde $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ é o comprimento magnético.

Logo, o número de estados ocupados é

$$N = \sum_L \sum_\sigma \int_{-k_{FL}^\sigma}^{k_{FL}^\sigma} \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{eB}{\hbar c} dk_z = \frac{V}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} \sum_L \sum_\sigma k_{FL}^\sigma \quad (4.38)$$

e a densidade no espaço real ($n = N/V$) é dada por

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} \sum_L \sum_\sigma k_{FL}^\sigma. \quad (4.39)$$

Dessa forma, cada subnível (L, σ) tem densidade

$$n_L^\sigma = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} k_{FL}^\sigma. \quad (4.40)$$

Note que, como n_L^σ é proporcional a k_{FL}^σ , o subnível menos energético do nível $L = 0$ possui a maior densidade (pois possui o maior k_F).

A energia cinética (T) de um gás de elétrons tridimensional exposto a um campo magnético uniforme pode ser decomposta em duas componentes: uma componente longitudinal (T^\parallel) devido ao movimento dos elétrons na direção paralela ao campo, e uma componente transversal (T^\perp) devido ao movimento dos elétrons na direção perpendicular ao campo

$$T = T^\perp + T^\parallel. \quad (4.41)$$

Segundo a Eq. (4.34), a energia cinética longitudinal de cada elétron é $\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ e a energia cinética transversal é quantizada em níveis de Landau como

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 \rightarrow \hbar \omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right).$$

Assim, a densidade de energia cinética (por volume) é

$$\begin{aligned}
t = \frac{T^{\parallel} + T^{\perp}}{V} &= \sum_L \sum_{\sigma} \int_{-k_{FL}^{\sigma}}^{k_{FL}^{\sigma}} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{eB}{\hbar c} \left[\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right] dk_z \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} \sum_L \sum_{\sigma} \left[\frac{\hbar^2 k_{FL}^{\sigma 3}}{6m} + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) k_{FL}^{\sigma} \right]. \quad (4.42)
\end{aligned}$$

Quando apenas o subnível ($L = 0, \downarrow$) é preenchido, a densidade de partículas (Eq. (4.39)) e a energia cinética por volume (Eq. (4.42)) são dadas por

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} k_{F0}^{\downarrow} \quad (4.43)$$

e

$$t = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} \left[\frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 3}}{6m} + \frac{1}{2} \hbar\omega_c k_{F0}^{\downarrow} \right]. \quad (4.44)$$

Nesse caso, podemos escrever t como função n

$$t = \frac{2\pi^4 \hbar^4}{3m^3 \omega_c^2} n^3 + \frac{\hbar\omega_c}{2} n. \quad (4.45)$$

Note que, na presença de campos magnéticos, as componentes longitudinal e transversal da energia cinética (por volume) variam com n^3 e n , respectivamente, enquanto que na ausência de campos magnéticos (Eq. (4.12)), t é proporcional a $n^{5/3}$.

4.5 O fator g e a degenerescência entre os subníveis

A partir da Eq. (4.34), verificamos que a degenerescência entre subníveis (de um mesmo nível de Landau, ou de níveis diferentes) é determinada pelo fator g :

- quando $g = 0$, os subníveis *spin-up* e *spin-down* de um nível L de Landau são degenerados (Fig. 4.3 (a)). O caso $g = 0$ pode ser utilizado como dispositivo metodológico em estudos teóricos, pois permite separar o magnetismo de *spin* do magnetismo

orbital. Experimentalmente, sistemas com $g = 0$ são estudados no contexto da *engenharia do fator g* (47, 48).

- quando $g > 0$ (veja exemplos na Tabela 4.1),

$$\epsilon(k_z, L, \uparrow) > \epsilon(k_z, L, \downarrow), \quad (4.46)$$

ou seja, o subnível *spin-up* de um nível L tem energia mais alta que o subnível

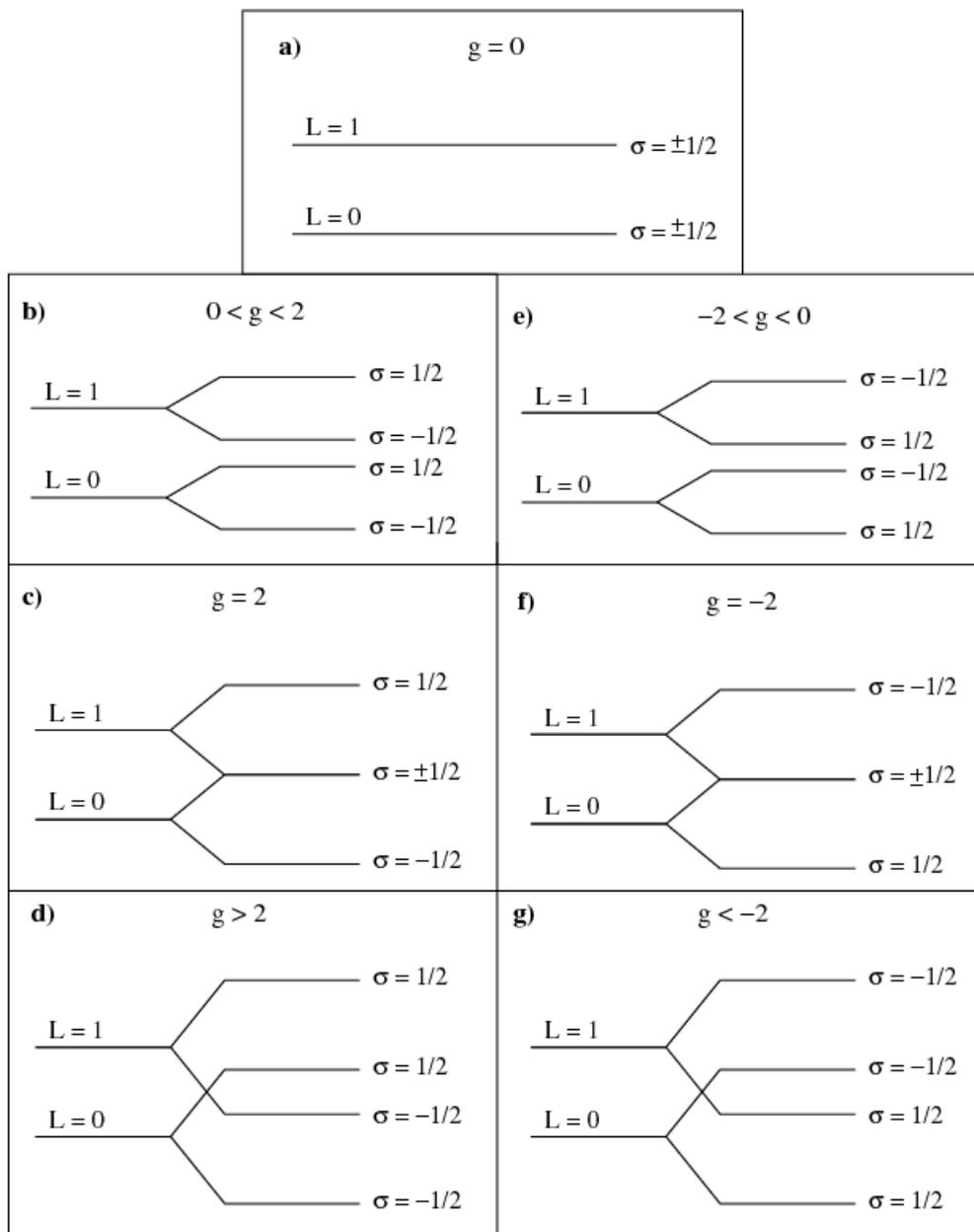


Figura 4.3. Esquema de subníveis dos níveis de Landau $L = 0$ e $L = 1$ para diferentes valores do fator g (com $m = m^*$). Valores do fator g para alguns semicondutores são listados na Tabela 4.1.

spin-down do mesmo nível.

Dentro do caso $g > 0$, com $m = m^*$, analisando a posição do subnível *spin-up* de um nível L em relação ao subnível *spin-down* do nível $L + 1$, temos:

$$\epsilon(k_z, L, \uparrow) < \epsilon(k_z, L + 1, \downarrow) \Leftrightarrow g\mu_0 B < \hbar\omega_c \Leftrightarrow g < 2. \quad (4.47)$$

Então,

- quando $0 < g < 2$, não há degenerescência entre subníveis e ambos os subníveis do nível L tem energia mais baixa que os subníveis do nível $L + 1$ (Fig. 4.3 (b));
 - quando $g = 2$ (Fig. 4.3 (c)), o subnível (L, \uparrow) é degenerado com o subnível $(L + 1, \downarrow)$;
 - quando $g > 2$ (Fig. 4.3 (d)), o subnível (L, \uparrow) tem energia mais alta que o subnível $(L + 1, \downarrow)$.
- quando $g < 0$, o subnível (L, \uparrow) tem energia mais baixa que o subnível (L, \downarrow) e, para $m = m^*$,

$$\epsilon(k_z, L, \downarrow) > \epsilon(k_z, L + 1, \uparrow) \Leftrightarrow -g\mu_0 B > \hbar\omega_c \Leftrightarrow g < -2. \quad (4.48)$$

Logo,

- quando $-2 < g < 0$, não há degenerescência entre subníveis e os subníveis do nível L tem energia mais baixa que os subníveis do nível $L + 1$ (Fig. 4.3 (e));
- quando $g = -2$ (Fig. 4.3 (f)), os subníveis (L, \downarrow) e $(L + 1, \uparrow)$ são degenerados;
- quando $g < -2$ (Fig. 4.3 (g)), o subnível $(L + 1, \uparrow)$ tem energia mais baixa que o subnível (L, \downarrow) .

O entendimento das degenerescências e das posições dos subníveis será fundamental na discussão do limite quântico para fortes campos magnéticos (Sec. 4.6).

Tabela 4.1 – Valores aproximados do fator g para alguns semicondutores (obtidos na Ref. (49)). Para o gás de elétrons livres $g = 2$ (com pequenas correções da eletrodinâmica quântica que não serão consideradas aqui).

Semicondutor	g	Semicondutor	g
GaAs	-0.44	InSb	-51.3
InP	1.2	InAs	-14.7
GaSb	-7.68	AlAs	2.0

4.6 Campos magnéticos fortes: limite quântico

Dizemos que um gás de elétrons exposto a campos magnéticos muito fortes³ está no *limite quântico* quando todos os elétrons ocupam o mais baixo nível de Landau ($L = 0$). No entanto, como discutido na Sec. 4.5, a ocupação dos níveis de Landau depende da degenerescência e da posição dos subníveis, que por sua vez depende do fator g . Assim, as relações entre campo magnético e densidade que definem o limite quântico devem ser determinadas para cada valor de g :

- quando $g = 0$, os subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$) são degenerados. Logo, o limite quântico é caracterizado por $n_0^\uparrow = n_0^\downarrow = n/2$ e ocorre quando

$$E_F = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \uparrow) = \epsilon(k_z = 0, L = 1, \downarrow)$$

$$\Rightarrow n < \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 l^3} \Rightarrow \frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3}, \quad (4.49)$$

onde $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ é o comprimento magnético, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr e a relação entre r_s e densidade é dada pela Eq. (4.9). A relação (4.49) foi também obtida por Takada e Goto em (43).

³Neste trabalho classificamos o campo magnético, quanto a sua intensidade, como: fraco, quando os efeitos do magnetismo orbital podem ser desprezados relativamente ao magnetismo de *spin*; forte, quando o acoplamento entre o campo magnético e a corrente orbital não pode ser ignorado (no gás de elétrons, os elétrons então ocupam níveis de Landau); ultraforte ou muito forte, quando todos os elétrons ocupam o mais baixo nível de Landau (ou seja, quando o sistema está no limite quântico).

- quando $0 < |g| < 2$, não há degenerescência entre os subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$). Então, o limite quântico ocorre para arbitrárias ocupações n_0^\uparrow e n_0^\downarrow , desde que $n_0^\uparrow + n_0^\downarrow = n$ e

$$E_F = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \downarrow)$$

para $0 < g < 2$, ou

$$E_F = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \uparrow)$$

para $-2 < g < 0$. Essas relações implicam em

$$n < \frac{\sqrt{2 - |g|} + \sqrt{2}}{2\pi^2 l^3} \Rightarrow \frac{l}{r_s a_0} < \left[\frac{2}{3\pi} \left(\sqrt{2 - |g|} + \sqrt{2} \right) \right]^{1/3}, \quad (4.50)$$

onde utilizamos

$$E_F = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) \Rightarrow n_0^{\uparrow 2} = n_0^{\downarrow 2} - \frac{g}{4\pi^4 l^6}. \quad (4.51)$$

- quando $g \geq 2$, o subnível ($L = 0, \uparrow$) é degenerado com o subnível ($L = 1, \downarrow$) ou tem energia mais alta. Assim, a restrição ao nível $L = 0$ exige $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$, e o limite quântico ocorre se

$$\begin{aligned} E_F &= \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \downarrow) \\ \Rightarrow n &< \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2 l^3} \Rightarrow \frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

- quando $g \leq -2$, o subnível ($L = 0, \downarrow$) é degenerado com ($L = 1, \uparrow$) ou tem energia mais baixa. Logo, o limite quântico é obtido se $n_0^\uparrow = n$ e $n_0^\downarrow = 0$, o que exige

$$\begin{aligned} E_F &= \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \uparrow) \\ \Rightarrow n &< \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2 l^3} \Rightarrow \frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

As relações (4.50), (4.52) e (4.53) foram obtidas neste trabalho.

Para sistemas com constante dielétrica $\varepsilon = 1$ e massa efetiva m^* igual à massa do elétron, a restrição ao limite quântico exige campos magnéticos da ordem de 10^5 T para densidades metálicas ($1 < r_s < 10$). Embora não sejam produzidos em laboratório (atualmente, campos contínuos de 40 T e pulsados de 10^4 T são produzidos em laboratório especializados), campos ultrafortes possuem relevância física: campos hiperfinos podem atingir valores entre 10^1 e 10^2 T, campos magnéticos da ordem de 10^4 T são encontrados na superfície de anãs brancas e estrelas de neutrons possuem campos entre 10^8 e 10^9 T.

Entretanto, é possível obter o limite quântico em campos magnéticos muito menores se a massa efetiva for menor que a massa do elétron ou se $\varepsilon > 1$. Escrevendo o raio de Bohr (raio de Bohr efetivo) em termos de m^* e ε

$$a_0^* = \frac{\varepsilon \hbar}{m^* e^2} \quad (4.54)$$

e lembrando que o comprimento magnético é $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$, encontramos

$$\frac{l}{r_s a_0^*} = \sqrt{\frac{\hbar c}{e}} \frac{1}{r_s} \frac{e^2 m^*}{\hbar} \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{B}} \propto \sqrt{\frac{m^{*2}}{\varepsilon^2 B}}. \quad (4.55)$$

Portanto, uma redução na massa efetiva por um fator γ , ou um aumento na função dielétrica pelo mesmo fator, permite reduzir o campo magnético por um fator γ^2 .

Como exemplo podemos citar o arseneto de gálio (GaAs), que possui⁴ $g = -0.44$, $m^* \approx 0.067m$ e $\varepsilon \approx 12$, e pode ser encontrado no limite quântico para campos magnéticos $B > 0.3$ T e densidade $r_s = 6$.

⁴Os valores de g , m^* e ε do GaAs podem ser encontrados na Ref. (50).

Capítulo 5

Energia de troca de um gás de elétrons tridimensional em fortes campos magnéticos: cálculo analítico

5.1 Introdução

O conhecimento da energia de troca-correlação (E_{xc}) de um gás de elétrons é essencial para a determinação da energia do seu estado fundamental. Todavia, como foi dito nos Caps. 2 e 3, a expressão exata para E_{xc} é desconhecida, e aproximações para esse termo são necessárias.

Na ausência de campos magnéticos, muitas aproximações para E_{xc} são conhecidas: além das populares LDA (3) e GGA (26–28), largamente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica e energia total na física do estado sólido e na química quântica, diferentes propostas (como a Meta-GGA (31–34) e o SIC (23), por exemplo) estão sendo intensamente estudadas ao longo dos últimos anos (35).

Na presença de campos magnéticos, no entanto, há poucas expressões disponíveis para E_{xc} (17, 40–43), a maioria difíceis de implementar e restritas a situações especiais (veja Sec. 3.3). Embora a tentativa de obter uma aproximação LDA para a energia de troca-correlação tenha levado à realização de alguns cálculos analíticos (17, 40, 41, 51) e numéricos (42, 43, 52), poucos deles resultaram em expressões fechadas em termos da densidade de partículas e do campo magnético.

A energia de troca de um gás de elétrons tridimensional na presença de um campo

magnético uniforme foi obtida por Danz e Glasser (17), em 1971. A expressão de Danz e Glasser para E_x é uma função da densidade n e do campo magnético B , e é válida apenas no limite de altíssimos campos magnéticos, com todos os elétrons no mais baixo nível de Landau e com *spins* antiparalelos ao campo magnético. Essa restrição constitui uma enorme limitação ao uso da expressão de Danz e Glasser em sistemas metálicos tridimensionais, pois ocupar apenas o mais baixo nível de Landau com completa polarização de spin requer campos magnéticos da ordem de 10^5 T (encontrados somente em estrelas de neutrons e anãs brancas) ou sistemas com pequena massa efetiva e alta constante dielétrica (veja Sec. 4.6).

Após 1971, diferentes trabalhos (41–43, 53–56) procuraram estender o cálculo de Danz e Glasser para incluir outros níveis de Landau. Entretanto, como nesses trabalhos as integrais foram calculadas numericamente ou expandidas em séries infinitas, nenhum deles forneceu expressões analíticas que possam ser utilizadas na construção de funcionais para a CDFT.

Motivados pela necessidade de expressões analíticas para campos magnéticos mais baixos e pela busca de funcionais para a CDFT, neste capítulo

- (i) repetimos com detalhes (Sec. 5.2.1) os cálculos realizados por Danz e Glasser (17), corrigindo pequenos erros por nós encontrados em (17);
- (ii) estendemos os cálculos de Danz e Glasser para sistemas com polarização arbitrária, considerando apenas o mais baixo nível de Landau ocupado (Sec. 5.2.2);
- (iii) generalizamos o procedimento proposto por Danz e Glasser e obtemos uma expressão fechada para a energia de troca incluindo contribuições do *segundo* nível de Landau e considerando polarização arbitrária (Sec. 5.3).

Além disso, na Sec. 5.4 nós analisamos a dependência de *spin* da energia de troca e mostramos que em sistemas colineares a dependência de E_x nas densidades de carga e de corrente pode ser reconstruída a partir de dois limites extremos: um sistema completamente polarizado ou um sistema completamente não-polarizado.

5.2 Energia de troca - contribuição do mais baixo nível de Landau

Nesta Seção investigamos o gás de elétrons tridimensional no limite quântico, onde todos os elétrons ocupam o mais baixo nível de Landau ($L = 0$). Inicialmente, na Sec. 5.2.1, repetimos os cálculos realizados por Danz e Glasser (17) considerando completa polarização de *spin* (*spins* antiparalelos ao campo magnético). Em seguida (Sec. 5.2.2), generalizamos o procedimento proposto por Danz e Glasser e obtemos uma expressão para a energia de troca de sistemas com polarização arbitrária. Finalmente, na Sec. 5.2.3 discutimos a validade das expressões para a energia de troca considerando apenas o nível $L = 0$ ocupado.

5.2.1 Energia de troca - completa polarização de spin

Em termos de funções de Green, a energia de troca pode ser escrita como (17)

$$E_x = \frac{1}{2} Tr \left\{ \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) [\bar{G}_<(1, 2, \sigma) \bar{G}_<(2, 1, \sigma)]_{\beta \rightarrow \infty} \right\} \quad (5.1)$$

onde Tr é o traço sobre as variáveis de spin $\sigma = \pm 1/2$, $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta) e as funções de Green $\bar{G}_<$ do gás de elétrons no campo magnético são dadas por (57)

$$\begin{aligned} \bar{G}_<(1, 2, \sigma) = & C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \int d(\hbar\omega) i f_0(\hbar\omega) \times \\ & \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \exp \left[s \left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} - g\mu_0 B \sigma \right) \right] \times \\ & \operatorname{sech} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega_c s \right) \exp \left[- \left(\frac{\hbar \vec{p}^2}{m\omega_c} \tanh \left(\frac{1}{2} \hbar\omega_c s \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Aqui $C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é um fator de fase unitário que obedece à relação

$$C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot C(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = 1, \quad (5.3)$$

$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o magneton de Bohr, $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ é a frequência cyclotron, p_z e \bar{p} ($\bar{p}^2 = p_x^2 + p_y^2$) são as componentes de \vec{p} paralela e perpendicular ao campo magnético, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ e $f_0(\hbar\omega)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac¹

$$f_0(\hbar\omega) = \frac{1}{1 + \exp[(\hbar\omega - \mu)\beta]}. \quad (5.4)$$

Usando a identidade (39, 58)

$$\exp\left[-x \tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right] = \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L L_L(2x) e^{-x} [e^{-L\alpha} + e^{-(L+1)\alpha}] \quad (5.5)$$

e fazendo $x = \frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}$ e $\alpha = \hbar\omega_c s$, podemos escrever

$$\begin{aligned} \operatorname{sech}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_c s\right) \exp\left[-\left(\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c} \tanh\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_c s\right)\right)\right] &= \operatorname{sech}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \exp\left[-x \tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right] \\ &= \frac{2}{e^{\alpha/2} + e^{\alpha/2}} \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L L_L(2x) e^{-x} [e^{-L\alpha} + e^{-(L+1)\alpha}] \\ &= 2 \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L L_L(2x) e^{-x} \frac{e^{-L\alpha} (1 + e^{-\alpha})}{e^{\alpha/2} (1 + e^{-\alpha})} = 2 \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L L_L e^{-x} e^{-L\alpha} e^{-\alpha/2} \\ &= 2 \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L L_L \left(\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}\right) e^{-\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}} e^{-L\hbar\omega_c s} e^{-\frac{\hbar\omega_c s}{2}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde $L_L(x)$ são polinômios de Laguerre. A partir da Eq. (5.6) notamos que há um pequeno erro na Eq. (2.3) de (17), onde se lê $e^{-L\hbar\omega_c s/2}$ (nesse trabalho usamos L ao invés de n para o índice do somatório sobre os níveis de Landau).

Agora, a partir da Eq. (5.2) temos:

$$\begin{aligned} \bar{G}_<(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma) &= 2i C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \cdot e^{-\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}} L_L\left(\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}\right) \\ &\int d(\hbar\omega) f_0(\hbar\omega) \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \exp\left[s\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} - g\mu_0 B\sigma - \frac{\hbar\omega_c}{2} - L\hbar\omega_c\right)\right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

¹Na Eq. (5.4), μ é o potencial químico. A temperaturas nulas, $\mu = E_F$, onde E_F é a energia de Fermi.

Usando a definição da Transformada Inversa de Laplace (59)

Seja $f(p)$ a Transformada de Laplace da função $F(t)$

$$f(p) = \mathcal{L}\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-pt} F(t) dt.$$

Então $F(t)$ é a Transformada Inversa de Laplace da função $f(p)$

$$F(t) = \mathcal{L}^{-1}\{f(p)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} e^{pt} f(p) dp.$$

podemos calcular a integral em s

$$\begin{aligned} & \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \exp \left[s \left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} - g\mu_0 B\sigma - \frac{\hbar\omega_c}{2} - L\hbar\omega_c \right) \right] \\ &= \mathcal{L}^{-1}\{1\} = \delta \left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} - g\mu_0 B\sigma - \frac{\hbar\omega_c}{2} - L\hbar\omega_c \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

e reescrever a Eq. (5.7) como

$$\begin{aligned} \overline{G}_<(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma) &= 2i C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} e^{-\frac{\hbar\vec{p}^2}{m\omega_c}} L_L \left(2 \frac{\hbar\vec{p}^2}{m\omega_c} \right) \\ & \int d(\hbar\omega) f_0(\hbar\omega) \delta \left[\hbar\omega - \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \frac{\hbar\omega_c}{2} + L\hbar\omega_c \right) \right] \\ &= 2i C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} e^{-\frac{\hbar\vec{p}^2}{m\omega_c}} L_L \left(2 \frac{\hbar\vec{p}^2}{m\omega_c} \right) \\ & f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \frac{\hbar\omega_c}{2} + L\hbar\omega_c \right). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Escrevendo \vec{p} em coordenadas cilíndricas² temos

$$\vec{p} \cdot \vec{r} = \bar{p} \bar{r} \sin \theta + p_z r_z$$

(onde r_z e \bar{r} são as componentes de \vec{r} paralela e perpendicular ao campo, respectivamente)

²Aqui tomamos o eixo z paralelo ao campo magnético e o eixo y paralelo a \bar{r} (a componente de \vec{r} perpendicular ao campo magnético).

e

$$\begin{aligned} \bar{G}_<(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma) &= 2i C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{L=0}^{\infty} (-1)^L \int_0^{\infty} d\bar{p} \frac{\bar{p}}{2\pi} e^{-\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}} L_L \left(2 \frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c} \right) \\ &\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{-i\bar{p}\bar{r}\sin\theta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_z}{2\pi} e^{-ip_z r_z} f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

A integral em θ pode ser facilmente resolvida (59)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i\bar{p}\bar{r}\sin\theta} d\theta &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\bar{p}\bar{r}\sin\theta) d\theta - i \underbrace{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\bar{p}\bar{r}\sin\theta) d\theta}_0 \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\bar{p}\bar{r}\sin\theta) d\theta = J_0(\bar{p}\bar{r}) \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde $J_0(x)$ é a função de Bessel de primeira classe de ordem integral 0.

A resolução da integral em p_z é trivial se lembrarmos que, a temperatura nula, $\mu = E_F$ (μ é o potencial químico e E_F é a energia de Fermi) e

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}} = \begin{cases} 1 & \text{para } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{para } \epsilon > \mu \end{cases}.$$

Assim,

$$\begin{aligned} f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right) &= 1 \\ \Leftrightarrow \frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma &< \mu \\ \Leftrightarrow |p_z| < \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (5.12)$$

e

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-ip_z r_z} f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \cos(p_z r_z) \cdot f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& i \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \operatorname{sen}(p_z r_z) \cdot f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right) \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma \right] \right\}^{1/2}}^{\left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma \right] \right\}^{1/2}} dp_z \cos(p_z r_z) - \\
& \quad i \frac{1}{2\pi} \underbrace{\int_{-\left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma \right] \right\}^{1/2}}^{\left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma \right] \right\}^{1/2}} dp_z \operatorname{sen}(p_z r_z)}_0 \\
&= \frac{1}{\pi} \int_0^{\left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma \right] \right\}^{1/2}} dp_z \cos(p_z r_z) \\
&= \frac{1}{\pi r_z} \operatorname{sen} \left\{ r_z \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) \right]^{1/2} \right\}. \tag{5.13}
\end{aligned}$$

Então, a solução da integral em dp_z deve ser reescrita como

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-ip_z r_z} f_0 \left(\frac{\hbar^2 p_z^2}{2m} + g\mu_0 B\sigma + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) \right) \\
&= \frac{1}{\pi r_z} \operatorname{sen} \left\{ r_z \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) \right]^{1/2} \right\} \\
& \quad \eta \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right] \tag{5.14}
\end{aligned}$$

onde $\eta(x)$ é a função degrau unitário

$$\eta(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x > 0 \\ 0 & \text{se } x < 0 \end{cases}. \tag{5.15}$$

Agora, a Eq. (5.10) torna-se

$$\begin{aligned}
\overline{G}_<(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma) &= 2i C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{L=0}^{\infty} \operatorname{sen} \left\{ r_z \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) \right]^{1/2} \right\} \\
& \quad \frac{(-1)^L}{\pi r_z} \eta \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right] \int_0^{\infty} d\bar{p} \frac{\bar{p}}{2\pi} e^{-\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}} L_L \left(2 \frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c} \right) J_0(\bar{p}\bar{r}) \tag{5.16}
\end{aligned}$$

e a integral em $d\bar{p}$ pode ser resolvida fazendo $\bar{p}^2 = x$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\bar{p} \bar{p} J_0(\bar{p}\bar{r}) e^{-\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c}} L_L \left(2\frac{\hbar\bar{p}^2}{m\omega_c} \right) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dx J_0(\bar{r}\sqrt{x}) e^{-\frac{\hbar}{m\omega_c}x} L_L \left(\frac{2\hbar}{m\omega_c}x \right) \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{2(-1)^L}{\frac{2\hbar}{m\omega_c}} e^{-\bar{r}^2 \frac{m\omega_c}{4\hbar}} L_L \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} \bar{r}^2 \right) = \frac{1}{4\pi} (-1)^L \frac{m\omega_c}{\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar} \bar{r}^2} L_L \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} \bar{r}^2 \right). \end{aligned} \quad (5.17)$$

Aqui usamos (60)

$$\int_0^\infty x^{\lambda/2} e^{-cx/2} J_\lambda(b\sqrt{x}) L_n^\lambda(cx) dx = \frac{(-1)^n 2b^\lambda}{c^{\lambda+1}} \exp\left(\frac{b^2}{2c}\right) L_n^\lambda\left(\frac{b^2}{c}\right). \quad (5.18)$$

Substituindo a Eq. (5.17) na Eq. (5.16) encontramos

$$\begin{aligned} \bar{G}_<(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma) &= 2i C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{L=0}^\infty \text{sen} \left\{ r_z \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_o B\sigma \right) \right]^{1/2} \right\} \\ &\quad \frac{1}{\pi r_z} \eta \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_o B\sigma \right] \frac{m\omega_c}{4\pi\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar} \bar{r}^2} L_L \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} \bar{r}^2 \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

A partir da Eq. (5.1), utilizando as Eqs. (5.3) e (5.19), e fazendo as transformações $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ e $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$, podemos escrever a densidade de energia de troca (por volume) como

$$\begin{aligned} e_x &= -2 \sum_\sigma \int d^3r \frac{e^2}{r} \cdot \left\{ \sum_{L=0}^\infty \frac{1}{\pi r_z} \text{sen} \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_o B\sigma \right)} \right] \right. \\ &\quad \left. \eta \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c - g\mu_o B\sigma \right] \frac{m\omega_c}{4\pi\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar} \bar{r}^2} L_L \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} \bar{r}^2 \right) \right\}^2, \end{aligned} \quad (5.20)$$

onde utilizamos $v(\vec{r}) = e^2/r$.

Note que até agora nenhuma restrição ao limite quântico ($L = 0$) foi estabelecida. Isso será feito deste ponto em diante, para o caso³ $g = 2$, $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$. Essa condição leva à relação

³Como será mostrado na Sec. 5.2.3, a condição $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$ pode ser obtida para qualquer $g > 0$, desde que os valores do campo magnético e da densidade satisfaçam à relação (5.64). Entretanto, nesta Seção usaremos $g = 2$ como no trabalho original de Danz e Glasser (17). O caso g arbitrário será discutido na Sec. 5.2.2.

$$\begin{aligned}\mu &= E_F = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L=0, \downarrow) < \epsilon(k_z=0, L=0, \uparrow) \\ \Rightarrow \mu &< \frac{\hbar\omega_c}{2} + 2\mu_0 B \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow \mu < \frac{\hbar\omega_c}{2} + \frac{e\hbar}{2mc} B \Rightarrow \mu < \hbar\omega_c.\end{aligned}$$

Nesse caso, a densidade de energia de troca torna-se

$$\begin{aligned}e_x &= -2 \int d^3r \frac{e^2}{r} \left\{ \frac{1}{\pi r_z} \operatorname{sen} \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \frac{1}{2}\hbar\omega_c - 2\frac{e\hbar}{2mc} B \left(-\frac{1}{2} \right) \right)} \right] \right. \\ &\quad \left. \eta \left[\mu - \frac{1}{2}\hbar\omega_c - 2\frac{e\hbar}{2mc} B \left(-\frac{1}{2} \right) \right] \frac{m\omega_c}{4\pi\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar}\bar{r}^2} L_0 \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2 \right) \right\}^2 \\ &= -2 \int d^3r \frac{e^2}{r} \left\{ \frac{1}{\pi r_z} \operatorname{sen} \left[r_z \left(\frac{2m}{\hbar^2} \mu \right)^{1/2} \right] \eta(\mu) \frac{m\omega_c}{4\pi\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar}r^2} L_0 \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar}r^2 \right) \right\}^2. \quad (5.21)\end{aligned}$$

Escrevendo \vec{r} em coordenadas cilíndricas e usando $L_0(x) = 1$ obtemos⁴

$$\begin{aligned}e_x &= -2 \int_0^{2\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dr_z \int_0^{\infty} d\bar{r} \bar{r} \frac{e^2}{(\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1}{\pi r_z} \operatorname{sen} \left[r_z \left(\frac{2m}{\hbar^2} \mu \right)^{1/2} \right] \frac{m\omega_c}{4\pi\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar}\bar{r}^2} \right\}^2 \\ &= -4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dr_z \int_0^{\infty} d\bar{r} \bar{r} \frac{e^2}{(\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1}{4\pi^2 r_z} \operatorname{sen} \left[r_z \left(\frac{2m}{\hbar^2} \mu \right)^{1/2} \right] \frac{m\omega_c}{\hbar} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar}\bar{r}^2} \right\}^2 \\ &= -\frac{4e^2}{(2\pi)^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\infty} dr_z \frac{1}{r_z^2} \operatorname{sen}^2 \left[r_z \left(\frac{2m}{\hbar^2} \mu \right)^{1/2} \right] \int_0^{\infty} d\bar{r} \frac{\bar{r} e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar}\bar{r}^2}}{(\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2}}. \quad (5.22)\end{aligned}$$

Fazendo

$$\bar{r}^2 = \frac{2\hbar}{m\omega_c} \left(r_z t + \frac{\hbar t^2}{2m\omega_c} \right) \quad (5.23)$$

temos

$$\begin{aligned}e_x &= -\frac{4e^2}{(2\pi)^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\infty} dr_z r_z^{-2} \operatorname{sen}^2 \left[\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} r_z \right] \\ &\quad \int_0^{\infty} dt \frac{\hbar}{m\omega_c} \left(r_z + \frac{\hbar}{m\omega_c} t \right) \left[r_z^2 + 2r_z \frac{\hbar}{m\omega_c} t + \frac{\hbar^2}{m^2\omega_c^2} t^2 \right]^{-1/2} e^{-r_z t} e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2}\end{aligned}$$

⁴Nós verificamos que há um erro de impressão na Eq. (2.6) de (17), onde se lê $\bar{r} (\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2}$, ao invés de $\bar{r} (\bar{r}^2 + r_z^2)^{-1/2}$, como obtivemos na Eq. (5.22).

$$\begin{aligned}
&= -\frac{4e^2}{(2\pi)^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar}\right)^2 \frac{\hbar}{m\omega_c} \int_0^\infty dr_z r_z^{-2} \text{sen}^2 \left[\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} r_z \right] \\
&\quad \int_0^\infty dt \left(r_z + \frac{\hbar}{m\omega_c} t\right) \left[\left(r_z + \frac{\hbar}{m\omega_c} t\right)^2 \right]^{-1/2} e^{-r_z t} e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} \\
&= -\frac{4e^2}{(2\pi)^3} \frac{m\omega_c}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} \int_0^\infty dr_z r_z^{-2} \text{sen}^2 \left[\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} r_z \right] e^{-r_z t}. \quad (5.24)
\end{aligned}$$

Utilizando a seguinte relação proveniente das Transformadas de Laplace (61)

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty e^{-dc} c^{-2} \text{sen}(\alpha c) \text{sen}(\beta c) dc &= \frac{1}{2} \alpha \tan^{-1} \left(\frac{2\beta d}{d^2 + \alpha^2 - \beta^2} \right) \\
&+ \frac{1}{2} \beta \tan^{-1} \left(\frac{2\alpha d}{d^2 - \alpha^2 + \beta^2} \right) + \frac{1}{4} d \ln \left(\frac{d^2 + (\alpha - \beta)^2}{d^2 + (\alpha + \beta)^2} \right) \quad (5.25)
\end{aligned}$$

resolvemos integral em r_z e encontramos

$$\begin{aligned}
e_x &= -\frac{4e^2}{(2\pi)^3} \frac{m\omega_c}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} \left[\sqrt{\frac{2m\mu}{\hbar^2}} \tan^{-1} \left(\frac{1}{\frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m\mu}\right)^{1/2} t} \right) + \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{4} t \ln \left(\frac{\frac{\hbar^2}{8m\mu} t^2}{\frac{\hbar^2}{8m\mu} t^2 + 1} \right) \right]. \quad (5.26)
\end{aligned}$$

Fazendo

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m\mu} \right)^{1/2} t$$

obtemos

$$\begin{aligned}
e_x &= -\frac{e^2}{4\pi^3} \frac{m\omega_c}{\hbar} \frac{4m\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty dx e^{-\frac{4\mu}{\hbar\omega_c} x^2} \left[2 \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) + x \ln \left(\frac{x^2}{x^2 + 1} \right) \right] \\
&= -\frac{e^2}{4\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar}\right)^2 \left[p \int_0^\infty dx x \ln(x^2) e^{-px^2} - p \int_0^\infty dx x \ln(x^2 + 1) e^{-px^2} + \right. \\
&\quad \left. 2p \int_0^\infty dx \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) e^{-px^2} \right] \quad (5.27)
\end{aligned}$$

onde $p = \frac{4\mu}{\hbar\omega_c}$.

Para resolver a última integral vamos considerar

$$F(a) = \int_0^\infty e^{-a^2x^2} \tan^{-1}\left(\frac{1}{x}\right) dx \Rightarrow F(a) = \frac{1}{a} \int_0^\infty e^{-t^2} \tan^{-1}\left(\frac{a}{t}\right) dt, \quad (5.28)$$

com $ax = t$. Utilizando a função erro $Erf(x)$ (61)

$$\begin{aligned} Erf(x) &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x e^{-t^2} dt \Rightarrow \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{\partial}{\partial x} (Erf(x)) = \frac{\partial}{\partial x} \int_0^x e^{-t^2} dt \\ \Rightarrow \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{\partial}{\partial x} (Erf(x)) &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\int_0^x e^{-t^2} dt \right)_0^x \right] \Rightarrow \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{\partial}{\partial x} (Erf(x)) = e^{-x^2} \end{aligned} \quad (5.29)$$

podemos reescrever

$$F(a) = \frac{\pi^{1/2}}{2a} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} (Erf(t)) \tan^{-1}\left(\frac{a}{t}\right) dt \quad (5.30)$$

e obter, utilizando integração por partes⁵,

$$\begin{aligned} F(a) &= \frac{\pi^{1/2}}{2} \left[\tan^{-1}\left(\frac{a}{t}\right) Erf(t) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty Erf(t) \cdot \frac{(-1)a}{(t^2+a^2)t^2} dt \right] \\ &= \frac{\pi^{1/2}}{2} \int_0^\infty \frac{Erf(t)}{t^2+a^2} dt. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Mas (62)

$$\int_0^x e^{-t^2} dt = xe^{-x^2} \Phi(1, 3/2; x^2) \quad (5.32)$$

e

$$\Phi(a, c; x) = e^{x/2} x^{-1/2-\mu} M_{k,\mu}(x) \quad (5.33)$$

onde $\Phi(a, c; x)$ é a função hipergeométrica confluyente, $M_{k,\mu}(x)$ é a função de Whittaker, $a = \mu - k + 1/2$ e $c = 2\mu + 1$. Assim

$$Erf(t) = \frac{2}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} e^{-t^2/2} M_{-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}}(t^2) \quad (5.34)$$

⁵Aqui usamos $Erf(0) = 0$ e $\lim_{x \rightarrow \infty} Erf(x) = 1$

e

$$F(a) = \int_0^\infty \frac{t^{-1/2} e^{-t^2/2}}{t^2 + a^2} M_{-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}}(t^2) dt = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{x^{-3/4} e^{-x/2}}{x + a^2} M_{-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}}(x) dx \quad (5.35)$$

com $x = t^2$.

Utilizando a Transformada de Stieltjes (63)

$$\int_0^\infty f(x)(x+y)^{-1} dx = \frac{\Gamma(2\mu+1)}{\Gamma(k+\mu+1/2)} y^\lambda G_{23}^{22} \left(ay \left| \begin{array}{c} -\lambda, \quad 1-k \\ -\lambda, \quad \mu+1/2, \quad 1/2-\mu \end{array} \right. \right) \quad (5.36)$$

com

$$f(x) = x^\lambda e^{-ax/2} M_{k,\mu}(ax)$$

e onde $G_{pq}^{mn} \left(x \left| \begin{array}{c} a_1, \dots, a_p \\ b_1, \dots, b_q \end{array} \right. \right)$ é a Função-G de Meijer (61), obtemos

$$F(a) = \frac{1}{4} a^{-3/2} G_{23}^{22} \left(a^2 \left| \begin{array}{c} 3/4, \quad 5/4 \\ 3/4, \quad 3/4, \quad 1/4 \end{array} \right. \right) \quad (5.37)$$

e

$$\int_0^\infty dx \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) e^{-px^2} = \frac{1}{4} p^{-3/4} G_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{c} 3/4, \quad 5/4 \\ 3/4, \quad 3/4, \quad 1/4 \end{array} \right. \right). \quad (5.38)$$

A primeira e a segunda integral da Eq. (5.27) tem soluções dadas, respectivamente,

por

$$\int_0^\infty x \ln(x^2) e^{-px^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty \ln(t) e^{-pt} dt = \frac{1}{2} \mathcal{L} \{ \ln(t) \} = -\frac{1}{2p} (\mathbb{C} + \ln(p)) \quad (5.39)$$

e

$$\int_0^\infty x \ln(x^2 + 1) e^{-px^2} dx = \frac{e^p}{2} \int_1^\infty \ln(t) e^{-pt} dt = \frac{e^p}{2} \left[-\frac{1}{p} e^{-pt} \ln(t) \right]_1^\infty +$$

$$\left. \frac{1}{p} \int_1^\infty \frac{e^{-pt}}{t} dt \right] = \frac{e^p}{2} \int_0^\infty \frac{e^{-pt}}{pt} dt = \frac{e^p}{2p} \int_p^\infty \frac{e^{-u}}{u} du = -\frac{e^p}{2p} \text{Ei}(-p) \quad (5.40)$$

onde $\mathbb{C} \approx 0.57722$ é a constante de Euler (39) e $u = pt$. Nas resoluções acima utilizamos: para a primeira integral (Eq. (5.39)), $t = x^2$ e a Transformada de Laplace; para a segunda integral (Eq. (5.40)), $t = x^2 + 1$ e a Função Integral Exponencial (39, 61)

$$\text{Ei}(-x) = - \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt. \quad (5.41)$$

Substituindo as Eqs. (5.38–5.40) na Eq. (5.27), encontramos a densidade de energia de troca (por volume)⁶

$$e_x = \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \left[\mathbb{C} + \ln p - e^p \text{Ei}(-p) - p^{1/4} G_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{c} 3/4, \quad 5/4 \\ 3/4, \quad 3/4, \quad 1/4 \end{array} \right. \right) \right] \quad (5.42)$$

onde (usando as Eqs. (4.35) e (4.40))

$$p = \frac{4\mu}{\hbar\omega_c} = \frac{4\epsilon_F}{\hbar\omega_c} = \frac{4}{\hbar\omega_c} \frac{\hbar^2 k_{F0}^2}{2m} = \frac{4}{\hbar\omega_c} \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi^4 \frac{\hbar^2 c^2}{e^2 B^2} n^2 = \frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2. \quad (5.43)$$

Para $p \ll 1$, a Eq. (5.42) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} e_x &= \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 [p - \mathbb{C}p - p \ln p + 2p(\mathbb{C} - 2 + \ln p)] \\ &\Rightarrow e_x = \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 p [\mathbb{C} + \ln p - 3]. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Para obter a Eq. (5.44) utilizamos as seguintes expansões (64):

(a)

$$\begin{aligned} e^p \text{Ei}(-p) &= - \left(1 + p + \frac{p^2}{2!} + \dots \right) \cdot \left[\Psi(1) - \ln p + p - \frac{p^2}{2 \cdot 2!} + \frac{p^3}{3 \cdot 3!} + \dots \right] \\ &= \mathbb{C} + \ln p - p + \mathbb{C}p + p \ln p + \mathcal{O}(p^2) \end{aligned} \quad (5.45)$$

⁶Note que com a Eq. (5.42) reproduzimos a expressão para a energia de troca obtida por Danz e Glasser em (17).

(b)

$$\begin{aligned}
G_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) &= T_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{c} 1, 1 + 1/4 - 3/4 \\ 1 + 5/4 - 3/4 \end{array} \right. \right) - \\
&\frac{p^{3/4} \Gamma(1 + \frac{3}{4} - \frac{3}{4}) \Gamma(1 + \frac{3}{4} - \frac{5}{4})}{0! \Gamma(1 + \frac{3}{4} - \frac{1}{4})} \cdot \left\{ \left[\mathbb{C} + \ln p + \Psi \left(1 + \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) + \right. \right. \\
\Psi \left(1 + \frac{3}{4} - \frac{5}{4} \right) - \Psi \left(1 + \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \right) - \Psi(1) \Big] \cdot {}_2F_2 \left(\begin{array}{c} 1 + 3/4 - 5/4 \\ 1 + 3/4 - 1/4 \end{array} \middle| p \right) &+ \\
{}_2F_2^3 \left(\begin{array}{c} 1 + 3/4 - 5/4 \\ 1 + 3/4 - 1/4 \end{array} \middle\| \begin{array}{c} 1 + 3/4 - 5/4 \\ 1 + 3/4 - 1/4 \end{array} \middle| p \right) \Big\} &= T_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{c} 1, 1/2 \\ 3/2 \end{array} \right. \right) - \\
p^{3/4} \frac{\Gamma(1) \Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2})} \cdot \left\{ \left[\mathbb{C} + \ln p + \Psi \left(\frac{1}{2} \right) - \Psi \left(\frac{3}{2} \right) \right] \cdot {}_2F_2 \left(\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \end{array} \middle| p \right) + \right. \\
{}_2F_2^3 \left(\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \end{array} \middle\| \begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \end{array} \middle| p \right) \Big\} &= -2p^{3/4} \left\{ \left[\mathbb{C} + \ln p - 2 \right] \cdot \left[1 + \mathcal{O}(p) \right] + \mathcal{O}(p) \right\} \quad (5.46)
\end{aligned}$$

onde $\Psi(z) = \frac{d}{dz} \ln \Gamma(z)$,

$$\Psi(1) = \mathbb{C}, \quad (5.47)$$

$$\Psi \left(\frac{1}{2} \right) = -\mathbb{C} - 2 \ln 2, \quad (5.48)$$

$$\Psi \left(\frac{3}{2} \right) = 2 + \Psi \left(\frac{1}{2} \right) = 2 - \mathbb{C} - 2 \ln 2, \quad (5.49)$$

$$T_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{c} 1, 1/2 \\ 3/2 \end{array} \right. \right) = 0, \quad (5.50)$$

e ${}_aF_b$ e ${}_aF_c^d$ são séries hipergeométricas generalizadas (64)

$${}_pF_q \left(\begin{array}{c} \alpha_p \\ \rho_q \end{array} \middle| z \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha_p)_k z^k}{(\rho_q)_k k!} \Rightarrow {}_2F_2 \left(\begin{array}{c} 1/2 \\ 3/2 \end{array} \middle| p \right) = 1 + \mathcal{O}(p) \quad (5.51)$$

e

$$\begin{aligned}
{}_pF_q^u \left(\begin{matrix} \sigma_p \\ \tau_q \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \gamma_u \\ \delta_z \end{matrix} \middle| z \right) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sigma_p)_k z^k}{(\tau_q)_k k!} [\Psi(\gamma_u + k) - \Psi(\gamma_u) - \Psi(\delta_z + k) + \Psi(\delta_z)] \\
\Rightarrow {}_2F_2^3 \left(\begin{matrix} 1/2 \\ 3/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} 1/2 \\ 3/2 \end{matrix} \middle| p \right) &= \left[\Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{3}{2}\right) + \Psi\left(\frac{3}{2}\right) \right] + \mathcal{O}(p) \\
&= \mathcal{O}(p). \tag{5.52}
\end{aligned}$$

Nas Eqs. (5.51) e (5.52), $(\alpha_p)_k$ é interpretado como $\prod_{j=1}^p (\alpha_j)_k$.

5.2.2 Energia de troca - arbitrária polarização de spin

Na Sec. 5.2.1, com o objetivo de detalhar o procedimento adotado por Danz e Glasser em (17), todo cálculo foi realizado utilizando $g = 2$, $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$. Entretanto, seguindo um raciocínio análogo podemos obter uma expressão para a energia de troca dentro do limite quântico, válida para qualquer valor de g e com arbitrária polarização de *spin*.

Como foi discutido na Sec. 4.6, no limite quântico os elétrons ocupam apenas o mais baixo nível de Landau ($L = 0$). Assim, o limite quântico caracteriza-se por

- (i) $n_0^\uparrow = n_0^\downarrow = n/2$ quando $g = 0$, pois nesse caso os subníveis *spin-up* e *spin-down* são degenerados;
- (ii) $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$ quando $g \geq 2$, pois o subnível ($L = 0, \uparrow$) é degenerado com o subnível ($L = 1, \downarrow$), quando $g = 2$, ou tem energia mais alta (quando $g > 2$);
- (iii) $n_0^\uparrow = n$ e $n_0^\downarrow = 0$ quando $g \leq -2$, pois o subnível ($L = 0, \downarrow$) é degenerado com o subnível ($L = 1, \uparrow$), quando $g = -2$, ou tem energia mais alta (quando $g < -2$);
- (iv) arbitrária ocupação n_0^\uparrow e n_0^\downarrow (com $n_0^\uparrow + n_0^\downarrow = n$), para $0 < |g| < 2$, pois nesse caso não há degenerescência dos subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$) entre si ou com os demais níveis de Landau.

A partir da Eq. (5.20), mantendo apenas o nível $L = 0$ ocupado, mas permitindo g arbitrário e a ocupação dos subníveis *spin-up* e *spin-down*, a energia de troca é dada por

$$e_x = -2 \left(\frac{m\omega_c}{4\pi^2\hbar} \right)^2 \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \int d^3r \frac{e^2}{rr_z^2} \text{sen}^2 \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \frac{\hbar\omega_c}{2} - g\mu_0 B\sigma \right)} \right] \eta \left[\mu - \frac{\hbar\omega_c}{2} - g\mu_0 B\sigma \right] e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar} r^2} \left[L_0 \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} r^2 \right) \right]^2. \quad (5.53)$$

Seguindo um procedimento análogo ao descrito na Sec. 5.2.1 encontramos

$$e_x = \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \sum_{\sigma} \left\{ \eta(p^\sigma) \left[\mathbb{C} + \ln(p^\sigma) - \exp(p^\sigma) \text{Ei}(-p^\sigma) - (p^\sigma)^{1/4} G_{23}^{22} \left(p^\sigma \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \right] \right\} \quad (5.54)$$

com

$$p^\sigma = \frac{4}{\hbar\omega_c} \left(\mu - \frac{1}{2}\hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) = \frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3} n_0^{\sigma 2}. \quad (5.55)$$

Como a parcela que contém a contribuição do nível ($L = 0, \sigma$) é nula quando $n_0^\sigma = 0$, a função degrau unitário $\eta(p^\sigma)$ é desnecessária. Assim, em termos dos números de ocupação n_0^σ , a energia de troca (por volume) de um gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com polarização arbitrária e válida para qualquer valor de g , pode ser escrita como

$$e_x(n_0^\uparrow, n_0^\downarrow, B) = \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \sum_{\sigma} \left[\mathbb{C} - \exp \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3} n_0^{\sigma 2} \right) \text{Ei} \left(-\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3} n_0^{\sigma 2} \right) + \ln \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3} n_0^{\sigma 2} \right) - \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3} n_0^{\sigma 2} \right)^{1/4} G_{23}^{22} \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3} n_0^{\sigma 2} \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \right]. \quad (5.56)$$

Observe que para completa polarização de spin (que corresponde a $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$, se $g > 0$, ou a $n_0^\uparrow = n$ e $n_0^\downarrow = 0$, se $g < 0$), a Eq. (5.56) se reduz a⁷

$$e_x^P(n, B) = \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \left[\mathbb{C} - \exp\left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) \text{Ei} \left(-\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) + \ln \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) - \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right)^{1/4} G_{23}^{22} \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \middle| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right) \right] \quad (5.57)$$

como obtido na Sec. 5.2.1 (Eqs. (5.42) e (5.43)).

Além disso, para sistemas não-polarizados ($n_0^\uparrow = n_0^\downarrow = n/2$), possíveis quando $g = 0$, a Eq. (5.56) leva a

$$e_x^{NP}(n, B) = \frac{e^2}{4\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \left[\mathbb{C} - \exp\left(\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) \text{Ei} \left(-\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) + \ln \left(\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) - \left(\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right)^{1/4} G_{23}^{22} \left(\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \middle| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right) \right]. \quad (5.58)$$

As expressões obtidas para os limites completamente polarizado (Eq. (5.57)) e não-polarizado (Eq. (5.58)) podem ainda ser reduzidas às expressões mais simples

$$e_x^P(n, B) = \frac{\pi e^2 \hbar}{m\omega_c} n^2 \left[\mathbb{C} + \ln \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) - 3 \right] \quad (5.59)$$

e

$$e_x^{NP}(n, B) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2m\omega_c} n^2 \left[\mathbb{C} + \ln \left(\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) - 3 \right], \quad (5.60)$$

válidas, respectivamente, quando

$$\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \ll 1.$$

A validade das diferentes expressões para a energia de troca (Eqs. (5.57–5.60)) será detalhadamente discutida na Sec. 5.2.3.

⁷Os índices P e NP em e_x identificam, respectivamente, sistemas completamente polarizados (P) e sistemas não-polarizados (NP).

Embora a imposição do limite quântico ainda restrinja imensamente o uso das expressões apresentadas nesta Seção, a Eq. (5.56) constitui um ligeiro avanço em relação ao trabalho de Danz e Glasser (17), pois permite, para $|g| < 2$, a ocupação dos subníveis *spin-up* e *spin-down* do nível $L = 0$. Como veremos na Sec. 5.2.3, a ocupação dos subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$) possibilita trabalhar com campos magnéticos mais baixos do que os exigidos para que os elétrons ocupem apenas $L = 0$ com completa polarização de *spin*.

Note, entretanto, que a ocupação de ambos os subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$) no limite quântico somente é possível se $|g| < 2$ (veja Secs. 4.5 e 4.6). Quando $|g| \geq 2$, a restrição ao limite quântico ($L = 0$) implica na completa polarização de *spin* e a Eq. (5.56) se reduz à Eq. (5.57).

5.2.3 Validade das diferentes expressões para a energia de troca no limite quântico

A expressão mais geral para a energia de troca dentro do limite quântico é dada pela Eq. (5.56). Essa expressão é válida para qualquer valor de g e permite polarização arbitrária de *spin*, ou seja, arbitrária ocupação n_0^\uparrow e n_0^\downarrow , desde que $n_0^\uparrow + n_0^\downarrow = n$. Em termos do comprimento magnético $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ e do parâmetro de densidade

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}, \quad (5.61)$$

onde n é a densidade e a_0 é o raio de Bohr (Eq. (4.10)), a validade da Eq. (5.56) é⁸

$$\frac{l}{r_s a_0} < \left[\frac{2}{3\pi} \left(\sqrt{2 - |g|} + \sqrt{2} \right) \right]^{1/3} \quad (5.62)$$

para $|g| < 2$, e

$$\frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (5.63)$$

para $|g| \geq 2$.

Para sistemas completamente polarizados, a Eq. (5.56) se reduz à Eq. (5.57), válida

⁸As condições (5.62), (5.63), (5.65) e (5.68) apresentadas nesta seção foram derivadas na Sec. 4.6.

quando

$$\frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{2\sqrt{|g|}}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (5.64)$$

para $0 < |g| < 2$, e

$$\frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (5.65)$$

para $|g| \geq 2$.

A condição (5.64) foi obtida a partir da relação

$$E_F = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 0, \uparrow) \quad \text{se } 0 < g < 2, \quad (5.66)$$

ou

$$E_F = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 0, \downarrow) \quad \text{se } -2 < g < 0, \quad (5.67)$$

utilizando as Eqs. (4.34) e (4.40), e $n_0^\uparrow = n$ se $-2 < g < 0$ ou $n_0^\downarrow = n$ se $0 < g < 2$.

Note que:

- (i) sistemas completamente polarizados⁹ por um campo magnético externo são possíveis apenas se $g \neq 0$, pois os subníveis $(L = 0, \uparrow)$ e $(L = 0, \downarrow)$ são degenerados quando $g = 0$ (Sec. 4.5);
- (ii) para $|g| \geq 2$, a restrição ao limite quântico implica em completa polarização de *spin* (Sec. 4.6). Por isso, as Eqs. (5.56) e (5.57) possuem a mesma validade (Eqs. (5.63) e (5.65));
- (iii) para $0 < |g| < 2$, polarização de *spin* arbitrária é permitida dentro do limite quântico. Nesse caso, a Eq. (5.56) pode ser utilizada e o campo magnético mínimo, para uma dada densidade, é fornecido pela relação (5.61). A partir da condição (5.64) observamos que a exigência de polarização completa aumenta o limite inferior

⁹Polarização completa também é possível para $g = 0$ no caso de um sistema ferromagnético (não sob investigação neste trabalho).

do campo magnético. Nesse sentido, a Eq. (5.56) constitui um avanço na tentativa de reduzir os valores do campo magnético.

Para sistemas não-polarizados, encontrados quando $g = 0$, a Eq. (5.56) se reduz à Eq. (5.58), válida para

$$\frac{l}{r_s a_0} < \left(\frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3}. \quad (5.68)$$

As Eqs. (5.57) e (5.58), aplicáveis, respectivamente, a sistemas completamente polarizados e não-polarizados, podem ser reduzidas a expressões mais simples dadas pelas Eqs. (5.59) e (5.60), válidas quando

$$\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{l}{r_s a_0} \ll \left(\frac{\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (5.69)$$

para sistemas polarizados, e

$$\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{l}{r_s a_0} \ll \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (5.70)$$

para sistemas não-polarizados.

No limite

$$\left| \ln \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) \right| \gg | -3 + \mathbb{C} | \quad (5.71)$$

para sistemas polarizados, ou

$$\left| \ln \left(\frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) \right| \gg | -3 + \mathbb{C} | \quad (5.72)$$

para sistemas não-polarizados, que correspondem a baixas densidades e campos magnéticos ultrafortes, as Eqs. (5.59) e (5.60) podem ser reescritas, respectivamente, como

$$\frac{e_x^P(r_s, B)}{Ry} = -\frac{27}{4\pi} \frac{1}{a_0^3 r_s^6} \left(\frac{\hbar \omega_c}{Ry} \right)^{-1} \ln \left(0.141 r_s^2 \frac{\hbar \omega_c}{Ry} \right) \quad (5.73)$$

$$\frac{e_x^{NP}(r_s, B)}{Ry} = -\frac{27}{8\pi} \frac{1}{a_0^3 r_s^6} \left(\frac{\hbar\omega_c}{Ry} \right)^{-1} \ln \left(0.224 r_s^2 \frac{\hbar\omega_c}{Ry} \right) \quad (5.74)$$

onde e_x/Ry e $\hbar\omega_c/Ry$ são as energias de troca e *cyclotron* medidas em Rydberg ($1 Ry = e^2/2a_0 \approx 13,6$ eV).

Esse limite foi obtido por Danz e Glasser em (17), para o caso completamente polarizado, como

$$\frac{e_x^{P,DG}(r_s, B)}{Ry} = -\frac{27}{16\pi} \frac{1}{a_0^3 r_s^6} \left(\frac{\hbar\omega_c}{Ry} \right)^{-1} \ln \left(0.282 r_s^2 \frac{\hbar\omega_c}{Ry} \right). \quad (5.75)$$

Observe que o resultado de Danz e Glasser difere do nosso (Eq. (5.73)) no pré-fator (27/16 ao invés de 27/4) e no argumento do logaritmo (0.282 ao invés de 0.141). Como essa diferença corresponde a um fator 4 no pré-fator e a um fator 2 no logaritmo, nós acreditamos que Danz e Glasser empregaram unidades de Hartree (1 Hartree = 2 Rydberg) mas erroneamente afirmaram que o resultado final estava em Rydberg¹⁰.

Nas Figs. 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os menores valores de campo magnético, para $2 < r_s < 10$, acima dos quais as expressões para energia de troca (apresentadas nesta seção e na Sec. 5.2.2) são válidas. Na Fig. 5.1, onde $|g| = 2$, a restrição ao limite quântico implica em completa polarização de *spin* e a Eq. (5.56) equivale à Eq. (5.57). A Fig. 5.2, onde $|g| = 1$, revela que a restrição ao limite quântico com completa polarização de *spin* exige campos magnéticos mais altos do que os necessários para obter apenas o limite quântico (permitindo polarização arbitrária). Na Fig. 5.3, onde $g = 0$, os sistemas são não-polarizados e as Eqs. (5.56) e (5.58) são equivalentes.

Enquanto as condições (5.61–5.68) são bem definidas, as condições (5.69–5.72) não podem ser precisamente determinadas. Dessa forma, adotamos

$$\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \leq 0.05 \quad \text{e} \quad \frac{2\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \leq 0.05$$

para as condições (5.69) e (5.70), e que $|3 - \mathbb{C}|$ seja menor que 5% do termo logarítmico para as condições (5.71) e (5.72).

¹⁰Essa explicação também foi dada por Rau, Mueller e Spruch em (65).

Diferentes valores de massa efetiva (m^*) e constante dielétrica (ε) são utilizados nas Figs. 5.1–5.3, mostrando que é possível obter o limite quântico para valores de campo magnético mais próximos aos campos produzidos em laboratório (como discutido na Sec. 4.6).

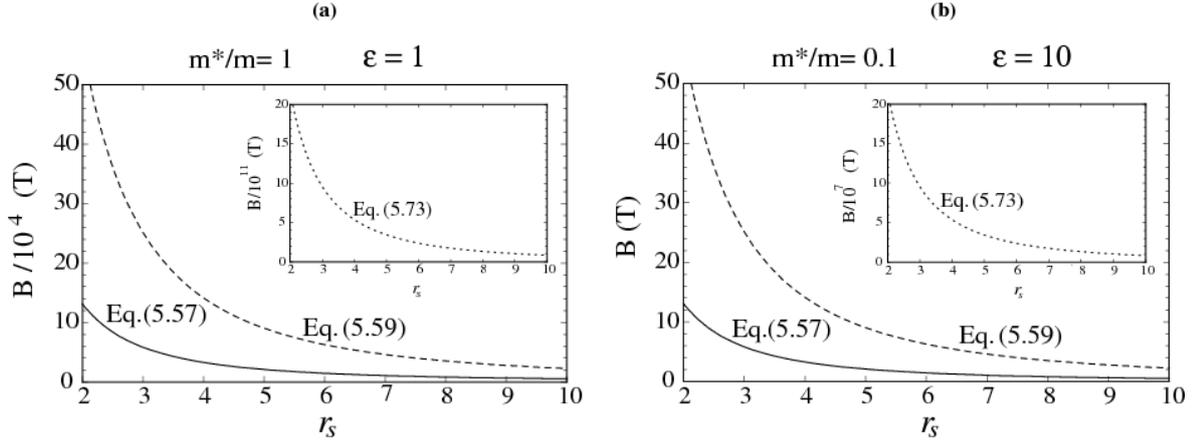


Figura 5.1. Validade das expressões (5.57), (5.59) e (5.73) para sistemas completamente polarizados, com $|g| = 2$. Nesse caso, as Eqs. (5.56) e (5.57) são equivalentes. As curvas representam os mais baixos campos magnéticos acima dos quais as expressões indicadas são válidas, para $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$ em (a) e $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ em (b). As curvas cheia, tracejada e pontilhada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.65), (5.69) e (5.71).

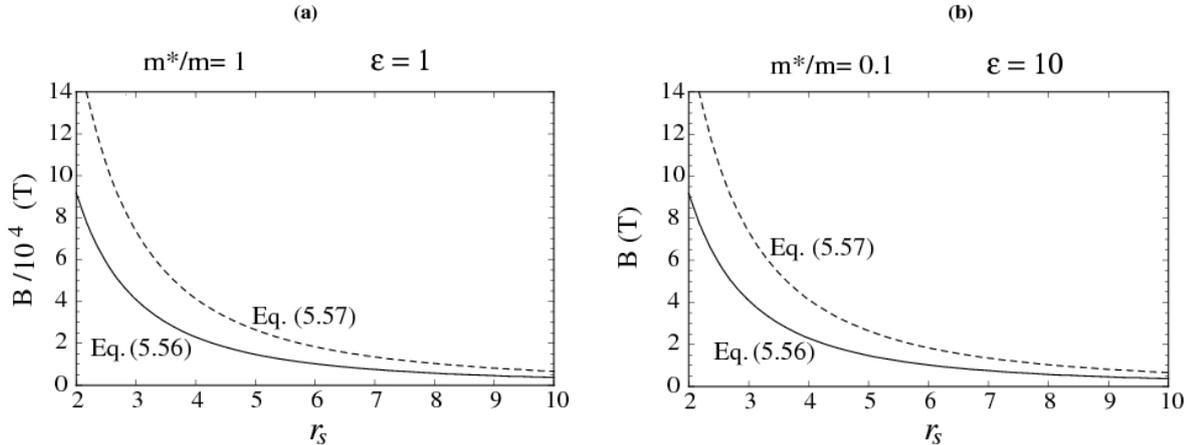


Figura 5.2. Validade das expressões (5.56) e (5.57) para $|g| = 1$. As curvas representam os mais baixos campos magnéticos acima dos quais as expressões indicadas são válidas, para $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$ em (a) e $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ em (b). As curvas cheia e tracejada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.62) e (5.64). As duas curvas representam sistemas dentro do limite quântico. Entretanto, no sistema representado pela curva cheia os subníveis ($L = 0, \uparrow$) e ($L = 0, \downarrow$) estão ocupados, enquanto a curva tracejada corresponde a um sistema completamente polarizado.

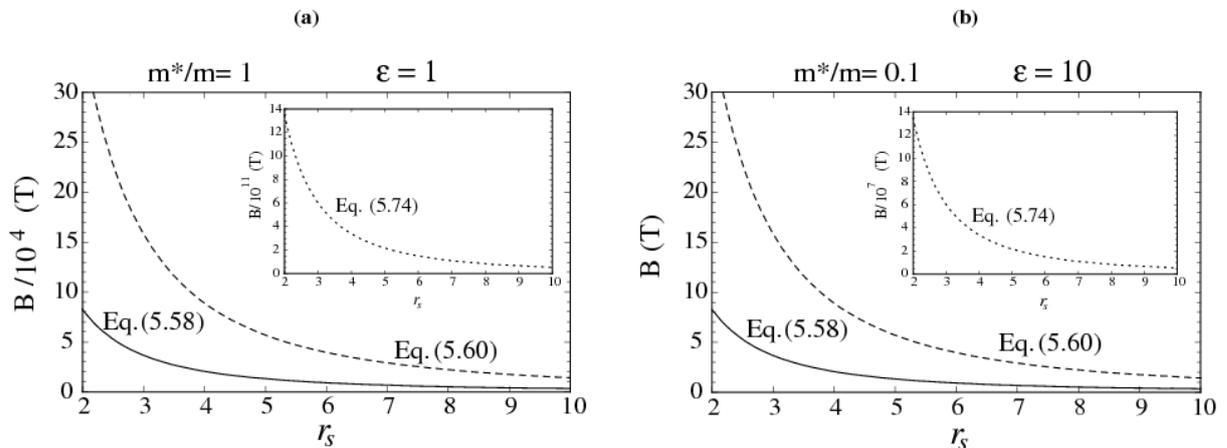


Figura 5.3. Validade das expressões (5.58), (5.60) e (5.74) para sistemas não-polarizados, com $g = 0$. Nesse caso, as Eqs. (5.56) e (5.58) são equivalentes. As curvas representam os mais baixos campos magnéticos acima dos quais as expressões indicadas são válidas, para $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$ em (a) e $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$ em (b). As curvas cheia, tracejada e pontilhada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.68), (5.70) e (5.72).

5.3 Energia de troca - contribuição do segundo nível de Landau

Nesta Seção nós generalizamos o procedimento descrito na Sec. 5.2.1 e obtemos uma expressão analítica fechada para a energia de troca de um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos, incluindo contribuições do segundo nível de Landau e permitindo polarização de *spin* arbitrária. Como veremos ao final desta Seção, a inclusão do nível $L = 1$ permite tratar campos magnéticos mais baixos dos que os exigidos pelas expressões apresentadas nas seções anteriores¹¹.

A partir da Eq. (5.20), utilizando coordenadas cilíndricas, a densidade de energia de troca (por volume) pode ser escrita como

$$e_x = -\frac{e^2}{8\pi^4} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar}\right)^2 \sum_{\sigma} \int d^3r \frac{e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar}r^2}}{rr^2} \left\{ \sum_{L=0}^{\infty} \eta \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) \right. \\ \left. \sin \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - g\mu_0\sigma \right)} \right] L_L \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar} r^2 \right) \right\}^2$$

¹¹Os resultados incluindo $L = 1$ são originais e foram publicados por J. M. Morbec e K. Capelle em *Phys. Rev. B* **78**, 085107 (2008).

$$= -\frac{e^2}{4\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar}\right)^2 \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dr_z \int_0^{\infty} d\bar{r} \frac{\bar{r} e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2}}{(\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2} r_z^2} \left\{ \sum_{L=0}^{\infty} L_L \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2\right) \right. \\ \left. \eta \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) \text{sen} \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right)} \right] \right\}^2 \quad (5.76)$$

onde $\eta(x)$ é a função degrau unitário (Eq. (5.15)) e $L_L(x)$ são polinômios de Laguerre.

Considerando apenas as contribuições dos dois primeiros níveis de Landau ($L = 0$ e $L = 1$), temos

$$e_x = -\frac{e^2}{4\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar}\right)^2 \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dr_z \int_0^{\infty} d\bar{r} \frac{\bar{r}}{(\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2} r_z^2} e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2} \\ \left\{ \eta \left(\mu - \frac{1}{2}\hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) L_0 \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2 \right) \text{sen} \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \frac{1}{2}\hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right)} \right] + \right. \\ \left. \eta \left(\mu - \frac{3}{2}\hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right) L_1 \left(\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2 \right) \text{sen} \left[r_z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\mu - \frac{3}{2}\hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right)} \right] \right\}^2. \quad (5.77)$$

Como as funções de r_z são pares, podemos escrever

$$\int_{-\infty}^{\infty} dr_z = 2 \int_0^{\infty} dr_z.$$

Assim, adotando

$$C_L^{\sigma} = \mu - \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma, \quad (5.78)$$

$$D_L^{\sigma} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - g\mu_0 B\sigma \right]} \quad (5.79)$$

e utilizando $L_0(x) = 1$ e $L_1(x) = 1 - x$, obtemos

$$e_x = -\frac{e^2}{2\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar}\right)^2 \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} dr_z \int_0^{\infty} d\bar{r} \frac{\bar{r} e^{-\frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2}}{r_z^2 (\bar{r}^2 + r_z^2)^{1/2}} \left[\eta(C_0^{\sigma}) \text{sen}^2(D_0^{\sigma} r_z) \right. \\ \left. 2\eta(C_0^{\sigma})\eta(C_1^{\sigma}) \text{sen}(D_0^{\sigma} r_z) \text{sen}(D_1^{\sigma} r_z) \left(1 - \frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2\right) + \right. \\ \left. \eta(C_1^{\sigma}) \text{sen}^2(D_1^{\sigma} r_z) \left(1 - \frac{m\omega_c}{2\hbar}\bar{r}^2\right)^2 \right]. \quad (5.80)$$

Fazendo a mudança de variável

$$\bar{r}^2 = \frac{2\hbar}{m\omega_c} \left(r_z t + \frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2 \right), \quad (5.81)$$

encontramos

$$\begin{aligned} e_x = -\frac{e^2}{2\pi^3} \frac{m\omega_c}{\hbar} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} dt e^{-\frac{\hbar t^2}{2m\omega_c}} \int_0^{\infty} dr_z \frac{e^{-r_z t}}{r_z^2} \left\{ \eta(C_0^{\sigma}) \text{sen}^2(D_0^{\sigma} r_z) + \right. \\ \left. \eta(C_1^{\sigma}) \text{sen}^2(D_1^{\sigma} r_z) \left(1 - tr_z - \frac{\hbar t^2}{2m\omega_c} \right)^2 + \right. \\ \left. 2\eta(C_0^{\sigma}) \eta(C_1^{\sigma}) \text{sen}^2(D_0^{\sigma} r_z) \text{sen}^2(D_1^{\sigma} r_z) \left(1 - tr_z - \frac{\hbar t^2}{2m\omega_c} \right) \right\} \quad (5.82) \end{aligned}$$

As integrais em r_z podem ser resolvidas utilizando Transformadas de Laplace (63):

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} \text{sen}^2(ax) e^{-px} dx = a \tan^{-1} \left(\frac{2a}{p} \right) - \frac{1}{4} p \ln \left(1 + \frac{4a^2}{p^2} \right), \quad (5.83)$$

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} \text{sen}(ax) \text{sen}(bx) e^{-px} dx &= \int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} [\cos(ax) - \cos(bx)] e^{-px} dx \\ &= \frac{1}{2} p \ln \left[\frac{p^2 + a^2}{p^2 + b^2} \right] + b \tan^{-1} \left(\frac{b}{p} \right) - a \tan^{-1} \left(\frac{a}{p} \right), \quad (5.84) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{x} \text{sen}(ax) \text{sen}(bx) e^{-px} dx &= \int_0^{\infty} \frac{1}{x} [\cos(ax) - \cos(bx)] e^{-px} dx \\ &= \frac{1}{2} \ln \left[\frac{p^2 + b^2}{p^2 + a^2} \right], \quad (5.85) \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{x} \text{sen}^2(ax) e^{-px} dx = \frac{1}{4} \ln \left(1 + \frac{4a^2}{p^2} \right) \quad (5.86)$$

e

$$\int_0^{\infty} \text{sen}^2(ax) e^{-px} dx = \frac{2a^2}{p(p^2 + 4a^2)}. \quad (5.87)$$

Aplicando as relações (5.83–5.87) nas integrais em r_z da Eq. (5.82), obtemos

$$\begin{aligned}
e_x = & -\frac{e^2}{2\pi^3} \frac{m\omega_c}{\hbar} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} dt e^{-\frac{\hbar t^2}{2m\omega_c}} \left\{ \eta(C_0^{\sigma}) \left[D_0^{\sigma} \tan^{-1} \left(\frac{2D_0^{\sigma}}{t} \right) - \frac{1}{4} t \ln \left(1 + \frac{4D_0^{\sigma 2}}{t^2} \right) \right] + \right. \\
& \eta(C_0^{\sigma}) \eta(C_1^{\sigma}) \left[\left(t - \frac{\hbar}{4m\omega_c} t^3 \right) \ln \left(\frac{t^2 + (D_0^{\sigma} - D_1^{\sigma})^2}{t^2 + (D_0^{\sigma} + D_1^{\sigma})^2} \right) + \right. \\
& \left. \left(\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2 - 1 \right) (D_0^{\sigma} - D_1^{\sigma}) \tan^{-1} \left(\frac{D_0^{\sigma} - D_1^{\sigma}}{t} \right) + \right. \\
& \left. \left(1 - \frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2 \right) (D_0^{\sigma} + D_1^{\sigma}) \tan^{-1} \left(\frac{D_0^{\sigma} + D_1^{\sigma}}{t} \right) \right] + \\
& \eta(C_1^{\sigma}) \left[D_1^{\sigma} \left(1 - \frac{\hbar}{m\omega_c} t^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2\omega_c^2} t^4 \right) \tan^{-1} \left(\frac{2D_1^{\sigma}}{t} \right) + \right. \\
& \left. \left(-\frac{3t}{4} + \frac{\hbar}{2m\omega_c} t^3 - \frac{\hbar^2}{16m^2\omega_c^2} t^5 \right) \ln \left(1 + \frac{4D_1^{\sigma 2}}{t^2} \right) + 2D_1^{\sigma 2} \frac{t}{t^2 + 4D_1^{\sigma 2}} \right] \left. \right\}. \quad (5.88)
\end{aligned}$$

Resolvendo separadamente as integrais da Eq. (5.88) temos:

1ª integral:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \int_0^{\infty} dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} \tan^{-1} \left(\frac{2D_0^{\sigma}}{t} \right) = 2D_0^{\sigma} \int_0^{\infty} dx e^{-px^2} \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) \\
&= 2D_0^{\sigma} \int_0^{\infty} dx e^{-a^2 x^2} \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) \quad (5.89)
\end{aligned}$$

onde fizemos

$$x = \frac{t}{2D_0^{\sigma}}, \quad p = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^{\sigma})^2 \quad \text{e} \quad p = a^2.$$

Essa integral foi resolvida na pag. 73. Utilizando a Eq. (5.38), obtemos

$$I_1 = \frac{1}{2} D_0^{\sigma} p^{-3/4} G_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \quad (5.90)$$

onde G_{23}^{22} é a Função-G de Meijer (61);

2ª integral:

$$I_2 = \int_0^{\infty} dt t e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} \ln \left(1 + \frac{4(D_0^{\sigma})^2}{t^2} \right) \quad (5.91)$$

Fazendo

$$x = \frac{t^2}{4(D_0^\sigma)^2} \quad \text{e} \quad p = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^\sigma)^2,$$

podemos reescrever I_2 como

$$\begin{aligned} I_2 &= 2(D_0^\sigma)^2 \left[\int_0^\infty dx e^{-px} \ln(x+1) - \int_0^\infty dx e^{-px} \ln(x) \right] \\ &= -\frac{2(D_0^\sigma)^2}{p} [e^p \text{Ei}(-p) - \mathbb{C} - \ln p], \end{aligned} \quad (5.92)$$

onde Ei é a integral exponencial (Eq. (5.41)) e $\mathbb{C} \approx 0.57722$ é a constante de Euler (39);

3^a integral:

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} t \ln \left(\frac{t^2 + (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2}{t^2 + (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty dy e^{-ay} \ln \left(\frac{y + (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2}{y + (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2} \right) \\ &= \frac{m\omega_c}{\hbar} \left[2 \ln \left(\frac{D_0^\sigma - D_1^\sigma}{D_0^\sigma + D_1^\sigma} \right) - e^q \text{Ei}(-q) + e^s \text{Ei}(-s) \right] \end{aligned} \quad (5.93)$$

onde $y = t^2$,

$$a = \frac{\hbar}{2m\omega_c}, \quad q = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2 \quad \text{e} \quad s = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2.$$

4^a integral:

$$\begin{aligned} I_4 &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} \tan^{-1} \left(\frac{D_0^\sigma - D_1^\sigma}{t} \right) \\ &= \frac{(D_0^\sigma - D_1^\sigma)}{4} q^{-\frac{3}{4}} G_{23}^{22} \left(q \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \end{aligned} \quad (5.94)$$

onde seguimos a resolução da integral I_1 (Eq. (5.90)) e fizemos

$$q = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2;$$

5ª integral: Analogamente à integral I_4 , com

$$s = \frac{\hbar}{2m\omega_c}(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2,$$

encontramos

$$\begin{aligned} I_5 &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} \tan^{-1} \left(\frac{D_0^\sigma + D_1^\sigma}{t} \right) \\ &= \frac{(D_0^\sigma + D_1^\sigma)}{4} s^{-3/4} G_{23}^{22} \left(s \left| \begin{array}{c} 3/4, \quad 5/4 \\ 3/4, \quad 3/4, \quad 1/4 \end{array} \right. \right); \end{aligned} \quad (5.95)$$

6ª integral:

$$I_6 = \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} t^3 \ln \left(\frac{t^2 + (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2}{t^2 + (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2} \right).$$

Fazendo $y = t^2$ e $a = \frac{\hbar}{2m\omega_c}$, e utilizando integração por partes, obtemos

$$\begin{aligned} I_6 &= \frac{1}{2a} \int_0^\infty dy e^{-ay} \left(\ln(y + (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2) + \frac{y}{y + (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2} - \right. \\ &\quad \left. \ln(y + (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2) - \frac{y}{y + (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2} \right) \\ &= \frac{1}{2a} \left\{ \frac{1}{a} [\ln(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2 - \exp[(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2 a] \text{Ei}(-a(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2)] + \right. \\ &\quad (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2 \exp[a(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2] \text{Ei}(-a(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2) + \frac{1}{a} - \\ &\quad \frac{1}{a} [\ln(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2 - \exp[(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2 a] \text{Ei}(-a(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2)] - \\ &\quad \left. (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2 \exp[a(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2] \text{Ei}(-a(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2) - \frac{1}{a} \right\} \\ &= \frac{2m^2\omega_c^2}{\hbar^2} \left[(s-1)e^s \text{Ei}(-s) + (1-q)e^q \text{Ei}(-q) + 2 \ln \left(\frac{D_0^\sigma + D_1^\sigma}{D_0^\sigma - D_1^\sigma} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.96)$$

$$\text{onde } q = \frac{\hbar}{2m\omega_c}(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2 \quad \text{e} \quad s = \frac{\hbar}{2m\omega_c}(D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2;$$

7^a integral:

$$I_7 = \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} t^2 \tan^{-1} \left(\frac{D_0^\sigma - D_1^\sigma}{t} \right) = (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^3 \int_0^\infty dy y^2 e^{-qy^2} \tan^{-1} \left(\frac{1}{y} \right) \quad (5.97)$$

com

$$q = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^\sigma - D_1^\sigma)^2 \quad \text{e} \quad y = \frac{t}{D_0^\sigma - D_1^\sigma}.$$

Integrando por partes obtemos

$$\begin{aligned} I_7 &= \frac{(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^3}{2q} \left[\int_0^\infty dy e^{-qy^2} \tan^{-1} \left(\frac{1}{y} \right) - \int_0^\infty dy e^{-qy^2} \frac{y}{y^2 + 1} \right] \\ &= \frac{(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^3}{2q} \left[\int_0^\infty dy e^{-qy^2} \tan^{-1} \left(\frac{1}{y} \right) - \frac{1}{2} \int_0^\infty dt x e^{-qx} \frac{1}{x + 1} \right] \\ &= \frac{(D_0^\sigma - D_1^\sigma)^3}{2q} \left[\int_0^\infty dy e^{-qy^2} \tan^{-1} \left(\frac{1}{y} \right) + \frac{1}{2} e^{-q} \text{Ei}(-q) \right] \end{aligned} \quad (5.98)$$

onde fizemos $x = y^2$ na segunda integral. Observando que a primeira integral pode ser resolvida de forma análoga à integral I_1 , encontramos

$$I_7 = \frac{m\omega_c}{\hbar} (D_0^\sigma - D_1^\sigma) \left[\frac{1}{4} q^{-3/4} G_{23}^{22} \left(q \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) + \frac{1}{2} e^q \text{Ei}(-q) \right]; \quad (5.99)$$

8^a integral:

$$\begin{aligned} I_8 &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} t^2 \tan^{-1} \left(\frac{D_0^\sigma + D_1^\sigma}{t} \right) \\ &= \frac{m\omega_c}{\hbar} (D_0^\sigma + D_1^\sigma) \left[\frac{1}{4} s^{-3/4} G_{23}^{22} \left(s \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) + \frac{1}{2} e^s \text{Ei}(-s) \right] \end{aligned} \quad (5.100)$$

resolvida de forma análoga à integral I_7 , com

$$s = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^\sigma + D_1^\sigma)^2;$$

9^a integral:

$$I_9 = \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t} \tan^{-1} \left(\frac{2D_1^\sigma}{t} \right) = \frac{1}{2} D_1^\sigma r^{-3/4} G_{23}^{22} \left(r \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \quad (5.101)$$

com

$$r = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_1^\sigma)^2.$$

Essa integral foi resolvida de maneira análoga à integral I_1 ;

10^a integral:

$$I_{10} = \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} t \ln \left(1 + \frac{4(D_1^\sigma)^2}{t^2} \right) = -\frac{2(D_1^\sigma)^2}{r} [e^r \text{Ei}(-r) - \mathbb{C} - \ln r] \quad (5.102)$$

resolvida de maneira análoga à integral I_2 com

$$r = \frac{\hbar}{2m\omega_c} 4(D_1^\sigma)^2;$$

11^a integral:

$$\begin{aligned} I_{11} &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} t^2 \tan^{-1} \left(\frac{2D_1^\sigma}{t} \right) \\ &= \frac{m\omega_c}{\hbar} 2D_1^\sigma \left[\frac{1}{4} r^{-3/4} G_{23}^{22} \left(r \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) + \frac{1}{2} e^r \text{Ei}(-r) \right] \end{aligned} \quad (5.103)$$

resolvida de forma análoga à integral I_7 com

$$r = \frac{\hbar}{2m\omega_c} 4(D_1^\sigma)^2;$$

12ª integral:

$$\begin{aligned} I_{12} &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} t^3 \ln \left(1 + \frac{4(D_1^\sigma)^2}{t^2} \right) = \frac{1}{2} \int_0^\infty dx e^{-ax} x \ln \left(\frac{x + 4(D_1^\sigma)^2}{x} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left[\int_0^\infty dx e^{-ax} x \ln [x + 4(D_1^\sigma)^2] - \int_0^\infty dx e^{-ax} x \ln x \right] \end{aligned} \quad (5.104)$$

onde

$$x = t^2 \quad \text{e} \quad a = \frac{\hbar}{2m\omega_c}.$$

Resolvendo a primeira integral por partes, obtemos

$$\begin{aligned} I_{12} &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{a} \int_0^\infty dx e^{-ax} \ln (x + 4(D_1^\sigma)^2) + \frac{1}{a} \int_0^\infty dx e^{-ax} \frac{x}{x + 4(D_1^\sigma)^2} - \right. \\ &\quad \left. \int_0^\infty dx e^{-ax} x \ln x \right] = \frac{1}{2a^2} [\ln r - e^r \text{Ei}(-r) + r e^r \text{Ei}(-r) + \mathbb{C}] \end{aligned} \quad (5.105)$$

com

$$r = 4(D_1^\sigma)^2 a = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_1^\sigma)^2;$$

13ª integral:

$$I_{13} = \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} \frac{t}{t^2 + 4(D_1^\sigma)^2} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dx e^{-ax} \frac{1}{x + 4(D_1^\sigma)^2} = -\frac{1}{2} e^r \text{Ei}(-r) \quad (5.106)$$

onde

$$x = t^2 \quad \text{e} \quad r = 4(D_1^\sigma)^2 a = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_1^\sigma)^2;$$

14ª integral:

$$I_{14} = \int_0^\infty dt t^4 e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c}t^2} \tan^{-1} \left(\frac{2D_1^\sigma}{t} \right) = 32(D_1^\sigma)^5 \int_0^\infty dx x e^{-rx^2} x^3 \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) \quad (5.107)$$

onde

$$x = \frac{t}{2D_1^\sigma} \quad \text{e} \quad r = 4(D_1^\sigma)^2 a = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_1^\sigma)^2.$$

Integrando por partes, obtemos

$$I_{14} = \frac{32(D_1^\sigma)^5}{2r} \left[3 \int_0^\infty dx e^{-rx^2} x^2 \tan^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) - \int_0^\infty dx e^{-rx^2} \frac{x^3}{x^2 + 1} \right] \quad (5.108)$$

onde fizemos $y = x^2$ na segunda integral. Observando que a primeira integral é análoga a I_7 , temos

$$I_{14} = \frac{32(D_1^\sigma)^5}{4r^2} \left[\frac{3}{4} r^{-3/4} G_{23}^{22} \left(r \left| \begin{array}{c} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) + \left(\frac{3}{2} - r \right) e^r \text{Ei}(-r) - 1 \right] \quad (5.109)$$

15^a integral:

$$\begin{aligned} I_{15} &= \int_0^\infty dt e^{-\frac{\hbar}{2m\omega_c} t^2} t^5 \ln \left(1 + \frac{4(D_1^\sigma)^2}{t^2} \right) \\ &= 32(D_1^\sigma)^6 \left[\int_0^\infty dx e^{-rx} x^2 \ln(x+1) - \int_0^\infty dx e^{-rx} x^2 \ln(x) \right] \end{aligned} \quad (5.110)$$

onde

$$x = \frac{t^2}{4(D_1^\sigma)^2} \quad \text{e} \quad r = 4(D_1^\sigma)^2 a = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_1^\sigma)^2.$$

Integrando por partes a primeira integral, obtemos

$$\begin{aligned} I_{15} &= 32(D_1^\sigma)^6 \left[\frac{2}{r} \int_0^\infty dx e^{-rx} x \ln(x+1) + \frac{1}{r} \int_0^\infty dx e^{-rx} \frac{x^2}{x+1} - \int_0^\infty dx e^{-rx} x^2 \ln(x) \right] \\ &= 32(D_1^\sigma)^6 \left[-\frac{2}{r^3} e^r \text{Ei}(-r) + \frac{2}{r^2} e^r \text{Ei}(-r) - \frac{e^r}{r} \text{Ei}(-r) - \frac{1}{r^2} + \frac{2}{r^3} (\mathbb{C} + \ln r) \right]. \end{aligned} \quad (5.111)$$

Substituindo as integrais I_1 a I_{15} na Eq. (5.88), encontramos

$$\begin{aligned}
e_x = \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \times \\
\sum_{\sigma} \left\{ \eta(C_0^{\sigma}) \left[\mathbb{C} + \ln p - e^p \text{Ei}(-p) - p^{1/4} G_{23}^{22} \left(p \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \right] + \right. \\
\eta(C_1^{\sigma}) \left[\left(\frac{1}{2}r - 1 \right) e^r \text{Ei}(-r) + \mathbb{C} + \ln r - \frac{3}{4} r^{1/4} G_{23}^{22} \left(r \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \right] + \\
\eta(C_0^{\sigma}) \eta(C_1^{\sigma}) \left[4 \ln \left(\frac{D_0^{\sigma} + D_1^{\sigma}}{D_0^{\sigma} - D_1^{\sigma}} \right) + 2e^q \text{Ei}(-q) + q^{1/4} G_{23}^{22} \left(q \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) - \right. \\
\left. \left. 2e^s \text{Ei}(-s) - s^{1/4} G_{23}^{22} \left(s \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \right] \right\}. \quad (5.112)
\end{aligned}$$

Mas, C_L^{σ} , D_L^{σ} , p , q , r e s podem ser escritos em termos de n_L^{σ} como

$$C_L^{\sigma} = \frac{2\pi^4 \hbar^2 l^4}{m} n_L^{\sigma 2}, \quad (5.113)$$

$$D_L^{\sigma} = 2\pi^2 l^2 n_L^{\sigma}, \quad (5.114)$$

$$p = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^{\sigma})^2 = 8\pi^4 l^6 n_0^{\sigma 2} \quad (5.115)$$

$$q = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^{\sigma} - D_1^{\sigma})^2 = 2\pi^4 l^6 (n_0^{\sigma} - n_1^{\sigma})^2 \quad (5.116)$$

$$r = 4 \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_1^{\sigma})^2 = 8\pi^4 l^6 n_1^{\sigma 2} \quad (5.117)$$

$$s = \frac{\hbar}{2m\omega_c} (D_0^{\sigma} + D_1^{\sigma})^2 = 2\pi^4 l^6 (n_0^{\sigma} + n_1^{\sigma})^2 \quad (5.118)$$

onde n_L^{σ} é a densidade do subnível (L, σ) , dada pela Eq. (4.40).

Assim, a densidade de energia de troca (por volume), quando apenas os dois mais baixos níveis de Landau ($L = 0$ e $L = 1$) estão ocupados, é dada por

$$\begin{aligned}
& e_x(n_0^\uparrow, n_0^\downarrow, n_1^\uparrow, n_1^\downarrow, B) \\
&= \frac{e^2}{8\pi^3} \left(\frac{m\omega_c}{\hbar} \right)^2 \sum_{\sigma} [e_x^{(0)}(n_0^\sigma, B) + e_x^{(0,1)}(n_0^\sigma, n_1^\sigma, B) + e_x^{(1)}(n_1^\sigma, B)] \quad (5.119)
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
& e_x^{(0)}(n_0^\sigma, B) = \mathbb{C} - \exp\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_0^{\sigma 2}\right) \text{Ei}\left(-\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_0^{\sigma 2}\right) + \\
& \ln\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_0^{\sigma 2}\right) - \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_0^{\sigma 2}\right)^{1/4} G_{23}^{22}\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_0^{\sigma 2} \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right), \quad (5.120)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& e_x^{(0,1)}(n_0^\sigma, n_1^\sigma, B) = 2 \exp\left(\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma - n_1^\sigma)^2\right) \text{Ei}\left(-\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma - n_1^\sigma)^2\right) - \\
& 2 \exp\left(\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma + n_1^\sigma)^2\right) \text{Ei}\left(-\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma + n_1^\sigma)^2\right) + 4 \ln\left(\frac{n_0^\sigma + n_1^\sigma}{n_0^\sigma - n_1^\sigma}\right) + \\
& \left(\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma - n_1^\sigma)^2\right)^{1/4} G_{23}^{22}\left(\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma - n_1^\sigma)^2 \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) - \\
& \left(\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma + n_1^\sigma)^2\right)^{1/4} G_{23}^{22}\left(\frac{2\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}(n_0^\sigma + n_1^\sigma)^2 \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) \quad (5.121)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& e_x^{(1)}(n_1^\sigma, B) = \mathbb{C} - \exp\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right) \text{Ei}\left(-\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right) - \\
& \frac{3}{4} \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right)^{1/4} G_{23}^{22}\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2} \left| \begin{array}{l} 3/4, 5/4 \\ 3/4, 3/4, 1/4 \end{array} \right. \right) + \\
& \ln\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right) \exp\left(\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right) \text{Ei}\left(-\frac{8\pi^4\hbar^3}{m^3\omega_c^3}n_1^{\sigma 2}\right). \quad (5.122)
\end{aligned}$$

As funções degrau unitário $\eta(x)$ foram suprimidas porque $e_x^{(0,1)}$ e $e_x^{(1)}$ são nulos quando $n_1^\sigma = 0$.

A expressão (5.119) é válida para arbitrária polarização de *spin*, desde que apenas os

níveis $L = 0$ e $L = 1$ sejam ocupados. Entretanto, como discutido na Sec. 4.5, a posição e a degenerescência dos subníveis dependem do fator g . Portanto, a validade da Eq. (5.119) deve ser determinada para cada valor de g :

- quando $g = 0$, os subníveis (L, \uparrow) e (L, \downarrow) são degenerados e o sistema é não-polarizado. Assim, a Eq. (5.119) é válida quando

$$\begin{aligned} E_F &= \epsilon(k_{F1}^\uparrow, L = 1, \uparrow) = \epsilon(k_{F1}^\downarrow, L = 1, \downarrow) \\ &< \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow) = \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow), \end{aligned} \quad (5.123)$$

que implica em

$$n < \frac{2 + \sqrt{2}}{\pi^2 l^3} \quad \Rightarrow \quad \frac{l}{r_s a_0} < \left[\frac{4}{3\pi} (2 + \sqrt{2}) \right]^{1/3}; \quad (5.124)$$

- quando $g = 2$, o subnível $(L = 1, \uparrow)$ é degenerado com subnível $(L = 2, \downarrow)$. Por isso, a restrição $L \leq 1$ exige que o subnível $(L = 1, \uparrow)$ esteja vazio. Dessa forma,

$$n = n_0^\downarrow + n_0^\uparrow + n_1^\downarrow \quad (5.125)$$

com $n_0^\uparrow = n_1^\downarrow$, e a validade da Eq. (5.119) é dada pela relação

$$\begin{aligned} E_F &= \epsilon(k_{F1}^\downarrow, L = 1, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \uparrow) = \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow) \\ &\Rightarrow n < \frac{2 + \sqrt{2}}{\sqrt{2}\pi^2 l^3} \quad \Rightarrow \quad \frac{l}{r_s a_0} < \left[\frac{4}{3\pi} (1 + \sqrt{2}) \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (5.126)$$

- quando $g = -2$, os subníveis $(L = 1, \downarrow)$ e $(L = 2, \uparrow)$ são degenerados e a Eq. (5.119) é válida apenas quando $(L = 1, \downarrow)$ está vazio, ou seja, quando

$$n = n_0^\uparrow + n_0^\downarrow + n_1^\uparrow \quad (5.127)$$

e

$$E_F = \epsilon(k_{F1}^\uparrow, L = 1, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 1, \downarrow) = \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow). \quad (5.128)$$

A degenerescência entre os subníveis ($L = 0, \downarrow$) e ($L = 1, \uparrow$) implica em $n_0^\downarrow = n_1^\uparrow$, e as relações (5.127) e (5.128) levam a

$$n < \frac{2 + \sqrt{2}}{\sqrt{2}\pi^2 l^3} \Rightarrow \frac{l}{r_s a_0} < \left[\frac{4}{3\pi} (1 + \sqrt{2}) \right]^{1/3}. \quad (5.129)$$

- quando $0 < |g| < 2$, não há degenerescência entre os subníveis. Assim, a restrição $L \leq 1$ permite a ocupação dos subníveis ($L = 1, \uparrow$) e ($L = 1, \downarrow$), e a validade da Eq. (5.119) é dada pelas relações

$$\begin{cases} n = n_0^\uparrow + n_0^\downarrow + n_1^\uparrow + n_1^\downarrow \\ E_F = \epsilon(k_{F1}^\uparrow, L = 1, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow) \end{cases} \quad \text{se } 0 < g < 2 \quad (5.130)$$

ou

$$\begin{cases} n = n_0^\uparrow + n_0^\downarrow + n_1^\uparrow + n_1^\downarrow \\ E_F = \epsilon(k_{F1}^\downarrow, L = 1, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow) \end{cases} \quad \text{se } -2 < g < 0 \quad (5.131)$$

- o caso $|g| > 2$ é particularmente interessante, pois

$$\epsilon(k_z, L = 1, \uparrow) > \epsilon(k_z, L = 2, \downarrow) \quad \text{para } g > 2,$$

$$\epsilon(k_z, L = 0, \uparrow) = \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow) \quad \text{para } g = 4,$$

$$\epsilon(k_z, L = 0, \uparrow) > \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow) \quad \text{para } g > 4,$$

$$\epsilon(k_z, L = 1, \downarrow) > \epsilon(k_z, L = 2, \uparrow) \quad \text{para } g < -2,$$

$$\epsilon(k_z, L = 0, \downarrow) = \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow) \quad \text{para } g = -4$$

e

$$\epsilon(k_z, L = 0, \downarrow) > \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow) \quad \text{para } g < -4.$$

Assim, a restrição aos níveis $L = 0$ e $L = 1$ implica em completa polarização do nível $L = 1$ quando $2 < |g| < 4$, e completa polarização do sistema quando $|g| \geq 4$. Dessa forma, a Eq. (5.119) é válida se

$$\left. \begin{array}{l} E_F = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L = 0, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow) \\ \text{com } n = n_0^\downarrow + n_1^\downarrow + n_0^\uparrow \end{array} \right\} \text{ para } 2 < g < 4, \quad (5.132)$$

$$\left. \begin{array}{l} E_F = \epsilon(k_{F1}^\downarrow, L = 1, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 2, \downarrow) \\ \text{com } n = n_0^\downarrow + n_1^\downarrow \end{array} \right\} \text{ para } g \geq 4, \quad (5.133)$$

$$\left. \begin{array}{l} E_F = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow) \\ \text{com } n = n_0^\uparrow + n_1^\uparrow + n_0^\downarrow \end{array} \right\} \text{ para } -4 < g < -2 \quad (5.134)$$

e

$$\left. \begin{array}{l} E_F = \epsilon(k_{F1}^\uparrow, L = 1, \uparrow) < \epsilon(k_z = 0, L = 2, \uparrow) \\ \text{com } n = n_0^\uparrow + n_1^\uparrow \end{array} \right\} \text{ para } g \leq -4. \quad (5.135)$$

Na Sec. 5.2.3 nós discutimos, para diferentes valores de g , a validade da Eq. (5.56), que considera apenas o nível $L = 0$ ocupado. Comparando, agora, a validade das Eqs. (5.56) e (5.119), notamos que a inclusão de contribuições do nível $L = 1$ possibilita trabalhar com campos magnéticos mais baixos dos que os exigidos pela Eq. (5.56).

A Fig. 5.4 apresenta os regimes de campo magnético e densidade para os quais as Eqs. (5.56) e (5.119) são válidas. Na Fig. 5.4 (a), onde $g = 2$, as curvas cheia e tracejada equivalem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.126) e (5.65). Na Fig. 5.4 (b), $g = 0$, e as curvas cheia e tracejada correspondem aos limites inferiores das relações (5.124) e (5.68).

Como uma ilustração da Eq. (5.119), a Fig. 5.5 mostra a energia de troca (por partícula) para valores de campo magnético e densidade que levam à ocupação dos níveis $L = 0$ e $L = 1$, e compara o uso da Eq. (5.119) com o emprego incorreto da Eq. (5.56) no mesmo regime. A energia de troca (por partícula) é representada por ϵ_x e é obtida

dividindo as expressões (5.119) e (5.56) pela densidade ($\epsilon_x = e_x/n$).

Um interessante comportamento de ϵ_x , observado apenas quando níveis $L > 0$ são ocupados, é revelado na Fig. 5.5: como uma função da densidade, ϵ_x decresce com uma derivada descontínua na densidade n_d , que corresponde ao início da ocupação do nível $L = 1$. Em seguida, ϵ_x passa por dois regimes separados por uma densidade crítica n_c . Abaixo de n_c , a energia de troca (por partícula) decresce (em módulo), até atingir seu valor mínimo em n_c . Acima de n_c o módulo de ϵ_x cresce, podendo atingir valores maiores

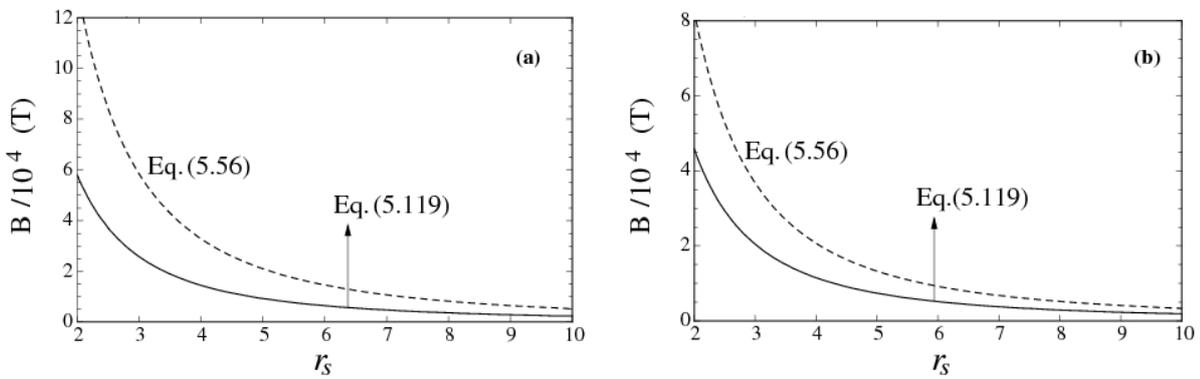


Figura 5.4. Validade das expressões (5.56) e (5.119) para os gás de elétrons tridimensional, com $m^*/m = 1$ e $\varepsilon = 1$. $g = 2$ em (a) e $g = 0$ em (b). Em (a), as curvas cheia e tracejada correspondem, respectivamente, aos limites inferiores das relações (5.126) e (5.65). Em (b), correspondem às relações (5.124) e (5.68).

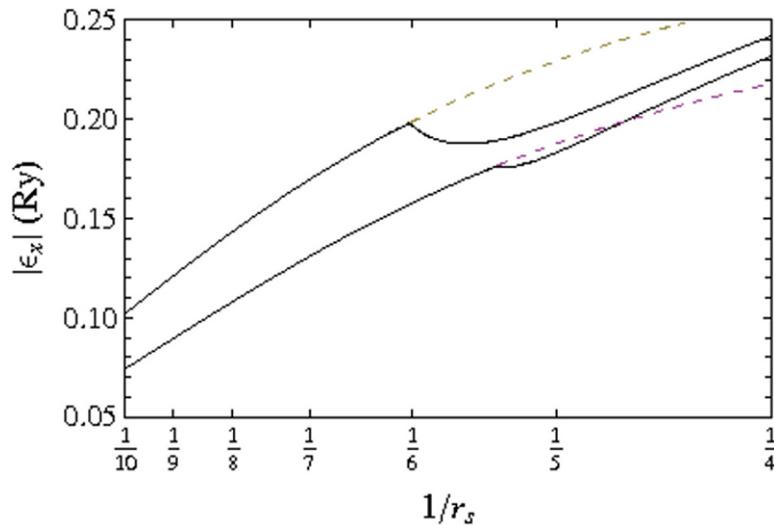


Figura 5.5. Energia de troca (por partícula) como função de $1/r_s$, para $g = 2$ e $B = 1.4448 \times 10^4$ T, nas curvas superiores, e $g = 0$ e $B = 1.1474 \times 10^4$ T, nas curvas inferiores. As curvas cheias representam a energia de troca (por partícula) obtida dividindo a Eq. (5.119) pela densidade. As curvas tracejadas ilustram a incorreta continuação da expressão (5.56) no regime $L = 1$. A energia de troca (por partícula) é representada por ϵ_x e é obtida dividindo as expressões (5.119) e (5.56) pela densidade ($\epsilon_x = e_x/n$). Aqui $m = m^*$ e $\varepsilon = 1$.

do que os obtidos colocando todos os elétrons no nível $L = 0$.

Esse comportamento de ϵ_x pode ser explicado pela estrutura e forma de ocupação dos níveis de Landau: quando apenas o nível $L = 0$ é ocupado, a energia de troca cresce com o número de partículas. Entretanto, quando o nível $L = 1$ começa a ser ocupado, o reduzido *overlap* espacial entre os orbitais das partículas em $L = 0$ e $L = 1$ provoca uma redução na energia de troca por partículas. Mas, como o número de partículas em $L = 0$ e $L = 1$ cresce, a energia de troca entre partículas do mesmo nível aumenta e compensa o decréscimo inicial. Na Fig. 5.6 apresentamos as contribuições das energias de troca intranível ($\epsilon_x^{(0)}$ e $\epsilon_x^{(1)}$) e internível ($\epsilon_x^{(0,1)}$) para a energia de troca total (Eq. (5.119)).

Para $g = 2$ (Fig. 5.5), o decréscimo inicial é muito mais pronunciado que para $g < 2$ pois, nesse caso, os subníveis ($L = 1, \downarrow$) e ($L = 0, \uparrow$) são degenerados e a ocupação de ($L = 1, \downarrow$) ocorre simultaneamente à ocupação de ($L = 0, \uparrow$). Assim, além da redução na energia de troca das partículas adicionais em ($L = 1, \downarrow$) devido ao pequeno *overlap* entre os orbitais, a energia de troca entre as partículas do subnível ($L = 0, \uparrow$) e dos subníveis ($L = 1, \downarrow$) e ($L = 0, \downarrow$) é nula.

A densidade n_d , onde o decréscimo inicial ocorre, e a densidade crítica n_c , onde a energia de troca (por partícula) atinge um mínimo local, dependem do campo magnético

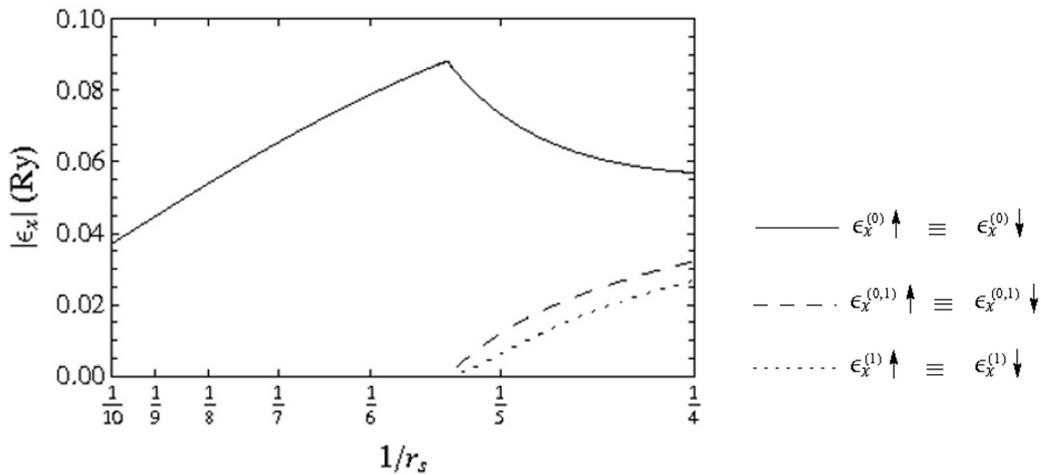


Figura 5.6. Contribuições das energias de troca intranível ($\epsilon_x^{(0)}$ e $\epsilon_x^{(1)}$) e internível ($\epsilon_x^{(0,1)}$) para a energia de troca total (Eq. (5.119)). Aqui $g = 0$, $B = 1.1474 \times 10^4$ T, $m = m^*$ e $\varepsilon = 1$. Como os subníveis (L, \uparrow) e (L, \downarrow) são degenerados, a energia de troca entre os elétrons com *spin up* é igual à energia de troca entre os elétrons com *spin down*. Nesta figura são plotadas energias de troca por partícula ($\epsilon_x = e_x/n$).

aplicado. Para campos magnéticos muito fortes, ambas as densidades podem ser encontradas no regime metálico.

5.4 Relações para a dependência de spin da energia de troca em altos campos magnéticos

Nesta Seção discutimos a dependência de *spin* da energia de troca E_x e mostramos que, para sistemas colineares arbitrariamente polarizados, a dependência de E_x nas densidades de carga (n^\uparrow e n^\downarrow) e de corrente paramagnética (\vec{j}_p^\uparrow e \vec{j}_p^\downarrow) pode ser obtida a partir de dois limites extremos: um sistema completamente polarizado ou um sistema não-polarizado¹².

O fenômeno de troca ocorre apenas entre elétrons de mesmo *spin*. Por isso, a energia de troca (E_x) de um sistema colinear¹³ pode ser sempre escrita como uma soma das contribuições do subsistema *spin-up* (E_x^\uparrow) e do subsistema *spin-down* (E_x^\downarrow)

$$E_x = E_x^\uparrow + E_x^\downarrow. \quad (5.136)$$

O Teorema de Hohenberg-Kohn para a CDFT (apresentado no Cap. 3) garante que a energia de troca é um funcional das densidades de carga (n^\uparrow e n^\downarrow) e de corrente paramagnética (\vec{j}_p^\uparrow e \vec{j}_p^\downarrow), onde $n = n^\uparrow + n^\downarrow$ e $\vec{j}_p = \vec{j}_p^\uparrow + \vec{j}_p^\downarrow$. Assim,

$$E_x = E_x \left[n^\uparrow, n^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow \right], \quad (5.137)$$

e, por simetria de *spin*

$$E_x \left[n^\uparrow, n^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow \right] = E_x \left[n^\downarrow, n^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow \right]. \quad (5.138)$$

Utilizando as relações (5.137) e (5.138), a Eq. (5.136) leva a

¹²Os resultados apresentados nesta seção são originais e foram aceitos para publicação em International Journal of Modern Physics B (2008).

¹³Em sistemas não-colineares, o eixo de quantização muda no espaço e a energia de troca possui contribuições de *spin* fora da diagonal (66).

$$E_x \left[n^\uparrow, n^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow \right] = \tilde{E}_x \left[n^\uparrow, \vec{j}_p^\uparrow \right] + \tilde{E}_x \left[n^\downarrow, \vec{j}_p^\downarrow \right], \quad (5.139)$$

onde as contribuições dos subsistemas *spin-up* e *spin-down* são dadas pelo mesmo funcional \tilde{E}_x .

Em sistemas não-polarizados temos $n^\uparrow = n^\downarrow = n/2$ e $\vec{j}_p^\uparrow = \vec{j}_p^\downarrow = \vec{j}_p/2$. Dessa forma, podemos definir a energia de troca de um sistema não-polarizado (E_x^{NP}) como

$$E_x^{NP} \left[n, \vec{j} \right] = E_x^{NP} \left[\frac{n}{2}, \frac{n}{2}, \frac{\vec{j}}{2}, \frac{\vec{j}}{2} \right]. \quad (5.140)$$

Da mesma forma, a energia de troca de um sistema completamente polarizado pode ser definida como¹⁴

$$E_x^P \left[n, \vec{j} \right] = E_x^P \left[0, n, 0, \vec{j} \right] = E_x^P \left[n, 0, \vec{j}, 0 \right] \quad (5.141)$$

se lembrarmos que, em sistemas completamente polarizados,

$$\begin{cases} n^\uparrow = n \text{ e } \vec{j}_p^\uparrow = \vec{j}_p & \text{se } g < 0 \\ n^\downarrow = n \text{ e } \vec{j}_p^\downarrow = \vec{j}_p & \text{se } g > 0 \end{cases}. \quad (5.142)$$

Calculando a relação (5.139) para um sistema não-polarizado (onde $n^\uparrow = n^\downarrow = n/2$ e $\vec{j}_p^\uparrow = \vec{j}_p^\downarrow = \vec{j}_p/2$), encontramos

$$\begin{aligned} E_x \left[\frac{n}{2}, \frac{n}{2}, \frac{\vec{j}}{2}, \frac{\vec{j}}{2} \right] &= \tilde{E}_x \left[\frac{n}{2}, \frac{\vec{j}}{2} \right] + \tilde{E}_x \left[\frac{n}{2}, \frac{\vec{j}}{2} \right] \\ \Rightarrow E_x^{NP} \left[n, \vec{j} \right] &= 2\tilde{E}_x \left[\frac{n}{2}, \frac{\vec{j}}{2} \right] \quad \Rightarrow \quad \tilde{E}_x \left[n, \vec{j} \right] = \frac{1}{2} E_x^{NP} \left[2n, 2\vec{j} \right] \\ \Rightarrow E_x \left[n^\uparrow, n^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow \right] &= \frac{1}{2} E_x^{NP} \left[2n^\uparrow, 2\vec{j}_p^\uparrow \right] + \frac{1}{2} E_x^{NP} \left[2n^\downarrow, 2\vec{j}_p^\downarrow \right]. \end{aligned} \quad (5.143)$$

Aplicando um raciocínio análogo a sistemas completamente polarizados (onde as densi-

¹⁴A segunda igualdade da Eq. (5.141) é válida devido à simetria de *spin*.

dades n^σ e \vec{j}_p^σ são dadas por (5.142)), obtemos

$$\begin{aligned}
E_x [n, 0, \vec{j}, 0] &= E_x [0, n, 0, \vec{j}] = \tilde{E}_x [n, \vec{j}] + \tilde{E}_x [0, 0] \\
&\Rightarrow \tilde{E}_x [n, \vec{j}] = E_x^P [n, \vec{j}] \\
\Rightarrow E_x [n^\uparrow, n^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow] &= E_x^P [n^\uparrow, \vec{j}_p^\uparrow] + E_x^P [n^\downarrow, \vec{j}_p^\downarrow].
\end{aligned} \tag{5.144}$$

A partir das Eqs. (5.143) e (5.144), as energias de troca de sistemas completamente polarizados e não-polarizados podem ser relacionadas como

$$E_x^P [n, \vec{j}_p] = \frac{1}{2} E_x^{NP} [2n, 2\vec{j}_p]. \tag{5.145}$$

As Eqs. (5.143) e (5.144) mostram que a energia de troca de um sistema com polarização arbitrária pode ser completamente determinada a partir da energia de troca de sistemas não-polarizados (através da Eq. (5.143)) ou a partir da energia de troca de sistemas completamente polarizados (utilizando a Eq. (5.144)).

Se ignorarmos a densidade de corrente paramagnética, a Eq. (5.143) se reduz à relação de escalonamento de *spin* de Oliver e Perdew (67)

$$E_x [n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} E_x^{NP} [2n^\uparrow] + \frac{1}{2} E_x^{NP} [2n^\downarrow], \tag{5.146}$$

comumente utilizada na SDFT para a obtenção de funcionais da densidade de *spin* de sistemas arbitrariamente polarizados a partir de funcionais da densidade de sistemas não-polarizados (26, 68, 69). Nesse contexto, nossa Eq. (5.143) constitui uma generalização do escalonamento de *spin* da SDFT para a CDFT.

Relações que permitem obter a energia de troca de um sistema arbitrariamente polarizado a partir de um sistema completamente polarizado, como a Eq. (5.144), são pouco utilizadas na SDFT, pois, em geral, os funcionais da densidade de *spin* são construídos a partir de sistemas não-polarizados. No entanto, a Eq. (5.144) é útil no regime de campos magnéticos muito fortes, onde expressões analíticas para a energia de troca do gás de elétrons tridimensional são conhecidas para o caso completamente polarizado, com

ocupação dos dois primeiros níveis de Landau (Secs. 5.2.1, 5.2.2 e 5.3).

As expressões para a energia de troca apresentadas nas seções anteriores são escritas como função da densidade n e do campo magnético B . Lembrando que a relação entre as densidades de corrente física \vec{j} e paramagnética \vec{j}_p é dada por (veja Cap.3)

$$\vec{j}(\vec{r}) = \vec{j}_p(\vec{r}) + \frac{e}{mc} n(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}), \quad (5.147)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor ($\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$), e que $\vec{j} = 0$ em um gás de elétrons homogêneo exposto a um campo magnético uniforme, encontramos

$$\vec{B}(n, \vec{j}_p) = -\frac{mc}{e} \nabla \times \left(\frac{\vec{j}_p(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right). \quad (5.148)$$

Assim, a partir da Eq. (5.144), temos

$$\begin{aligned} e_x(n^\uparrow, n^\downarrow, \vec{j}_p^\uparrow, \vec{j}_p^\downarrow) &= e_x^{FP} \left(n^\uparrow, \vec{B} = -\frac{mc}{e} \nabla \times \left(\frac{\vec{j}_p^\uparrow}{n^\uparrow} \right) \right) + \\ &e_x^{FP} \left(n^\downarrow, \vec{B} = -\frac{mc}{e} \nabla \times \left(\frac{\vec{j}_p^\downarrow}{n^\downarrow} \right) \right), \end{aligned} \quad (5.149)$$

onde e_x é a densidade de energia de troca (por volume). Note que as Eqs. (5.148) e (5.149) são válidas somente para o gás de elétrons homogêneo na presença de um campo magnético uniforme.

Considerando apenas o nível $L = 0$ ocupado, a aplicação da relação (5.149) à energia de troca de um sistema completamente polarizado (Eq. (5.57)) produz expressões similares à Eq. (5.58) para sistemas não-polarizados e à Eq. (5.56) para sistemas com polarização arbitrária.

5.5 Considerações Finais

Neste capítulo derivamos uma expressão analítica fechada para a energia de troca de um gás de elétrons tridimensional exposto a fortes campos magnéticos, incluindo con-

tribuições dos dois mais baixos níveis de Landau e permitindo arbitrária polarização de spin. Além disso, discutimos a validade das expressões para a energia de troca (considerando apenas $L = 0$, ou ambos $L = 0$ e $L = 1$ ocupados) com diferentes valores de g . Finalmente, obtivemos relações de escalonamento de *spin* para a energia de troca em termos das densidades de carga e de corrente paramagnética, e mostramos que a energia de troca de um sistema arbitrariamente polarizado pode ser obtida a partir dos limites não-polarizado ou completamente polarizado.

O trabalho apresentado neste capítulo é também descrito nas publicações:

- “*Contribution of the second Landau level to the exchange energy of the three dimensional electron gas in a high magnetic field*”, de autoria de J. M. Morbec e K. Capelle, publicado em *Phys. Rev. B* **78**, 085107 (2008)
- “*Exact and approximate relations for the spin-dependence of the exchange energy in high magnetic fields*”, de autoria de J. M. Morbec e K. Capelle, aceito para publicação em *International Journal of Modern Physics B* (2008).

Capítulo 6

Energia de troca de um gás de elétrons tridimensional em um campo magnético: cálculo numérico

6.1 Introdução

No capítulo anterior obtivemos expressões *analíticas* fechadas para a energia de troca válidas quando apenas os dois mais baixos níveis de Landau ($L = 0$ e $L = 1$) são ocupados. Essa restrição a $L \leq 1$ limita a utilização dessas expressões a campos magnéticos muito fortes, a densidades baixas, a massas efetivas muito menores que a massa do elétron ou a constantes dielétricas maiores que 1.

Neste capítulo realizamos um cálculo *numérico* da energia de troca de um gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos, permitindo a ocupação de um número ilimitado de níveis de Landau. Esse cálculo não leva diretamente à construção de novos funcionais para a CDFT, mas possibilita a obtenção da energia de troca para quaisquer valores de campo magnético e densidade.

Esse cálculo foi motivado pelo trabalho de Skudlarski e Vignale (42) e contou com a colaboração do Prof. Giovanni Vignale, do Departamento de Física e Astronomia, da Universidade de Missouri-Columbia (Estados Unidos). Parte deste trabalho foi desenvolvido durante uma visita da autora ao grupo do Prof. Vignale, no período de 05 de Abril a 20 de Junho, 2008.

Ao longo deste capítulo, definimos algumas das variáveis utilizadas no cálculo numérico

(Sec. 6.2) e descrevemos a formulação teórica do cálculo da energia de troca na presença de um campo magnético (Sec. 6.3). Alguns resultados do cálculo numérico são apresentados na Sec. 6.4 e comparados, quando possível, aos resultados obtidos a partir das expressões analíticas do Cap. 5. O programa utilizado nesses cálculos foi escrito em Fortran e fluxogramas de algumas das suas subrotinas são apresentados no Apêndice B.

6.2 Algumas definições preliminares

Como vimos no Cap. 4, em um gás de elétrons tridimensional exposto a um campo magnético uniforme e unidirecional (na direção do eixo z , $\vec{B} = B\hat{z}$), a energia de um elétron é dada por

$$\epsilon(k_z, L, \sigma) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + g\mu_0 B\sigma, \quad (6.1)$$

onde $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o magneton de Bohr, $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ é a frequência *cyclotron* e $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ é o spin do elétron ($\sigma = \frac{1}{2} \equiv \uparrow$ e $\sigma = -\frac{1}{2} \equiv \downarrow$).

Além disso, a densidade de cada subnível (L, σ) e a densidade total são, respectivamente,

$$n_L^\sigma = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} k_{FL}^\sigma = \frac{1}{2\pi^2 l^2} k_{FL}^\sigma \quad (6.2)$$

e

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} \sum_{\sigma} \sum_L k_{FL}^\sigma = \frac{1}{2\pi^2 l^2} \sum_{\sigma} \sum_L k_{FL}^\sigma \quad (6.3)$$

onde $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ é o comprimento magnético e k_{FL}^σ é o momento de Fermi do subnível (L, σ) .

Introduzindo as variáveis adimensionais (42)

$$\bar{B} = \frac{\hbar\omega_c}{\text{Ry}} \quad \text{e} \quad \lambda_L^\sigma = \frac{l}{\sqrt{2}} k_{FL}^\sigma = k_{FL}^\sigma \frac{a_0}{\sqrt{B}},$$

onde a_0 é o raio de Bohr, as Eqs. (6.2) e (6.3) podem ser reescritas como

$$n_L^\sigma = \frac{\lambda_L^\sigma \bar{B}^{3/2}}{4\pi^2 a_0^3} \quad (6.4)$$

e

$$n = \frac{\lambda_T \bar{B}^{3/2}}{4\pi^2 a_0^3}. \quad (6.5)$$

Aqui, λ_L^σ pode ser interpretado como o fator de ocupação do subnível (L, σ) e

$$\lambda_T = \sum_{\sigma} \sum_L \lambda_L^\sigma.$$

Definindo λ como o fator de ocupação do mais baixo subnível ocupado, temos:

$$\lambda = \begin{cases} \lambda_0^\downarrow & \text{se } g > 0 \\ \lambda_0^\downarrow = \lambda_0^\uparrow & \text{se } g = 0 \\ \lambda_0^\uparrow & \text{se } g < 0 \end{cases} . \quad (6.6)$$

Assim, podemos escrever o fator de ocupação de cada subnível λ_L^σ em termos de λ :

- quando $g \geq 0$ e $m^* = m$, a partir da Eq. (6.1) encontramos

$$\begin{aligned} E_F &= \epsilon(k_{FL}^\uparrow, L, \uparrow) = \epsilon(k_{FL}^\downarrow, L, \downarrow) = \epsilon(k_{F0}^\downarrow, L = 0, \downarrow) \\ \Rightarrow \frac{\hbar}{2m} k_{FL}^{\uparrow 2} + \hbar\omega_c L + g\mu_0 B &= \frac{\hbar}{2m} k_{FL}^{\downarrow 2} + \hbar\omega_c L = \frac{\hbar}{2m} k_{F0}^{\downarrow 2} \\ \Rightarrow \lambda_L^{\uparrow 2} + L + \frac{g}{2} &= \lambda_L^{\downarrow 2} + L = \lambda_0^{\downarrow 2} \\ \Rightarrow \begin{cases} \lambda_L^\uparrow = \sqrt{\lambda_0^{\downarrow 2} - L - \frac{g}{2}} = \sqrt{\lambda^2 - L - \frac{g}{2}} \\ \lambda_L^\downarrow = \sqrt{\lambda_0^{\downarrow 2} - L} = \sqrt{\lambda^2 - L} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.7)$$

e

$$\lambda_T = \sum_{i=0}^{L_T^\downarrow} \sqrt{\lambda^2 - i} + \sum_{i=0}^{L_T^\uparrow} \sqrt{\lambda^2 - i - \frac{g}{2}}, \quad (6.8)$$

onde L_T^\uparrow e L_T^\downarrow representam, respectivamente, o número total de subníveis *spin-up* e *spin-down* ocupados.

- quando $g < 0$ e $m^* = m$, a partir da Eq. (6.1) obtemos

$$\begin{aligned}
E_F &= \epsilon(k_{FL}^\uparrow, L, \uparrow) = \epsilon(k_{FL}^\downarrow, L, \downarrow) = \epsilon(k_{F0}^\uparrow, L=0, \uparrow) \\
\Rightarrow \quad \frac{\hbar}{2m} k_{FL}^{\downarrow 2} + \hbar\omega_c L - g\mu_0 B &= \frac{\hbar}{2m} k_{FL}^{\uparrow 2} + \hbar\omega_c L = \frac{\hbar}{2m} k_{F0}^{\uparrow 2} \\
\Rightarrow \quad \lambda_L^{\downarrow 2} + L - \frac{g}{2} &= \lambda_L^{\uparrow 2} + L = \lambda_0^{\uparrow 2} \\
\Rightarrow \quad \begin{cases} \lambda_L^\downarrow = \sqrt{\lambda_0^{\uparrow 2} - L + \frac{g}{2}} = \sqrt{\lambda^2 - L + \frac{g}{2}} \\ \lambda_L^\uparrow = \sqrt{\lambda_0^{\uparrow 2} - L} = \sqrt{\lambda^2 - L} \end{cases} & \quad (6.9)
\end{aligned}$$

e

$$\lambda_T = \sum_{i=0}^{L_T^\downarrow} \sqrt{\lambda^2 - i + \frac{g}{2}} + \sum_{i=0}^{L_T^\uparrow} \sqrt{\lambda^2 - i}. \quad (6.10)$$

6.3 Formulação Teórica

A energia de troca (por partícula) de um gás de elétrons tridimensional é dada por¹

$$\epsilon_x = \frac{1}{2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} V(\vec{q}) [S_0(\vec{q}) - 1] \quad (6.11)$$

onde $V(\vec{q})$ é a Transformada de Fourier do potencial de Coulomb

$$V(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (6.12)$$

e $S_0(\vec{q})$ é o fator de estrutura não-interagente

$$S_0(\vec{q}) = -\frac{\hbar}{\pi n} \int_0^\infty d\omega \chi_0(\vec{q}, i\omega). \quad (6.13)$$

A função $\chi_0(\vec{q}, i\omega)$, conhecida como função de Lindhard, é a função resposta do gás de elétrons não-interagente, e é definida como (50)

¹Uma breve derivação da Eq. (6.11) será apresentada no Apêndice A.

$$\chi_0(\vec{q}, i\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{N, M} \frac{f(\epsilon(N, \vec{k}, \sigma)) - f(\epsilon(M, \vec{k}', \sigma))}{i\hbar\omega + \epsilon(N, \vec{k}, \sigma) - \epsilon(M, \vec{k}', \sigma) + i\eta} \left| \langle M, \vec{k}' | \hat{n}_{\vec{q}} | N, \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (6.14)$$

onde $f(\epsilon(N, \vec{k}, \sigma))$ é o número de ocupação para os estados do subnível (N, σ) e $\hat{n}_{\vec{q}} = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ é o operador flutuação da densidade.

Como visto na Sec. 4.3, a equação de Schrödinger de um elétron, considerando apenas os efeitos do diamagnetismo e utilizando o calibre de Landau, tem a forma

$$\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\frac{eB}{mc} \right)^2 x^2 \right] f(x) = \left(\epsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) f(x), \quad (6.15)$$

similar à equação de Schrödinger de um oscilador harmônico unidimensional cuja solução é

$$\Psi_n(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \pi^{1/2} l}} \exp \left[-\frac{(x + k_y l^2)^2}{2l^2} \right] H_n \left(\frac{x + k_y l^2}{l} \right) e^{ik_y y} e^{ik_z z}, \quad (6.16)$$

onde $H_n(x)$ é o polinômio de Hermite de ordem n .

Utilizando a Eq. (6.16) podemos calcular o elemento de matriz do operador $\hat{n}_{\vec{q}}$

$$\begin{aligned} \langle M, \vec{k}' | \hat{n}_{\vec{q}} | N, \vec{k} \rangle &= \langle M, \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | N, \vec{k} \rangle \\ &= \frac{2^{-(N+M)/2}}{\sqrt{N!M!\pi l^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp[-i(k'_z + q_z - k_z)z] \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp[-i(k'_y + q_y - k_y)y] \\ &\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{(x + k'_y l^2)^2}{2l^2} - \frac{(x + k_y l^2)^2}{2l^2} - iq_x x \right] H_M \left(\frac{x + k'_y l^2}{l} \right) H_N \left(\frac{x + k_y l^2}{l} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^{N+M} N!M! \pi l^2}} \delta_{k'_y + q_y, k_y} \delta_{k'_z + q_z, k_z} \\ &\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{(x + k'_y l^2)^2}{2l^2} - \frac{(x + k_y l^2)^2}{2l^2} - iq_x x \right] H_M \left(\frac{x + k'_y l^2}{l} \right) H_N \left(\frac{x + k_y l^2}{l} \right) \\ &= \delta_{k'_y + q_y, k_y} \delta_{k'_z + q_z, k_z} F_{MN}(q_{\perp}) \exp \left[-\frac{1}{2} iq_x (k'_y + k_y) l^2 \right], \end{aligned} \quad (6.17)$$

onde $q_{\perp}^2 = q_x^2 + q_y^2$,

$$F_{MN}(q_{\perp}) = \begin{cases} \sqrt{\frac{N!}{M!}} e^{-l^2 q_{\perp}^2 / 4} \left[\frac{(q_y - iq_x)l}{\sqrt{2}} \right]^{M-N} L_N^{M-N} \left(\frac{q_{\perp}^2 l^2}{2} \right) & \text{se } M \geq N \\ \sqrt{\frac{M!}{N!}} e^{-l^2 q_{\perp}^2 / 4} \left[\frac{(q_y - iq_x)l}{\sqrt{2}} \right]^{N-M} L_M^{N-M} \left(\frac{q_{\perp}^2 l^2}{2} \right) & \text{se } M < N \end{cases}, \quad (6.18)$$

e $L_n^m(x)$ são os polinômios generalizados de Laguerre.

Na Eq. (6.17), as funções delta resultaram das integrais em y e z e a integral em x foi resolvida utilizando a relação (39)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} H_m(t+y) H_n(t+z) dt = 2^n \pi^{1/2} m! z^{n-m} L_m^{n-m}(-2yz) \quad \text{com } m \leq n. \quad (6.19)$$

Substituindo a Eq. (6.17) na Eq. (6.14) encontramos

$$\begin{aligned} \chi_0(\vec{q}, i\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \sum_{k_y, k'_y} \sum_{k_z, k'_z} \sum_{N, M} \frac{f(\epsilon(N, k_z, \sigma)) - f(\epsilon(M, k'_z, \sigma))}{i\hbar\omega + \epsilon(N, k_z, \sigma) - \epsilon(M, k'_z, \sigma)} \delta_{k'_y + q_y, k_y} \delta_{k'_z + q_z, k_z} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \sum_{N, M} \frac{f(\epsilon(N, k_z, \sigma)) - f(\epsilon(M, k_z - q_z, \sigma))}{i\hbar\omega + \epsilon(N, k_z, \sigma) - \epsilon(M, k_z - q_z, \sigma)} |F_{MN}(q_{\perp})|^2. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Como não há dependência em k_y , a soma sobre k_y é reduzida a uma multiplicação por $\frac{a^2}{2\pi l^2}$ (onde estamos considerando o sistema em um cubo de lado a e volume $V = a^3$), e

$$\chi_0(\vec{q}, i\omega) = \frac{1}{a} \frac{1}{2\pi l^2} \sum_{\sigma} \sum_{k_z} \left[\sum_{N, M} \frac{f(\epsilon(N, k_z, \sigma))}{i\hbar\omega + \epsilon(N, k_z, \sigma) - \epsilon(M, k_z - q_z, \sigma)} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 - \sum_{N, M} \frac{f(\epsilon(M, k_z - q_z, \sigma))}{i\hbar\omega + \epsilon(N, k_z, \sigma) - \epsilon(M, k_z - q_z, \sigma)} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \right]. \quad (6.21)$$

Fazendo as mudanças $M \leftrightarrow N$ e $k_z - q_z \leftrightarrow k_z$ na segunda parcela da Eq. (6.21) obtemos

$$\chi_0(\vec{q}, i\omega) = \frac{1}{a} \frac{1}{2\pi l^2} \sum_{\sigma} \sum_{k_z} \sum_{N,M} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 f(\epsilon(N, k_z, \sigma))$$

$$\left[\frac{1}{i\hbar\omega + \epsilon(N, k_z, \sigma) - \epsilon(M, k_z - q_z, \sigma)} - \frac{1}{i\hbar\omega + \epsilon(M, k_z + q_z, \sigma) - \epsilon(N, k_z, \sigma)} \right]. \quad (6.22)$$

Agora, substituindo o somatório em k_z por uma integral

$$\sum_{k_z} \rightarrow \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z,$$

e utilizando a Eq. (6.1), encontramos

$$\chi_0(\vec{q}, i\omega) = \frac{1}{4\pi^2 l^2} \sum_{\sigma} \sum_{N,M} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dk_z f(\epsilon(N, k_z, \sigma))$$

$$\left[\frac{1}{i\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2m} (2k_z q_z - q_z^2) + (N - M)\hbar\omega_c} - \frac{1}{i\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2m} (2k_z q_z + q_z^2) + (M - N)\hbar\omega_c} \right]. \quad (6.23)$$

Mas,

$$f(\epsilon(N, k_z, \sigma)) = \begin{cases} 1 & \text{se } \epsilon(N, k_z, \sigma) < \mu \\ 0 & \text{se } \epsilon(N, k_z, \sigma) > \mu \end{cases}, \quad (6.24)$$

onde μ é o potencial químico (a temperaturas nulas, $\mu = E_F$, onde E_F é a energia de Fermi). Assim, como

$$\epsilon(N, k_z, \sigma) < \mu \quad \Leftrightarrow \quad -k_{FN}^{\sigma} < k_z < k_{FN}^{\sigma},$$

a partir da Eq. (6.23) obtemos

$$\chi_0(\vec{q}, i\omega) = \frac{1}{4\pi^2 l^2} \sum_{\sigma} \sum_{N,M} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \int_{-k_{FN}^{\sigma}}^{k_{FN}^{\sigma}} dk_z$$

$$\left[\frac{1}{i\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2m} (2k_z q_z - q_z^2) + (N - M)\hbar\omega_c} - \frac{1}{i\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2m} (2k_z q_z + q_z^2) + (M - N)\hbar\omega_c} \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi^2 l^2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{q_z} \sum_{\sigma} \sum_{NM} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \left\{ \ln \left[\frac{i\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} - \frac{\hbar^2}{2m} q_z^2 + (N-M)\hbar\omega_c}{i\hbar\omega - \frac{\hbar^2}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} - \frac{\hbar^2}{2m} q_z^2 + (N-M)\hbar\omega_c} \right] - \right. \\
&\quad \left. \ln \left[\frac{i\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} + \frac{\hbar^2}{2m} q_z^2 - (N-M)\hbar\omega_c}{i\hbar\omega - \frac{\hbar^2}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} + \frac{\hbar^2}{2m} q_z^2 - (N-M)\hbar\omega_c} \right] \right\} \\
&= -\frac{1}{4\pi^2 l^4} \frac{1}{\hbar\omega_c} \frac{1}{q_z} \sum_{\sigma} \sum_{NM} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \ln \left[\frac{\omega^2 + \left[(N-M)\omega_c - \frac{\hbar}{2m} q_z^2 - \frac{\hbar}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} \right]^2}{\omega^2 + \left[(N-M)\omega_c - \frac{\hbar}{2m} q_z^2 - \frac{\hbar}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} \right]^2} \right] \quad (6.25)
\end{aligned}$$

onde a integral em k_z foi resolvida utilizando integração por partes².

Substituindo a Eq. (6.25) na Eq. (6.13), encontramos

$$\begin{aligned}
S_0(\vec{q}) &= \frac{1}{4\pi^3 l^4 n \omega_c q_z} \sum_{\sigma} \sum_{NM} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \\
&\int_0^{\infty} d\omega \ln \left[\frac{\omega^2 + \left[(N-M)\omega_c - \frac{\hbar}{2m} q_z^2 - \frac{\hbar}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} \right]^2}{\omega^2 + \left[(N-M)\omega_c - \frac{\hbar}{2m} q_z^2 - \frac{\hbar}{m} q_z k_{FN}^{\sigma} \right]^2} \right] \\
&= \frac{1}{4\pi^2 l^4 n q_z} \sum_{\sigma} \sum_{NM} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \\
&\left(\left| \frac{l^2}{2} q_z^2 + l^2 k_{FN}^{\sigma} q_z + M - N \right| - \left| \frac{l^2}{2} q_z^2 - l^2 k_{FN}^{\sigma} q_z + M - N \right| \right). \quad (6.26)
\end{aligned}$$

Note que $S_0(\vec{q})$ não depende da componente θ de \vec{q} . Assim, substituindo a Eq. (6.26) na Eq. (6.11) e utilizando a Eq. (6.12), obtemos

$$\begin{aligned}
\epsilon_x(n, B) &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{dq_{\perp} q_{\perp}}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_z}{2\pi} \frac{4\pi e^2}{q_{\perp}^2 + q_z^2} [S_0(\vec{q}) - 1] \\
&= \frac{e^2}{\pi} \int_0^{\infty} dq_{\perp} q_{\perp} \int_0^{\infty} dq_z \frac{1}{q_{\perp}^2 + q_z^2} [S_0(\vec{q}) - 1]
\end{aligned}$$

²Nós constatamos que a Eq. (6.25) difere da Eq. (18) de (42). A dedução feita aqui permite-nos afirmar que a correta expressão para $\chi_0(\vec{q}, i\omega)$ é dada pela nossa Eq. (6.25).

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2}{4\pi^3 n l^2} \sum_{\sigma} \sum_{NM} \int_0^{\infty} dq_{\perp} q_{\perp} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \left[\int_0^{|k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma}|} dq_z \frac{(|k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma}| - k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma})}{q_{\perp}^2 + q_z^2} + \right. \\
&\quad \left. \int_{|k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma}|}^{k_{FN}^{\sigma} + k_{FM}^{\sigma}} dq_z \frac{1}{q_{\perp}^2 + q_z^2} (q_z - k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma}) \right] \\
&= \frac{e^2}{4\pi^3 n l^2} \sum_{\sigma} \sum_{NM} \int_0^{\infty} dq_{\perp} |F_{MN}(q_{\perp})|^2 \left[\frac{q_{\perp}}{2} \ln (q_{\perp}^2 + (k_{FN}^{\sigma} + k_{FM}^{\sigma})^2) - \right. \\
&\quad \frac{q_{\perp}}{2} \ln (q_{\perp}^2 + (k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma})^2) + (k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma}) \arctan \left(\frac{(k_{FN}^{\sigma} - k_{FM}^{\sigma})}{q_{\perp}} \right) - \\
&\quad \left. (k_{FN}^{\sigma} + k_{FM}^{\sigma}) \arctan \left(\frac{(k_{FN}^{\sigma} + k_{FM}^{\sigma})}{q_{\perp}} \right) \right]. \tag{6.27}
\end{aligned}$$

Utilizando as variáveis adimensionais

$$\bar{k}_N^{\sigma} = l k_{FN}^{\sigma}, \quad \bar{k}_M^{\sigma} = l k_{FM}^{\sigma} \quad \text{e} \quad \bar{q}_{\perp} = l q_{\perp}$$

encontramos a seguinte expressão para a energia de troca (por partícula)³ em unidades de Rydberg efetivo (Ry^*)

$$\begin{aligned}
\epsilon_x(n, B) = & -\frac{\sqrt{B}}{4\pi\lambda_T} \sum_{\sigma} \sum_N \sum_M \int_0^{\infty} d\bar{q}_{\perp} |F_{MN}(\bar{q}_{\perp})|^2 \left[\Psi(\bar{k}_N^{\sigma} + \bar{k}_M^{\sigma}, \bar{q}_{\perp}) - \right. \\
& \left. \Psi(-\bar{k}_N^{\sigma} + \bar{k}_M^{\sigma}, \bar{q}_{\perp}) - \Psi(\bar{k}_N^{\sigma} - \bar{k}_M^{\sigma}, \bar{q}_{\perp}) + \Psi(-\bar{k}_N^{\sigma} - \bar{k}_M^{\sigma}, \bar{q}_{\perp}) \right] \text{Ry}^*, \tag{6.28}
\end{aligned}$$

onde

$$\Psi(a, x) = a \arctan \left(\frac{a}{x} \right) - \frac{x}{2} \ln (x^2 + a^2), \tag{6.29}$$

$$|F_{MN}(\bar{q}_{\perp})|^2 = \begin{cases} \frac{N!}{M!} e^{-\bar{q}_{\perp}^2/2} \left(\frac{\bar{q}_{\perp}^2}{2} \right)^{M-N} \left[L_N^{M-N} \left(\frac{\bar{q}_{\perp}^2}{2} \right) \right]^2 & \text{se } M \geq N \\ \frac{M!}{N!} e^{-\bar{q}_{\perp}^2/2} \left(\frac{\bar{q}_{\perp}^2}{2} \right)^{N-M} \left[L_M^{N-M} \left(\frac{\bar{q}_{\perp}^2}{2} \right) \right]^2 & \text{se } M < N \end{cases} \tag{6.30}$$

³Nossa Eq. (6.28) difere da Eq. (19) de (42) no pré-fator e no sinal da terceira função $\Psi(\dots)$. Entretanto, a dedução realizada aqui permite-nos afirmar que a expressão correta para a energia de troca é dada pela nossa equação (6.28). Ao ser consultado, o autor sênior da Ref. (42) concordou com esta observação, bem como com a observação da nota de rodapé anterior.

e $\text{Ry}^* = \frac{m^*/m}{\epsilon^2} \text{Ry}$ (onde $\text{Ry} \approx 13.6 \text{ eV}$, m^* é a massa efetiva do elétron e ϵ é a constante dielétrica).

Neste capítulo, a energia de troca (por partícula) de um gás de elétrons tridimensional na presença de um campo magnético é obtida a partir da Eq. (6.28), calculando numericamente a integral em \bar{q}_\perp . Os fluxogramas que descrevem o cálculo numérico dessa integral são apresentados no Apêndice B.

6.4 Resultados do cálculo numérico

Nesta seção apresentamos alguns resultados do cálculo numérico para a energia de troca (por partícula), comparando-os, quando possível, a resultados obtidos a partir das expressões analíticas fornecidas no Cap. 5.

Nas Tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 são listados os resultados numéricos da energia de troca para diferentes valores de campo magnético (B), massa efetiva (m^*), constante dielétrica (ϵ) e fator-g. O número de subníveis *spin-up* e *spin-down*, respectivamente denotados

Tabela 6.1 – Resultados numéricos (ϵ_x^{num}) e analíticos (ϵ_x^{ana}) da energia de troca (por partícula) para $g = 0$. O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade e os desvios entre os resultados numérico e analítico são dados pela Eq. (6.31). As energias ϵ_x^{num} e ϵ_x^{ana} são fornecidas em Ry^* (Rydberg efetivo). n^\uparrow e n^\downarrow representam, respectivamente, o número de subníveis *spin-up* e *spin-down* ocupados. Os valores de B , r_s , m^* e ϵ satisfazem à relação (5.124).

m^*/m	ϵ	B (T)	r_s	ϵ_x^{num} (Ry^*)	ϵ_x^{ana} (Ry^*)	desvio (%)	n^\uparrow	n^\downarrow
1	1	110000	2	-0.471738	-0.471749	0.0023	1	1
		20000	8	-0.0886291	-0.0886521	0.0259	1	1
		50000	2	-0.463735	-0.463739	0.0009	2	2
		5000	8	-0.116227	-0.116229	0.0017	2	2
0.1	10	6	3	-0.307482	-0.307493	0.0036	1	1
		2.5	6	-0.135582	-0.135597	0.0111	1	1
		3	3	-0.305535	-0.305540	0.0016	2	2
		0.8	6	-0.152532	-0.152535	0.0020	2	2

Tabela 6.2 – Resultados numéricos e analíticos da energia de troca (por partícula) para $g = 1$. O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade e os desvios entre os resultados numérico e analítico são dados pela Eq. (6.31). As energias ϵ_x^{num} e ϵ_x^{ana} são fornecidas em Ry* (Rydberg efetivo). Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (5.130).

m^*/m	ε	B (T)	r_s	ϵ_x^{num} (Ry*)	ϵ_x^{ana} (Ry*)	desvio (%)	n^\uparrow	n^\downarrow
1	1	700000	1	-1.18852	-1.18855	0.0025	0	1
		10000	10	-0.113038	-0.113043	0.0044	0	1
		500000	1	-0.969583	-0.969612	0.0030	1	1
		5000	10	-0.0955315	-0.0955333	0.0019	1	1
		300000	1	-0.946667	-0.946681	0.0015	1	2
		3500	10	-0.0939103	-0.0939123	0.0021	1	2
		200000	1	-0.929413	-0.929421	0.0009	2	2
		2200	10	-0.0930363	-0.0930373	0.0011	2	2
0.2	12	220	2	-0.514964	-0.515020	0.0108	0	1
		30	7	-0.119321	-0.119365	0.0367	0	1
		90	2	-0.458337	-0.458356	0.0041	1	1
		8	7	-0.129279	-0.129285	0.0049	1	1
		50	2	-0.466357	-0.466365	0.0017	1	2
		4	7	-0.133116	-0.133118	0.0016	1	2
		35	2	-0.462790	-0.462795	0.0011	2	2
		2.8	7	-0.132311	-0.132312	0.0010	2	2

Tabela 6.3 – Resultados numéricos e analíticos da energia de troca (por partícula) para $g = 2$. O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade e os desvios entre os resultados numérico e analítico são dados pela Eq. (6.31). As energias ϵ_x^{num} e ϵ_x^{ana} são fornecidas em Ry* (Rydberg efetivo). Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (5.126).

m^*/m	ε	B (T)	r_s	ϵ_x^{num} (Ry*)	ϵ_x^{ana} (Ry*)	desvio (%)	n^\uparrow	n^\downarrow
1	1	200000	4	-0.178318	-0.178461	0.0801	0	1
		20000	9	-0.108894	-0.108911	0.0156	0	1
		25000	4	-0.251458	-0.251464	0.0024	1	2
		5000	9	-0.112073	-0.112076	0.0027	1	2
0.05	5	6	5	-0.201578	-0.201604	0.0125	0	1
		1	12	-0.0851835	-0.0851932	0.0114	0	1
		1.3	5	-0.187225	-0.187228	0.0017	1	2
		0.22	12	-0.0776770	-0.0776783	0.0017	1	2

por n^\uparrow e n^\downarrow , são apresentados para cada densidade (aqui determinada pelo parâmetro r_s). Com o propósito de comparar os resultados numéricos com os resultados analíticos obtidos a partir das expressões do Cap. 5, utilizamos campos magnéticos e densidades que satisfazem à condição $L \leq 1$ (todos os elétrons ocupando apenas os dois primeiros níveis de Landau). O resultado analítico é obtido dividindo a Eq. (5.119) pela densidade (uma vez que a Eq. (5.119) fornece a densidade de energia de troca por volume) e o desvio entre os resultados numérico (ϵ_x^{num}) e analítico (ϵ_x^{ana}) é dado por

$$\text{desvio} = \frac{|\epsilon_x^{num} - \epsilon_x^{ana}|}{\epsilon_x^{ana}}. \quad (6.31)$$

A partir das Tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 nós verificamos que a concordância entre os resultados numéricos e analíticos é muito boa.

A Fig. 6.1 mostra o comportamento, em função da densidade, da energia de troca (por partícula) obtida numericamente, utilizando $B = 1.5 \cdot 10^4$ T, $g = 2$, $m^*/m = 1$ e $\epsilon = 1$. Note que o comportamento de ϵ_x quando um novo subnível começa a ser ocupado (indicado pelas linhas tracejadas) reproduz o comportamento discutido na pag. 101 e observado na Fig. 5.5.

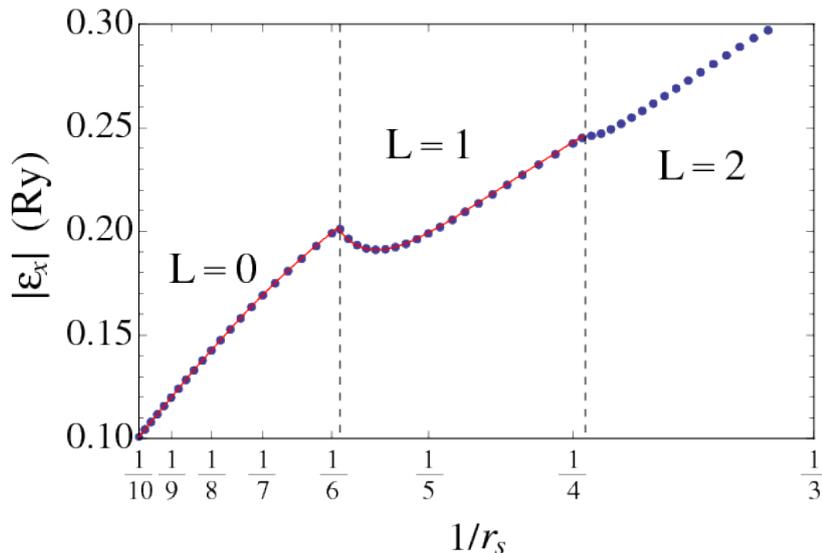


Figura 6.1. Energia de troca (por partícula) como função de $1/r_s$ para $B = 1.5 \cdot 10^4$ T, $g = 2$, $m^*/m = 1$ e $\epsilon = 1$. Os pontos apresentados nesta figura foram obtidos numericamente e a linha cheia corresponde à expressão analítica dada pela Eq. (5.119). As linhas tracejadas indicam quando um novo subnível começa a ser ocupado. A relação entre a densidade e r_s é dada pela Eq. (4.9).

Capítulo 7

Construção de modelos para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos fortes

7.1 Introdução

Uma carga positiva (ou negativa) na presença de um gás de elétrons terá seu potencial reduzido (ou aumentado) devido ao excesso (ou à ausência) de elétrons em sua vizinhança. Esse fenômeno é conhecido como blindagem e constitui uma importante manifestação dos efeitos de muitos corpos em metais e semicondutores (70).

A blindagem é descrita por uma função dielétrica, $\epsilon(\vec{k})$, dependente do vetor de onda \vec{k} . Na aproximação de Thomas-Fermi (70, 71), a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional é dada por

$$\epsilon_{TF}(\vec{k}) = 1 + \frac{4k_F}{a_0\pi} \frac{1}{k^2} \quad (7.1)$$

e pode ser obtida minimizando o funcional energia de Thomas-Fermi. Na Eq. (7.1), $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr e $k_F = (3\pi^2n)^{1/3}$ é o vetor de onda de Fermi (onde n é a densidade do gás de elétrons não-perturbado). Recentemente, Fávoro, Capelle e Ferreira (70) generalizaram esse procedimento para a construção de modelos para a função dielétrica do gás de elétrons bi e tridimensional incluindo correções de troca e correlação

na ausência de campos magnéticos. Neste capítulo nós utilizamos uma generalização semelhante para a modelagem da função dielétrica de um gás de elétrons tridimensional (3D) exposto a campos magnéticos ultrafortes.

Na próxima seção (Sec. 7.2), os modelos para a função dielétrica serão construídos dentro da aproximação de Thomas-Fermi, e na Sec. 7.3 efeitos da energia de troca serão incluídos por meio da aproximação de Thomas-Fermi-Dirac.

7.2 Função dielétrica de Thomas-Fermi de um gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos fortes

Nesta seção usamos a aproximação de Thomas-Fermi e o procedimento proposto em (70) para construir modelos para a função dielétrica de um gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos muito fortes.

Como vimos no Cap. 4, na presença de campos magnéticos, a energia cinética (por volume) do gás de elétrons tridimensional é escrita em termos de uma soma sobre os níveis de Landau como

$$t = \frac{1}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} \sum_L \sum_{\sigma} \left[\frac{\hbar^2 k_{FL}^{\sigma 3}}{6m} + \hbar\omega_c \left(L + \frac{1}{2} \right) k_{FL}^{\sigma} \right]. \quad (7.2)$$

Assim, uma expressão fechada para a energia cinética em termos da densidade somente é possível para um número pequeno de níveis de Landau.

Por isso, restringiremos nosso estudo ao caso em que apenas o primeiro nível de Landau é ocupado¹. Dentro desse caso, consideraremos duas situações particulares:

- (i) $g = 2$, onde a restrição a $L = 0$ exige completa polarização de *spin*, ou seja,

$$n_0^{\uparrow} = 0 \text{ e } n_0^{\downarrow} = n;$$

¹Como definido na Sec. 4.6, dizemos que um gás de elétrons está no limite quântico quando todos os seus elétrons ocupam o mais baixo nível de Landau ($L = 0$).

(ii) $g = 0$, com todos os elétrons no mais baixo nível de Landau ($L = 0$) e não-polarizados,

$$n_0^\uparrow = n_0^\downarrow = n/2.$$

7.2.1 Função dielétrica de Thomas-Fermi para o limite quântico com $g = 2$

O funcional energia total de Thomas-Fermi (TF) para o gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos é dado por (1, 19)

$$E_{TF}[n, B] = T_{TF}[n, B] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r}) - \int d^3r \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) \quad (7.3)$$

onde os termos do lado direito são, respectivamente, a energia cinética, a energia eletrostática (Hartree), a energia potencial da distribuição de carga em um potencial externo v_{ext} , e o termo Zeeman.

Considerando um campo magnético uniforme com direção fixa no espaço, $\vec{B} = B\hat{z}$, e lembrando que a restrição a $L = 0$ com $g = 2$ impõe $n^\uparrow = n_0^\uparrow = 0$ e $n^\downarrow = n_0^\downarrow = n$, temos

$$\int d^3r \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \int d^3r m_z(\vec{r})B = \mu_0 B \int d^3r n(\vec{r}) = \frac{\hbar\omega_c}{2} \int d^3r n(\vec{r}), \quad (7.4)$$

onde $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o magneton de Bohr, $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ é a frequência *cyclotron* e

$$m_z(\vec{r}) = -\mu_0 [n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r})]. \quad (7.5)$$

Assim, o funcional $E_{TF}[n, B]$ (Eq. 7.3) pode ser reescrito como

$$E_{TF}[n, B] = T_{TF}[n, B] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r}) - \frac{\hbar\omega_c}{2} \int d^3r n(\vec{r}) \quad (7.6)$$

e leva a

$$\begin{aligned} \delta E_{TF}[n, B] &= E_{TF}[n + \delta n, B] - E_{TF}[n, B] \\ &= \delta T_{TF}[n, B] + e^2 \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta n(\vec{r}) + \int d^3 r v_{ext}(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) - \frac{\hbar \omega_c}{2} \int d^3 r \delta n(\vec{r}). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Como foi mostrado no final da Sec. 4.3, a densidade de energia cinética quando $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$ é

$$t = t^\parallel + t^\perp = \frac{2}{3} \frac{\pi^4 \hbar^4}{m^3 \omega_c^2} n^3 + \frac{\hbar \omega_c}{2} n, \quad (7.8)$$

onde t^\parallel é a componente longitudinal e t^\perp é a componente transversal.

Assim, o funcional energia cinética de Thomas-Fermi para um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos é

$$T_{TF}[n, B] = \int t(n(\vec{r}), B) d^3 r = \frac{2\pi^4 \hbar^4}{3m^3 \omega_c^2} \int d^3 r n^3(\vec{r}) + \frac{\hbar \omega_c}{2} \int d^3 r n(\vec{r}) \quad (7.9)$$

e

$$\delta T_{TF}[n, B] = T_{TF}[n + \delta n, B] - T_{TF}[n, B] = \frac{2\pi^4 \hbar^4}{m^3 \omega_c^2} \int d^3 r n^2(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) + \frac{\hbar \omega_c}{2} \int d^3 r \delta n(\vec{r}). \quad (7.10)$$

Substituindo a Eq. (7.10) na Eq. (7.7) e usando

$$\delta F[n] = \int d^3 r \frac{\delta F[n]}{\delta n(\vec{r})} \delta n(\vec{r}), \quad (7.11)$$

a derivada funcional de $E_{TF}[n, B]$ em relação a n é

$$\frac{\delta E_{TF}[n, B]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{2\pi^4 \hbar^4}{m^3 \omega_c^2} n^2(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{ext}(\vec{r}). \quad (7.12)$$

A partir da condição de equilíbrio

$$\frac{\delta (E_{TF}[n, B] - \mu N)}{\delta n(\vec{r})} = 0, \quad (7.13)$$

onde $N = \int d^3r n(\vec{r})$ é o número total de partículas e μ é o potencial químico, obtemos

$$\mu = \frac{2\pi^4\hbar^4}{m^3\omega_c^2}n^2(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{ext}(\vec{r}). \quad (7.14)$$

Introduzindo o potencial blindado (ou potencial efetivo de Thomas-Fermi)

$$v_s(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}),$$

onde v_H é o potencial de Hartree

$$v_H(\vec{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (7.15)$$

encontramos

$$\mu = \frac{2\pi^4\hbar^4}{m^3\omega_c^2}n^2(\vec{r}) + v_s(\vec{r}). \quad (7.16)$$

A temperatura nula, usando a Eq. (4.35), com $g = 2$, $L = 0$ e $\sigma = -1/2$, temos

$$\mu = E_F \Rightarrow \mu = \frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m}. \quad (7.17)$$

Substituindo Eq. (7.17) na Eq. (7.16) obtemos

$$n^2(\vec{r}) = \frac{m^3\omega_c^2}{2\pi^4\hbar^4} \left(\frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m} - v_s(\vec{r}) \right). \quad (7.18)$$

Com $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$, a partir da Eq. (4.39) temos

$$k_{F0}^{\downarrow} = 2\pi^2 \frac{\hbar c}{eB} n_{np} \quad (7.19)$$

onde n_{np} é a densidade do sistema não-perturbado. Substituindo na Eq. (7.18) obtemos

$$n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{v_s(\vec{r})}{\frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m}} \right)^{1/2}. \quad (7.20)$$

Para potenciais blindados fracos, i. e.,

$$v_s(\vec{r}) \ll \frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m},$$

a Eq. (7.20) pode ser linearizada

$$n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v_s(\vec{r})}{\frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m}} \right) \Rightarrow n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \quad (7.21)$$

onde fizemos $k_{F0}^{\downarrow} = k_F$.

Uma vez que o potencial externo v_{ext} é composto pelo potencial v_{bg} de um fundo de cargas positivas com densidade constante n_{bg}

$$v_{bg}(\vec{r}) = e^2 \int d^3 r' \frac{n_{bg}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (7.22)$$

e pelo potencial v_{teste} de uma carga de teste adicional n_{teste} , então o potencial blindado $v_s(\vec{r})$ pode ser reescrito como

$$v_s(\vec{r}) = e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e^2 \int d^3 r' \frac{n_{bg}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{teste}(\vec{r}). \quad (7.23)$$

Mas, a estabilidade do gás de elétrons não-perturbado ($v_{teste} = 0$) requer $n_{bg} = -n_{np}$.

Assim

$$\begin{aligned} v_s(\vec{r}) &= e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}') - n_{np}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{teste}(\vec{r}) \\ &= -e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \int d^3 r' \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{teste}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (7.24)$$

Aplicando a Transformada de Fourier e o teorema da convolução, encontramos

$$\begin{aligned} v_s(\vec{k}) &= -e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \mathcal{F} \left\{ \int d^3 r' \frac{v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} + v_{teste}(\vec{k}) \\ &= -e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \mathcal{F} \{ v_s(\vec{r}) \} \cdot \mathcal{F} \left\{ \frac{1}{r} \right\} + v_{teste}(\vec{k}) \end{aligned}$$

$$= -e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} v_s(\vec{k}) \cdot \frac{4\pi}{k^2} + v_{teste}(\vec{k}) = \frac{v_{teste}(\vec{k})}{\left(1 + e^2 \frac{4\pi m}{\hbar^2 k_F^2 k^2} n_{np}\right)} \quad (7.25)$$

onde \mathcal{F} é o operador Transformada de Fourier, n_{np} é espacialmente constante e

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\left\{\frac{1}{r}\right\} &= \int d^3r \frac{1}{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 \sin\theta dr d\phi d\theta \frac{1}{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi r \sin\theta dr d\theta e^{-ikr \cos\theta} = -2\pi \int_0^\infty r \frac{1}{-ikr} e^{-ikr \cos\theta} \Bigg|_0^\pi dr \\ &= \frac{2\pi}{ik} \int_0^\infty \left(e^{ikr} - e^{-ikr}\right) dr = \frac{2\pi}{ik} \left[\int_0^\infty e^{ikr} dr - \int_0^\infty e^{-ikr} dr \right] = \frac{4\pi}{k^2}. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Portanto, na aproximação de Thomas-Fermi, a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos (com $g = 2$, $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$) é

$$\epsilon_{TF}(\vec{k}, n, B) = \frac{v_{teste}(\vec{k})}{v_s(\vec{k})} = 1 + e^2 \frac{4\pi m}{\hbar^2 k_F^2 k^2} n_{np} = 1 + \frac{2}{\pi a_0 l^2} \frac{1}{k_F k^2} = 1 + \frac{1}{\pi^3 a_0 l^4 n} \frac{1}{k^2} \quad (7.27)$$

onde $l = \left(\frac{\hbar c}{eB}\right)^{1/2}$ é o comprimento magnético.

Note que, para um valor fixo de k , a função dielétrica varia diretamente com B^2 e inversamente com n . Dessa forma, um aumento no campo magnético provoca um aumento na função dielétrica, mas um aumento na densidade leva a uma redução na função dielétrica. Esse comportamento pode ser explicado, de forma preliminar, pelo fato de que elétrons sujeitos a campos magnéticos muito fortes possuem liberdade de movimento apenas na direção paralela ao campo magnético, uma vez que o movimento no plano perpendicular ao campo é restrito às órbitas ciclotrônicas permitidas pela quantização de Landau. Assim, a blindagem (resposta dos elétrons à perturbação) fica restrita a uma dimensão.

Em sistemas unidimensionais, onde os elétrons são mais fortemente correlacionados, os efeitos da impureza são mais fortes que em sistemas tridimensionais (72). Além disso,

como a blindagem é evidentemente um efeito da interação partícula-partícula, quanto maior a razão entre a energia de interação e a energia cinética, maior a blindagem.

Na presença de campos magnéticos, a energia cinética longitudinal (a única componente da energia cinética que contribui para a blindagem) varia com n^3 e $1/B^2$. A energia de interação, por sua vez, varia com n^2 e não depende de B . Logo, um aumento no campo magnético ou uma redução na densidade leva a um aumento da energia de interação em relação à energia cinética, favorecendo a blindagem.

O comportamento de $\epsilon_{TF}(\vec{k}, n, B)$ em relação à densidade é oposto ao observado para a função dielétrica de Thomas-Fermi na ausência de campos magnéticos

$$\epsilon_{TF}^{B=0}(\vec{k}) = 1 + \frac{4k_F^{B=0}}{a_0\pi} \frac{1}{k^2} = 1 + \frac{4}{a_0\pi} \frac{1}{k^2} (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (7.28)$$

onde $\epsilon_{TF}^{B=0}$ varia diretamente com $n^{1/3}$.

Essa diferença de comportamentos pode ser explicada lembrando que, na ausência de campos magnéticos, a energia cinética por volume é dada por (Sec. 4.2)

$$t(B=0) = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} k_F^5 = \frac{3\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{10m} n^{5/3}. \quad (7.29)$$

Como a energia de interação varia com n^2 e $t(B=0)$ varia com $n^{5/3}$, um aumento na densidade provoca um aumento da energia de interação em relação à energia cinética e favorece a blindagem. Na presença de campos magnéticos, é observado um comportamento inverso, uma vez que $t^{\parallel} \propto n^3$.

O comportamento de $\epsilon_{TF}(\vec{k}, n, B)$ como função de $k \cdot a_0$ é apresentado na Fig. 7.1, para diferentes valores de campo magnético e densidade. Em (a), a função dielétrica é plotada para um valor fixo de campo magnético ($B = 3.5$ T) e três valores diferentes de densidade ($r_s = 4$, $r_s = 6$ e $r_s = 8$). Em (b), a densidade é fixada ($r_s = 3$) e três valores de campo magnético ($B = 4$ T, $B = 6$ T e $B = 8$ T) são utilizados. Uma comparação entre o comportamento de $\epsilon_{TF}^{B \neq 0}$ e $\epsilon_{TF}^{B=0}$ em relação à densidade, para um valor fixo do vetor de onda ($k = 1/(3a_0)$) é apresentada na Fig. 7.2.

Enfatizamos que a análise em termos da dimensionalidade e das componentes lon-

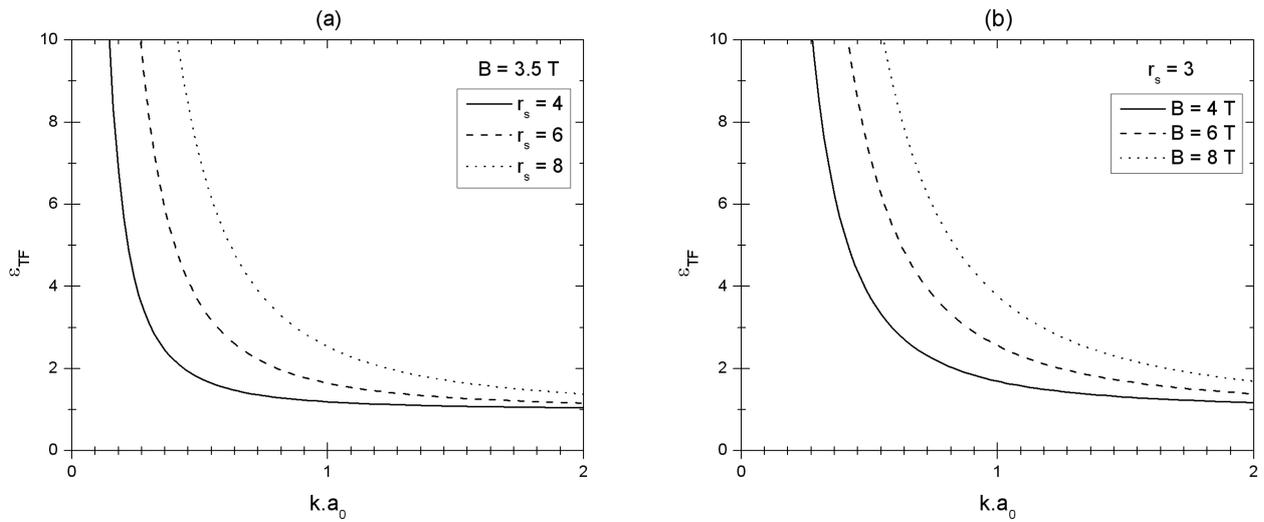


Figura 7.1. Função dielétrica de Thomas-Fermi para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$. Em (a), $B = 3.5$ T, $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$. Em (b), $r_s = 3$, $m^*/m = 0.05$ e $\varepsilon = 8$. Os valores de B , r_s , m^* e ε satisfazem à relação (4.52).

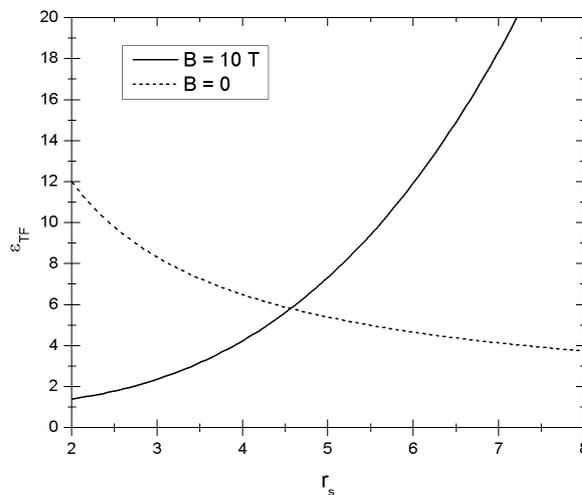


Figura 7.2. Comparação entre as funções dielétricas de Thomas-Fermi na presença (Eq. (7.27)) e na ausência (Eq. (7.28)) de campos magnéticos. Aqui, $k = 1/3a_0$, $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 12$.

gitudinal e transversal da energia cinética é preliminar, uma vez que ela é baseada em uma expressão isotrópica, a Eq. (7.27), para $\epsilon(\vec{k})$, enquanto que a situação real em campos magnéticos fortes é altamente não-isotrópica. Uma análise mais detalhada apenas será possível após a generalização do procedimento descrito nesta seção a situações anisotrópicas e de dimensionalidade reduzida.

7.2.2 Função dielétrica de Thomas-Fermi para o limite quântico com $g = 0$

Para $g = 0$, a restrição a $L = 0$ implica em $n_0^\uparrow = n_0^\downarrow = n/2$. Assim, a partir da Eq. (7.5) temos

$$\int d^3r \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \int d^3r m_z(\vec{r})B = 0 \quad (7.30)$$

onde consideramos um campo magnético uniforme com direção fixa no espaço ($\vec{B} = B\hat{z}$). Além disso, a partir das Eqs. (4.39) e (4.42), para $g = 0$ e $n_0^\uparrow = n_0^\downarrow = n/2$ temos

$$n = \frac{1}{\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} k_{F0}^\uparrow = \frac{1}{\pi^2} \frac{eB}{\hbar c} k_{F0}^\downarrow \quad (7.31)$$

e

$$t = t^\parallel + t^\perp = \frac{\hbar^4 \pi^4}{6m^3 \omega_c^3} n^3 + \frac{\hbar \omega_c}{2} n. \quad (7.32)$$

Assim, o funcional energia cinética tridimensional de Thomas-Fermi é

$$T_{TF}[n, B] = \int d^3r t(n(\vec{r}), B) = \int d^3r \left[\frac{\hbar^4 \pi^4}{6m^3 \omega_c^3} n^3 + \frac{\hbar \omega_c}{2} n \right]. \quad (7.33)$$

Logo, o funcional $E_{TF}[n, B]$ (Eq. 7.3) pode ser reescrito como

$$E_{TF}[n, B] = \int d^3r \left[\frac{\hbar^4 \pi^4}{6m^3 \omega_c^3} n^3 + \frac{\hbar \omega_c}{2} n \right] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r}) \quad (7.34)$$

e sua derivada funcional em relação a n é

$$\frac{\delta E_{TF}[n, B]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\pi^4 \hbar^4}{2m^3 \omega_c^3} n^2(\vec{r}) + \frac{\hbar \omega_c}{2} + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{ext}(\vec{r}). \quad (7.35)$$

Aplicando a condição de equilíbrio (Eq. 7.13) obtemos

$$\mu = \frac{\pi^4 \hbar^4}{2m^3 \omega_c^3} n^2(\vec{r}) + \frac{\hbar \omega_c}{2} + v_s(\vec{r}) \quad (7.36)$$

onde $v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r})$ é o potencial blindado (o potencial de Hartree, v_H , é definido pela Eq. (7.15)).

A temperatura nula, $\mu = E_F$. Assim, usando a Eq. (4.35) com $g = 0$ e $L = 0$, temos

$$\mu = \frac{\hbar^2 k_{F0}^{\uparrow,\downarrow 2}}{2m} + \frac{\hbar\omega_c}{2}. \quad (7.37)$$

Substituindo na Eq. (7.36) e usando

$$k_{F0}^{\uparrow,\downarrow} = \pi^2 \frac{\hbar c}{eB} n_{np} \quad (7.38)$$

(obtido a partir da Eq. (7.31)), encontramos

$$n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{v_s(\vec{r})}{\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}} \right)^{1/2} \Rightarrow n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right), \quad (7.39)$$

onde fizemos $k_F = k_{F0}^{\uparrow} = k_{F0}^{\downarrow}$ e consideramos $v_s(\vec{r}) \ll \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$.

Utilizando a Eq. (7.23) e a estabilidade do gás de elétrons não perturbado ($n_{np} = -n_{bg}$), obtemos

$$v_s(\vec{r}) = -e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \int d^3 r' \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{teste}(\vec{r}). \quad (7.40)$$

Lembrando que n_{np} é espacialmente constante, a aplicação da Transformada de Fourier leva a

$$v_s(\vec{k}) = \frac{v_{teste}(\vec{k})}{1 + e^2 \frac{4\pi m}{\hbar^2 k_F^2 k^2} n_{np}}. \quad (7.41)$$

Assim, na aproximação de Thomas-Fermi, a função dielétrica de um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos (com $n_0^{\uparrow} = n_0^{\downarrow} = n/2$ e $g = 0$) é

$$\epsilon_{TF}(\vec{k}, n, B) = \frac{v_{teste}(\vec{k})}{v_s(\vec{k})} = 1 + e^2 \frac{4\pi m}{\hbar^2 k_F^2 k^2} n_{np} = 1 + \frac{4}{\pi a_0 l^2} \frac{1}{k_F k^2} = 1 + \frac{4}{\pi^3 a_0 l^4 n} \frac{1}{k^2}. \quad (7.42)$$

Note que, à exceção do fator 4 no segundo termo da Eq. (7.42), as expressões para

a função dielétrica de Thomas-Fermi para $g = 2$ (Eq. (7.27) e $g = 0$ (Eq. (7.42)) são idênticas.

Na Fig. 7.3 ilustramos o comportamento de $\epsilon_{TF}(\vec{k}, n, B)$ para diferentes valores de campo magnético e densidade. Os valores de B e r_s apresentados nas figuras satisfazem à relação (4.49).

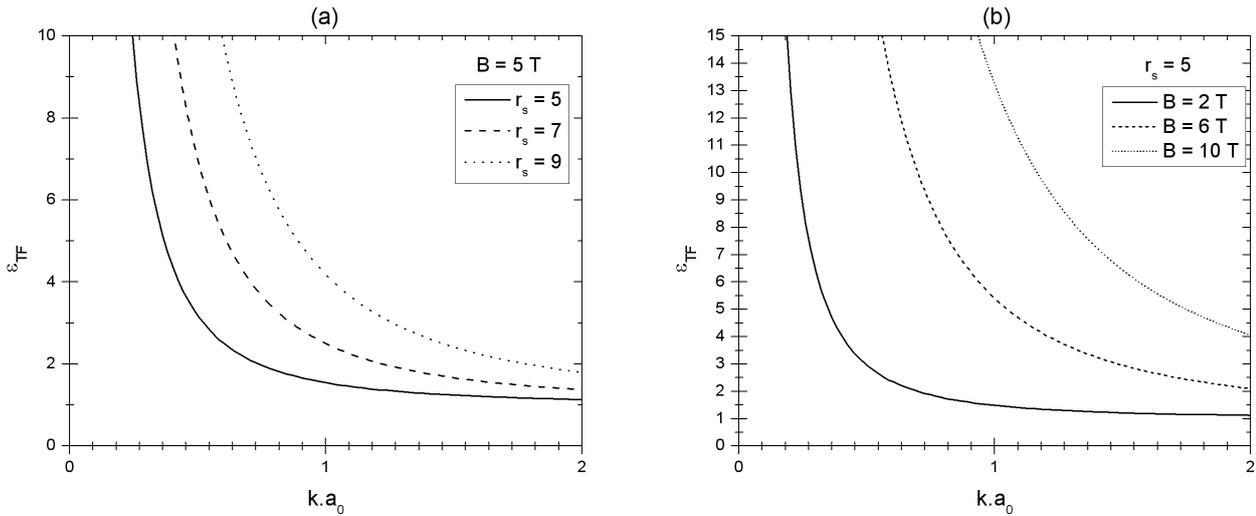


Figura 7.3. Função dielétrica de Thomas-Fermi para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 0$. Em (a), $B = 5$ T, $m^*/m = 0.2$ e $\epsilon = 13$. Em (b), $r_s = 5$, $m^*/m = 0.05$ e $\epsilon = 5$.

7.3 Efeitos de troca na função dielétrica de Thomas-Fermi de um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos

Seguindo o procedimento descrito na Sec. 7.2, obteremos agora, dentro da aproximação de Thomas-Fermi-Dirac², modelos para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos. Nessa Seção, apenas o limite quântico ($L = 0$) com $g = 2$ será considerado.

O funcional energia de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) para o gás de elétrons tridimen-

²A aproximação de Thomas-Fermi-Dirac consiste na adição de efeitos de troca à aproximação de Thomas-Fermi (1, 19).

sional na presença de campos magnéticos é

$$E_{TFD}[n, B] = E_{TF}[n, B] + E_x[n, B] \quad (7.43)$$

onde $E_{TF}[n, B]$ é dado pela Eq. (7.3) e

$$E_x[n, B] = \int d^3r \epsilon_x(n(\vec{r}), B) \quad (7.44)$$

é a energia de troca. No limite de fortes campos magnéticos, com apenas os dois primeiros níveis de Landau ($L = 0$ e $L = 1$) ocupados, a energia de troca é dada pela Eq. (5.119), obtida no Cap. 5. Quando apenas o subnível ($L = 0, \downarrow$) é ocupado, a Eq. (5.119) se reduz a³

$$\epsilon_x(n, B) = e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n^2 \left[\ln \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2 \right) - 3 + \mathbb{C} \right] \quad (7.45)$$

onde $\mathbb{C} = 0.5772$ é a constante de Euler. Substituindo a Eq. (7.45) na Eq. (7.44) obtemos

$$\begin{aligned} E_x[n, B] &= e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3r n^2(\vec{r}) \left[\ln \left(\frac{8\pi^4 \hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2(\vec{r}) \right) - 3 + \mathbb{C} \right] \\ &= e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3r n^2(\vec{r}) \left[\ln \left(\frac{8\pi^4}{\exp(3 - \mathbb{C})} \frac{\hbar^3}{m^3 \omega_c^3} n^2(\vec{r}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.46)$$

Fazendo

$$A^2 = \frac{8\pi^4}{\exp(3 - \mathbb{C})} \frac{\hbar^3}{m^3 \omega_c^3}, \quad (7.47)$$

a Eq. (7.46) leva a

$$\begin{aligned} \delta E_x[n, B] &= E_x[n + \delta n, B] - E_x[n, B] \\ &= e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3r \{ (n + \delta n)^2 \ln [A^2 (n + \delta n)^2] - n^2 \ln [A^2 n^2] \} \end{aligned}$$

³Detalhes sobre a energia de troca de um gás de elétrons tridimensional na presença de fortes campos magnéticos, e discussões sobre a validade das diferentes expressões conhecidas, podem ser encontrados no Cap. 5.

$$\begin{aligned}
&= e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3 r \{ (n + \delta n)^2 \ln [A^2 (n + \delta n)^2] - n^2 \ln [A^2 n^2] \} \\
&= 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3 r [(n^2 + 2n\delta n) \ln (An + A\delta n) - n^2 \ln (An)] \\
&= 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3 r \left[n^2 \ln \left(\frac{An + A\delta n}{An} \right) + 2n\delta n \ln [A(n + \delta n)] \right] \\
&= 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3 r \left[n^2 \ln \left(1 + \frac{\delta n}{n} \right) + 2n\delta n \ln (An) + 2n\delta n \ln \left(1 + \frac{\delta n}{n} \right) \right] \\
&= 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} \int d^3 r n(\vec{r}) [1 + 2 \ln (An(\vec{r}))] \delta n. \tag{7.48}
\end{aligned}$$

Aqui usamos

$$\ln(x+1) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \tag{7.49}$$

e eliminamos os termos $(\delta n)^a$ com $a \geq 2$. Assim, a derivada funcional de $E_x[n, B]$ em relação a n é

$$\frac{\delta E_x[n, B]}{\delta n(\vec{r})} = 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n(\vec{r}) [1 + 2 \ln (An(\vec{r}))]. \tag{7.50}$$

Aplicando a condição de equilíbrio

$$\frac{\delta (E_{TFD}[n, B] - \mu N)}{\delta n(\vec{r})} = 0 \Rightarrow \frac{\delta (E_{TF}[n, B] + E_x[n, B] - \mu N)}{\delta n(\vec{r})} = 0 \tag{7.51}$$

e usando $\delta E_{TF}[n, B]/\delta n(\vec{r})$ dado pela Eq. (7.12), obtemos

$$\mu = \frac{2\pi^4 \hbar^4}{m^3 \omega_c^2} n^2(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{ext}(\vec{r}) + 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n(\vec{r}) [1 + 2 \ln (An(\vec{r}))]. \tag{7.52}$$

Na DFT, o termo de troca é uma contribuição para o potencial efetivo (1, 19)

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_x(\vec{r}).$$

Assim

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m\omega_c} n(\vec{r}) [1 + 2 \ln (An(\vec{r}))] \quad (7.53)$$

e

$$\mu = \frac{2\pi^4 \hbar^4}{m^3 \omega_c^2} n^2(\vec{r}) + v_s(\vec{r}). \quad (7.54)$$

Lembrando que $\mu = E_F$ (a temperatura nula) e usando as Eqs. (4.35) e (7.19), encontramos

$$n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{v_s(\vec{r})}{\frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m}} \right)^{1/2} \Rightarrow n(\vec{r}) = n_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \quad (7.55)$$

onde consideramos $v_s \ll \frac{\hbar^2 k_{F0}^{\downarrow 2}}{2m}$ e fizemos $k_F = k_{F0}^{\downarrow}$.

Como

$$v_{ext}(\vec{r}) = v_{bg}(\vec{r}) + v_{teste}(\vec{r}),$$

com v_{bg} dado pela Eq. (7.22), e o gás de elétrons não-perturbado é estável ($n_{np} = -n_{bg}$), o potencial efetivo pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} v_s(\vec{r}) &= 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m\omega_c} n_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \left\{ 1 + 2 \ln \left[An_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \right] \right\} \\ &+ e^2 \int d^3 r' \frac{n_{bg}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{teste}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \left(\frac{n_{np}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \\ &= 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m\omega_c} n_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \left\{ 1 + 2 \ln (An_{np}) + 2 \ln \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \right\} \\ &+ v_{teste}(\vec{r}) - e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \int d^3 r' \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \end{aligned} \quad (7.56)$$

Mas $v_s(\vec{r}) \ll \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. Assim, usando Eq. (7.49),

$$\ln \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \approx -\frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \quad (7.57)$$

e

$$\begin{aligned}
v_s(\vec{r}) &= v_{teste}(\vec{r}) - e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \int d^3 r' \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&+ 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n_{np} \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \cdot \left[1 + 2 \ln (A n_{np}) - 2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right] \\
&= v_{teste}(\vec{r}) - e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \int d^3 r' \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n_{np} \left[1 - 3 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right. \\
&+ \left. 2 \left(\frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right)^2 + 2 \ln (A n_{np}) \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \right] \\
&= v_{teste}(\vec{r}) - e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} \int d^3 r' \frac{n_{np} v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&+ 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n_{np} \left[1 - 3 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) + 2 \ln (A n_{np}) \left(1 - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{r}) \right) \right]. \quad (7.58)
\end{aligned}$$

A aplicação da Transformada de Fourier (lembrando que n_{np} é espacialmente constante) resulta em

$$\begin{aligned}
v_s(\vec{k}) &= v_{teste}(\vec{k}) - e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \mathcal{F} \left\{ \int d^3 r' \frac{v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \\
&+ 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n_{np} \left[\mathcal{F} \{1\} - 3 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{k}) + 2 \ln (A n_{np}) \left(\mathcal{F} \{1\} - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{k}) \right) \right] \\
&= v_{teste}(\vec{k}) - e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \cdot \frac{4\pi}{k^2} v_s(\vec{k}) \\
&+ 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n_{np} \left[\delta(\vec{k}) - 3 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{k}) + 2 \ln (A n_{np}) \left(\delta(\vec{k}) - \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} v_s(\vec{k}) \right) \right] \\
&= \frac{v_{teste}(\vec{k}) + 2e^2 \frac{\pi \hbar}{m \omega_c} n_{np} \delta(\vec{k}) [1 + 2 \ln (A n_{np})]}{1 + 4\pi e^2 \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \left\{ \frac{1}{k^2} + \frac{\hbar}{m \omega_c} \left[\frac{3}{2} + \ln (A n_{np}) \right] \right\}} \quad (7.59)
\end{aligned}$$

onde utilizamos

$$\mathcal{F} \{1\} = \int d^3 r e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \delta(\vec{k}) \quad (7.60)$$

e

$$\mathcal{F} \left\{ \int d^3 r' \frac{v_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} = \mathcal{F} \{v_s(\vec{r})\} \cdot \mathcal{F} \left\{ \frac{1}{r} \right\} = v_s(\vec{k}) \cdot \frac{4\pi}{k^2}. \quad (7.61)$$

Considerando uma carga de teste pontual com

$$v_{teste}(\vec{r}) = e^2 \frac{1}{r} \quad \Rightarrow \quad v_{teste}(\vec{k}) = e^2 \frac{4\pi}{k^2}, \quad (7.62)$$

e usando $k^2 \delta(\vec{k}) = 0$, obtemos

$$\begin{aligned} v_s(\vec{k}) &= \frac{e^2 \frac{4\pi}{k^2} \left\{ 1 + \frac{\hbar}{2m\omega_c} n_{np} k^2 \delta(\vec{k}) [1 + 2 \ln (An_{np})] \right\}}{1 + e^2 4\pi \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \left\{ \frac{1}{k^2} + \frac{\hbar}{m\omega_c} \left[\frac{3}{2} + \ln (An_{np}) \right] \right\}} \\ &= \frac{v_{teste}(\vec{k})}{1 + e^2 4\pi \frac{m}{\hbar^2 k_F^2} n_{np} \left\{ \frac{1}{k^2} + \frac{\hbar}{m\omega_c} \left[\frac{3}{2} + \ln (An_{np}) \right] \right\}}. \end{aligned} \quad (7.63)$$

Assim, a função dielétrica de Thomas-Fermi-Dirac de um gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$ (o que implica $n_0^\uparrow = 0$ e $n_0^\downarrow = n$), é

$$\begin{aligned} \epsilon_{TFD}(\vec{k}, n, B) &= 1 + e^2 \frac{4\pi m}{\hbar^2 k_F^2 k^2} n_{np} + e^2 \frac{4\pi m}{\hbar^2 k_F^2} \frac{\hbar}{m\omega_c} n_{np} \left[\frac{3}{2} + \ln (An_{np}) \right] \\ &= 1 + \frac{2}{\pi a_0 l^2} \frac{1}{k_F k^2} + \frac{2}{\pi a_0 k_F} \left[\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2}{e^{3-\mathbb{C}}} l^2 k_F^2 \right) \right] \\ &= 1 + \frac{2}{\pi a_0 l^2 k_F} \frac{1}{k^2} + \frac{1}{\pi a_0 k_F} [\mathbb{C} + \ln (2l^2 k_F^2)] \\ &= 1 + \frac{1}{\pi^3 a_0 l^4 n} \frac{1}{k^2} + \frac{1}{2\pi^3 a_0 l^2 n} [\mathbb{C} + \ln (8\pi^4 l^6 n^2)]. \end{aligned} \quad (7.64)$$

Utilizando a Eq. (7.27), podemos reescrever a Eq. (7.64) como

$$\epsilon_{TFD}(\vec{k}, n, B) = \epsilon_{TF}(\vec{k}, n, B) + \frac{1}{2\pi^3 a_0 l^2 n} [\mathbb{C} + \ln (8\pi^4 l^6 n^2)]. \quad (7.65)$$

Note que as correções de troca modificam a função dielétrica tridimensional de Thomas-Fermi adicionando um termo independente de \vec{k} mas dependente da densidade e do campo magnético. Um comportamento similar é observado na ausência de campo magnético, onde a diferença entre as funções dielétricas tridimensional de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac é um termo dependente apenas da densidade (70)

$$\epsilon_{TFD}^{B=0}(\vec{k}) = \epsilon_{TF}^{B=0}(\vec{k}) - \frac{1}{\pi a_0 k_F^{B=0}}. \quad (7.66)$$

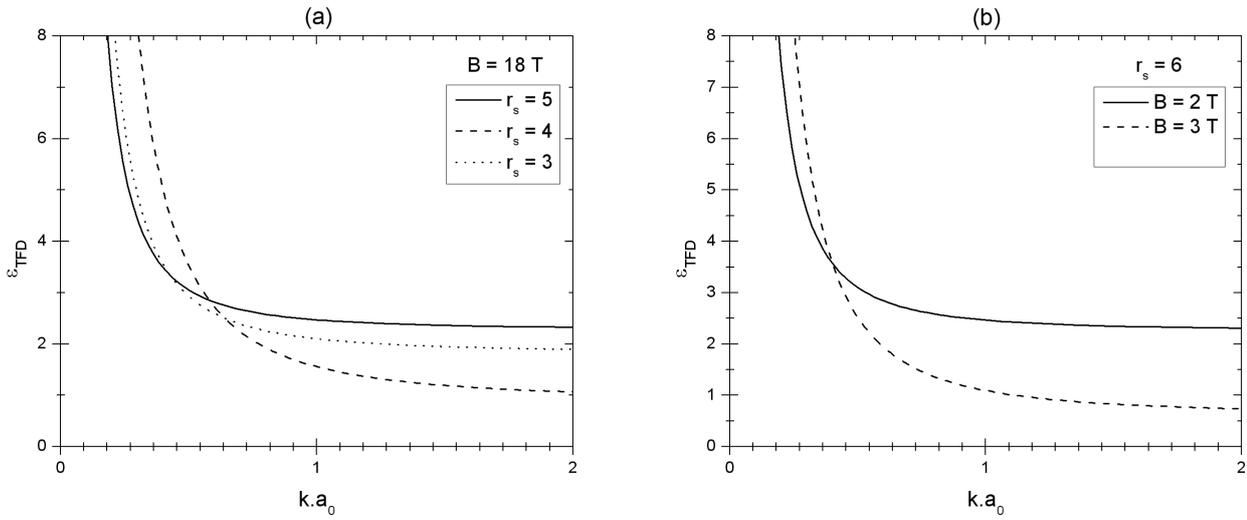


Figura 7.4. Função dielétrica de Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$. Em (a), $B = 18$ T, $m^*/m = 0.25$ e $\varepsilon = 15$. Em (b), $r_s = 6$, $m^*/m = 0.07$ e $\varepsilon = 7$.

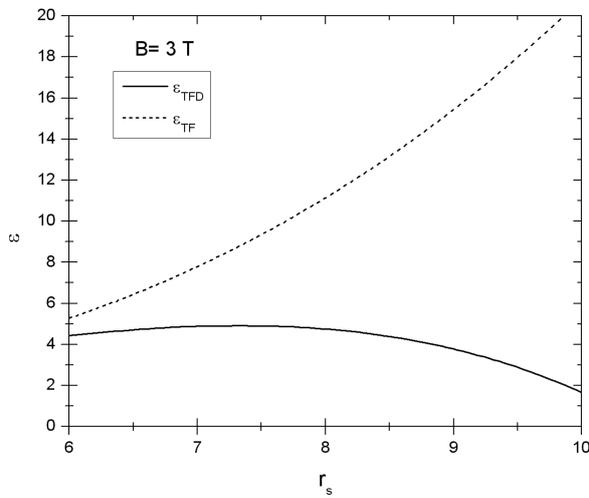


Figura 7.5. Comparação entre as funções dielétricas de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons tridimensional no limite quântico ($L = 0$), com $g = 2$. Aqui, $B = 3$ T, $k = 1/3a_0$, $m^*/m = 0.1$ e $\varepsilon = 10$.

Diferente do que ocorre na ausência de campos magnéticos, onde é evidente que os efeitos de troca reduzem a blindagem ($\epsilon_{TFD}^{B=0}(\vec{k}) < \epsilon_{TF}^{B=0}(\vec{k})$), na presença de campos magnéticos as correções de troca parecem contribuir para o aumento da blindagem em determinados valores de B e n . A partir da Eq. (7.66), usando a Eq. (7.27), nós verificamos que

$$\epsilon_{TFD}(\vec{k}) > \epsilon_{TF}(\vec{k}) \Leftrightarrow \mathbb{C} + \ln(8\pi^4 l^6 n^2) > 0 \Leftrightarrow 8\pi^4 l^6 n^2 > e^{-\mathbb{C}}. \quad (7.67)$$

Entretanto, como discutido no Cap. 5, a Eq. (7.45) é válida apenas quando $8\pi^4 l^6 n^2 \ll 1$. Logo, a condição (7.67) não pertence ao limite de validade da Eq. (7.45), e consequentemente, da Eq. (7.66). Portanto, similarmente ao que ocorre na ausência de campos magnéticos, as contribuições de troca reduzem a blindagem de um gás de elétrons tridimensional em campos magnéticos ultrafortes.

Na Fig. 7.4 mostramos o comportamento de $\epsilon_{TFD}(\vec{k}, n, B)$ para diferentes valores de campo magnético e densidade. Na Fig. 7.5, uma comparação entre as funções dielétricas de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac é apresentada.

Capítulo 8

Termos de polarização orbital: vínculo entre tratamentos *ad hoc* e *ab initio* do magnetismo orbital

8.1 Introdução

Nos capítulos anteriores (Caps. 5, 6 e 7), analisamos os efeitos de altos campos magnéticos sobre algumas propriedades do gás de elétrons tridimensional. Neste capítulo, trataremos o magnetismo orbital em sistemas magnéticos constituídos principalmente por átomos com camadas abertas em matrizes metálicas.

Em geral, cálculos de estrutura eletrônica para esses sistemas são feitos dentro do formalismo da SDFT (4–6). Entretanto, uma vez que a SDFT considera apenas polarização de spin, os momentos magnéticos orbitais obtidos nesses cálculos são fortemente subestimados em relação a seus valores experimentais (73).

Esse problema poderia ser resolvido com a aplicação da CDFT (7, 8), que é uma abordagem de primeiros princípios que descreve os efeitos do magnetismo orbital nas propriedades de partículas independentes e nas densidades e energias do estado fundamental de sistemas de muitas partículas. Todavia, a aplicabilidade da CDFT é comprometida pela falta de funcionais troca-correlação que sejam confiáveis e fáceis de implementar (veja Cap. 3 para maiores detalhes sobre a CDFT).

Uma alternativa fenomenológica à CDFT consiste em incluir os chamados *termos de polarização orbital* (74, 75) no Hamiltoniano Kohn-Sham da SDFT. Embora esse procedi-

mento melhore a descrição de algumas propriedades magnéticas de sólidos (75–82), os termos de polarização orbital (OP) não são funcionais explícitos da densidade e sua inclusão em cálculos SDFT não encontra fundamentação teórica no teorema de Hohenberg-Kohn.

Neste capítulo estabelecemos um vínculo entre os tratamentos *fenomenológicos* (utilizando os termos de polarização orbital) e *de primeiros princípios* (através da aplicação da CDFT) do magnetismo orbital dentro da DFT. Esse vínculo fornece um embasamento teórico para o uso dos termos de polarização orbital em cálculos Kohn-Sham e estabelece esse termo como uma aproximação ao funcional troca-correlação da CDFT.

8.2 Termos de polarização orbital

Os sistemas magnéticos de interesse dos cálculos citados na Sec. 8.1 são constituídos principalmente por íons de camadas abertas em matrizes metálicas. Tais íons obedecem, aproximadamente, às regras de Hund¹ sobre o ordenamento dos níveis de energia em função do momento angular orbital L e do momento angular de spin S .

Em geral, esses sistemas são tratados dentro do formalismo da SDFT, utilizando a aproximação de densidade local de spin (LSDA²) (21). No entanto, como a LSDA é baseada no gás de elétrons, que não possui momento magnético orbital, o funcional energia total não contém contribuições de L e não respeita a segunda regra de Hund³. Consequentemente, cálculos SDFT+LSDA fortemente subestimam os momentos magnéticos orbitais em comparação com os valores experimentais (73).

Para solucionar esse problema, Brooks e colaboradores (74, 75) sugeriram utilizar as propriedades de átomos isolados (cujo espectro de energia tem a forma de multipletos) para descrever os íons de camadas abertas, e adicionar ao funcional energia da SDFT uma correção (chamada *correção de polarização orbital* ou *termo de polarização orbital*) que descreva a abertura dos multipletos atômicos. Essa correção (ΔE^{OP}) é a diferença

¹As regras de Hund são normas empíricas, originadas de observações espectroscópicas, que determinam a organização dos elétrons nas camadas eletrônicas a fim de obter o estado fundamental do átomo.

²Do inglês: *Local spin-density approximation*.

³A segunda regra de Hund afirma que os elétrons devem ser arranjados de forma a maximizar seu momento angular orbital L .

$$\Delta E^{OP} = E^{at} - \bar{E}, \quad (8.1)$$

onde E^{at} é a energia do estado fundamental (i.e., do estado de menor energia do multiplete proveniente da camada parcialmente preenchida) do átomo isolado. Devido à simetria esférica, E^{at} é uma função de L e S . \bar{E} é a energia *média* do mesmo multiplete da configuração atômica (já inclusa na LSDA). Dessa forma, ΔE^{OP} inclui a abertura dos multipletos atômicos que a LSDA ignora.

Uma forma simples para o termo de polarização orbital (hoje também conhecido como termo de Brooks) foi proposta por Eriksson e colaboradores (75) para elétrons f

$$\Delta E^B = -\frac{1}{2}E^3L^2 \quad (8.2)$$

e depois estendida, por Norman (76), para elétrons d

$$\Delta E^{Nd'} = -\frac{1}{2}BL^2. \quad (8.3)$$

Essas expressões (Eqs. (8.2) e (8.3)) foram motivadas pela presença de termos similares em modelos vetoriais utilizados no cálculo de E^{at} (77, 78).

Nas Eqs. (8.2) e (8.3), E^3 e B são parâmetros de Racah⁴ (83–85) e o L é momento angular orbital total dos íons de camada aberta, definido em termos do número de ocupação dos orbitais de partícula única ($\gamma_{nlm_l\sigma}$) como (75–77)

$$L := \sum_i \langle \hat{l}_z \rangle = \langle \hat{L}_z \rangle = \sum_{nlm_l\sigma} \gamma_{nlm_l\sigma} m_l, \quad (8.4)$$

onde n , l , m_l e σ são, respectivamente, os números quânticos principal, orbital, magnético e de spin.

Mais tarde, refinamentos adicionais baseados no tratamento dos multipletos atômicos (87, 88) (objetivando encontrar melhores expressões para E^{at}) levaram à obtenção de novas expressões para os termos de polarização orbital. Seguindo o procedimento da

⁴O parâmetro de Racah (83–85) é uma combinação linear das integrais de Slater (86), F_0 , F_2 , F_4 e F_6 . Esse parâmetro é normalmente denotado por B para elétrons d , onde $B = F_2 - 5F_4$, e por E^3 para elétrons f , com $E^3 = (5F_2 + 6F_4 - 91F_6)/3$.

Eq. (8.1), Norman (87) obteve

$$\Delta E^{Nd} = 2.25n_d(5 - n_d)B - 1.5L(L + 1)B \quad (8.5)$$

para elétrons d e

$$\Delta E^{Nf} = (-2n_f^2 + 14n_f)E^3 - L(L + 1)E^3 \quad (8.6)$$

para elétrons f . Seguindo os argumentos de Norman (87), Shick e Gubanov (88) encontraram

$$\Delta E^{SG} = -\frac{3}{2}[L(L + 1) - 6g(G_2)]E^3 \quad (8.7)$$

para elétrons f . Aqui n_d e n_f são, respectivamente, os números de ocupação dos orbitais $3d$ e $4f$ e

$$g(G_2) = \frac{1}{2^2 3^3 5} [6n_f(7 - n_f) + 41n_f^2(7 - n_f)^2 - 2n_f^3(7 - n_f)^3]. \quad (8.8)$$

Embora a motivação física e os argumentos matemáticos que levaram às correções de polarização orbital para elétrons d e f possam ser aplicadas para elétrons p , nenhum termo de polarização orbital foi proposto para esses elétrons. Seguindo o procedimento da Eq. (8.1), calculamos a diferença entre a energia do estado fundamental de átomos com camadas p abertas (85)

$$E = \frac{1}{2}n_p(n_p - 1)F_0 - \frac{1}{2}(5n_p^2 - 20n_p + 3L(L + 1) + 12S(S + 1))F_2 \quad (8.9)$$

e a média ponderada das energias de cada termo do multiplete, com pesos dados pela degenerescência $(2L + 1)(2S + 1)$,

$$\bar{E} = \frac{1}{2}n_p(n_p - 1)F_0 - (n_p^2 - n_p)F_2, \quad (8.10)$$

e obtivemos a seguinte correção para elétrons p

$$\Delta E^p = \frac{3}{2}[n_p(6 - n_p) - L(L + 1) - 4S(S + 1)]F_2 \quad (8.11)$$

onde F_0 e F_2 são integrais de Slater e n_p é o número de ocupação do orbital $2p$.

Ao contrário das expressões (8.5) para elétrons d e (8.6) e (8.7) para elétrons f , válidas apenas para multipletos de mais alto spin (onde $S = n_d/2$ e $S = n_f/2$, respectivamente), a expressão (8.11) vale para todo valor de S .

Em analogia às Eqs. (8.2) e (8.3), nós propomos ainda uma expressão mais simples

$$\Delta E^{p'} = \frac{1}{2} F_2 L^2, \quad (8.12)$$

que deve simular o efeito da equação completa (8.11).

Embora as expressões (8.5), (8.6) e (8.7) forneçam uma melhor descrição dos multipletos atômicos, a maior parte das aplicações envolvendo átomos de metais de transição e terras-raras (73, 75–81) empregam as expressões originais (8.2) e (8.3), que levam a resultados melhores para os momentos magnéticos orbitais em comparação com cálculos SDFT. Assim, na próxima Seção trabalharemos principalmente com as propostas mais simples (Eqs. (8.2), (8.3) e (8.12)).

8.3 Relacionando as correções de polarização orbital à CDFT

Nesta Seção estabelecemos um vínculo entre os termos de polarização orbital e a CDFT. Este vínculo é estabelecido através de dois processos diferentes: utilizando o Hamiltoniano Kohn-Sham, na Sec. 8.3.1, e a energia total, na Sec. 8.3.2.

8.3.1 Hamiltoniano Kohn-Sham

Na ausência de campo magnético externo ($\vec{B} = 0$ e $\vec{A} = 0$), os Hamiltonianos da CDFT (7, 8) e da SDFT (4–6) são dados por

$$\hat{H}^c = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{2m_e c} \left[\vec{A}_{xc}(\vec{r}) \cdot \nabla + \nabla \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right] + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}^c(\vec{r}) \quad (8.13)$$

e

$$\hat{H}^s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}^s(\vec{r}) \quad (8.14)$$

onde m_e é a massa do elétron, $\vec{A}_{xc}(\vec{r})$ e $v_{xc}(\vec{r})$ são os potenciais vetor e escalar de troca-correlação (Eq. (3.26)), $v(\vec{r})$ é o potencial externo, $v_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree (Eq. (2.21)) e “c” e “s” referem-se, respectivamente, à CDFT e à SDFT. Dessa forma, a formulação da CDFT acrescenta ao Hamiltoniano da SDFT os seguintes termos

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}^c - \hat{H}^s = -\frac{i\hbar e}{2m_e c} \left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) \cdot \nabla + \nabla \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right) + v_{xc}^c(\vec{r}) - v_{xc}^s(\vec{r}) \quad (8.15)$$

que, utilizando a identidade (7, 8)

$$\nabla \cdot \left[n(\vec{r}) \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right] = 0, \quad (8.16)$$

podem ser reescritos como

$$\Delta \hat{H} = -\frac{i\hbar e}{2m_e c} \left[2\vec{A}_{xc}(\vec{r}) \cdot \nabla - \frac{1}{n(\vec{r})} (\nabla n(\vec{r})) \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right] + v_{xc}^c(\vec{r}) - v_{xc}^s(\vec{r}). \quad (8.17)$$

Escrevendo $\Delta \hat{H}$ em coordenadas polares esféricas (r, θ, φ) , adequadas a átomos isolados, obtemos

$$\Delta \hat{H} = -\frac{i\hbar e}{2m_e c} \left[2 \left(A_{xc}^r(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} A_{xc}^\theta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} A_{xc}^\varphi(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \frac{\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right] + v_{xc}^c(\vec{r}) - v_{xc}^s(\vec{r}). \quad (8.18)$$

Segundo o Teorema de Janak (89), os autovalores de um elétron no orbital $nlm_l\sigma$

podem ser obtidos diferenciando a energia total com relação ao número de ocupação do orbital ($\gamma_{nlm_l\sigma}$)

$$\epsilon_{nlm_l\sigma} = \frac{\partial E}{\partial \gamma_{nlm_l\sigma}}. \quad (8.19)$$

Aplicando essa relação, válida na SDFT e na CDFT (veja Apêndice C), à soma do funcional de energia da SDFT com o termo de polarização orbital, e mantendo o parâmetro de Racah constante durante esse processo, a correção de polarização orbital para a energia (Eq. (8.2)) leva à seguinte correção para os autovalores de um elétron

$$\Delta\epsilon^B = -E^3 L m_l \quad (8.20)$$

que, por sua vez, pode ser interpretada como o resultado da adição do operador

$$\Delta\hat{H}^B = -E^3 L \hat{l}_z \quad (8.21)$$

ao Hamiltoniano da SDFT. Similarmente, as demais correções para a energia (Eqs. (8.3), (8.5), (8.6), (8.7) e (8.12)) correspondem aos operadores

$$\Delta\hat{H}^{Nd'} = -B L \hat{l}_z, \quad (8.22)$$

$$\Delta\hat{H}^{Nd} = 2.25 (5 - 2n_d) B - 3B \left(L + \frac{1}{2} \right) \hat{l}_z, \quad (8.23)$$

$$\Delta\hat{H}^{Nf} = (-4n_f + 14) E^3 - 2E^3 \left(L + \frac{1}{2} \right) \hat{l}_z, \quad (8.24)$$

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}^{SG} = & -3E^3 \left(L + \frac{1}{2} \right) \hat{l}_z + \frac{9}{2^2 3^3 5} \left[(7 - n_f) (6 - 82n_f^2) + \right. \\ & \left. (7 - n_f)^2 (82n_f + 6n_f^3) - 6n_f^2 (7 - n_f)^3 - 6n_f \right] E^3 \end{aligned} \quad (8.25)$$

e

$$\Delta\hat{H}^{p'} = -F_2 L \hat{l}_z. \quad (8.26)$$

Note que se o parâmetro de Racah não for tratado como um número, mas como um elemento de matrix envolvendo orbitais radiais (83, 84), termos adicionais devem aparecer no segundo membro das Eqs. (8.21–8.26). Por exemplo, para o operador $\Delta\widehat{H}^B$ teríamos

$$\Delta\widehat{H}^B = -E^3\widehat{L}_z - \frac{1}{2}L^2\frac{\delta E^3}{\delta n(\vec{r})} - \frac{1}{2}L^2\left(-\frac{i\hbar}{2m}\right)\left(\frac{\delta E^3}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})}\cdot\nabla + \nabla\cdot\frac{\delta E^3}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})}\right). \quad (8.27)$$

Ao final da Sec. 8.3.2 abordaremos novamente esse assunto.

Utilizando $\widehat{l}_z = -i\partial/\partial\varphi$, as diferentes correções de polarização orbital para os operadores (Eqs. (8.21), (8.22) e (8.26)) podem ser reescritas como

$$\Delta\widehat{H}^{OP} = iR_lL\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad (8.28)$$

onde $R_l = E^3, B, F_2$ para elétrons f, d e p , respectivamente, e o índice OP é equivalente aos índices B, Nd' e p' das Eqs. (8.21), (8.22) e (8.26).

Comparando $\Delta\widehat{H}^{OP}$ com $\Delta\widehat{H}$ (Eq. (8.18)), obtemos

$$A_{xc}^r(\vec{r}) = 0, \quad A_{xc}^\theta(\vec{r}) = 0, \quad \nabla n(\vec{r})\cdot\vec{A}_{xc}(\vec{r}) = 0,$$

que são corretos para sistemas com simetria esférica (veja Apêndice D),

$$v_{xc}^{c,OP}(\vec{r}) = v_{xc}^s(\vec{r}),$$

que pode ser interpretado como uma aproximação de fraco acoplamento (ou seja, o efeito autoconsistente da corrente magnética no potencial elétrico é pequeno) e

$$\vec{A}_{xc}^{OP}(\vec{r}) = -\frac{m_e c}{\hbar e}R_l L r \sin\theta \widehat{\varphi}. \quad (8.29)$$

A partir dos outros termos de polarização orbital (Eqs. (8.23–8.25)) podemos identificar outras aproximações para \vec{A}_{xc} e v_{xc}^c :

- para elétrons d , a partir da Eq. (8.23),

$$\vec{A}_{xc}^{Nd}(\vec{r}) = -3 \frac{m_e c}{\hbar e} B \left(L + \frac{1}{2} \right) r \sin \theta \hat{\varphi} \quad (8.30)$$

$$v_{xc}^{c,Nd}(\vec{r}) = v_{xc}^s(\vec{r}) + 2.25 (5 - 2n_d) B \quad (8.31)$$

- para elétrons f , a partir da Eq. (8.24),

$$\vec{A}_{xc}^{Nf}(\vec{r}) = -2 \frac{m_e c}{\hbar e} E^3 \left(L + \frac{1}{2} \right) r \sin \theta \hat{\varphi} \quad (8.32)$$

$$v_{xc}^{c,Nf}(\vec{r}) = v_{xc}^s(\vec{r}) + (-4n_f + 14) E^3 \quad (8.33)$$

- para elétrons f , a partir da Eq. (8.25),

$$\vec{A}_{xc}^{SG}(\vec{r}) = -3 \frac{m_e c}{\hbar e} E^3 \left(L + \frac{1}{2} \right) r \sin \theta \hat{\varphi} \quad (8.34)$$

$$v_{xc}^{c,SG}(\vec{r}) = v_{xc}^s(\vec{r}) + \frac{9}{2^2 3^3 5} \left[(7 - n_f) (6 - 82n_f^2) + (7 - n_f)^2 (82n_f + 6n_f^3) - 6n_f^2 (7 - n_f)^3 - 6n_f \right] E^3. \quad (8.35)$$

Todas as expressões obtidas para $\vec{A}_{xc}(\vec{r})$ e $v_{xc}^c(\vec{r})$ podem ser implementadas autoconsistentemente, recalculando os parâmetros de Racah e os números de ocupação em cada passo de interação. Esse processo, entretanto, é inconsistente com o tratamento desses parâmetros como números quando as correções para autovalores são deduzidas a partir das correções para a energia.

8.3.2 Energia total

Façamos agora a mesma análise em termos da energia total. Na CDFT, a energia do estado fundamental na ausência de campos externos ($\vec{A} = 0$ e $\vec{B} = 0$) é dada por

$$E_G^c = T_s^c[n, \vec{m}, \vec{j}_p] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}^c[n, \vec{m}, \vec{j}_p] \quad (8.36)$$

e na SDFT, por

$$E_G^s = T_s^s[n, \vec{m}] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}^s[n, \vec{m}], \quad (8.37)$$

onde E_{xc} é a energia de troca-correlação, T_s é a energia cinética não-interagente, \vec{m} é a densidade de magnetização e \vec{j}_p é a densidade de corrente paramagnética.

A partir das Eqs. (8.36) e (8.37), notamos que a formulação da CDFT adiciona, ao funcional energia da SDFT, os seguintes termos:

$$\Delta E = E_G^c - E_G^s = T_s^c[n, \vec{m}, \vec{j}_p] - T_s^s[n, \vec{m}] + E_{xc}^c[n, \vec{m}, \vec{j}_p] - E_{xc}^s[n, \vec{m}]. \quad (8.38)$$

Comparando ΔE (Eq. (8.38)) com as correções de polarização orbital para a energia (Eqs. (8.2), (8.3) e (8.12))

$$\Delta E^{OP} = -\frac{1}{2}R_l L^2, \quad (8.39)$$

obtemos

$$E_{xc}^{c,OP}[n, \vec{m}, \vec{j}_p] = E_{xc}^s[n, \vec{m}] - \frac{1}{2}R_l L^2. \quad (8.40)$$

Utilizando as definições (veja Cap. 3) (7, 8)

$$v_{xc}^c(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^c[n, \vec{m}, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} \quad (8.41)$$

e

$$\frac{e}{c} \vec{A}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^c[n, \vec{m}, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})}, \quad (8.42)$$

podemos obter expressões para $v_{xc}^c(\vec{r})$ e $\vec{A}_{xc}(\vec{r})$ a partir da correção para $E_{xc}^{c,OP}$ apresentada na Eq. (8.40). Assim, temos

$$v_{xc}^{c,OP}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^s[n, \vec{m}]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[R_l \langle \hat{L}_z \rangle^2 \right] = v_{xc}^s(\vec{r}) - \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[R_l \langle \hat{L}_z \rangle^2 \right] \quad (8.43)$$

e

$$\frac{e}{c} \vec{A}_{xc}^{OP}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^s[n, \vec{m}]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} - \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \left[R_l \langle \hat{L}_z \rangle^2 \right] = -R_l \langle \hat{L}_z \rangle \frac{\delta}{\delta \vec{j}_p} \langle \hat{L}_z \rangle - \frac{1}{2} \langle \hat{L} \rangle^2 \frac{\delta R_l}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})}, \quad (8.44)$$

que, usando⁵

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \int d^3r \, r \sin \theta \, \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \hat{\varphi}, \quad (8.45)$$

podem ser reescritas como

$$v_{xc}^{c,OP}(\vec{r}) = v_{xc}^s(\vec{r}) - \frac{1}{2} \langle \hat{L}_z \rangle^2 \frac{\delta R_l}{\delta n(\vec{r})} \quad (8.46)$$

e

$$\vec{A}_{xc}^{OP}(\vec{r}) = -\frac{m_e c}{\hbar e} R_l \sin \theta \langle \hat{L}_z \rangle \hat{\varphi} - \frac{c}{2e} \langle \hat{L}_z \rangle^2 \frac{\delta R_l}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})}. \quad (8.47)$$

Se os parâmetros de Racah são tratados como números e não como funcionais auto-consistentes das densidades, nós encontramos

$$v_{xc}^{c,OP}(\vec{r}) = v_{xc}^s(\vec{r}) \quad (8.48)$$

⁵A Eq. (8.45) é obtida no Apêndice E.

e

$$\vec{A}_{xc}^{OP}(\vec{r}) = -\frac{m_e c}{\hbar e} R_l r \sin \theta \langle \hat{L}_z \rangle \hat{\varphi}, \quad (8.49)$$

que são as mesmas relações obtidas na seção anterior.

Entretanto, se na obtenção das correções para os operadores (Sec. 8.3.1), realizadas utilizando o Teorema de Janak, considerarmos que os coeficientes de Racah são recalculados autoconsistentemente em cada interação, nós obteremos, pela aplicação da regra da cadeia

$$\frac{\partial R_l}{\partial \gamma} = \int d^3 r \left[\frac{\delta R_l}{\delta n(\vec{r})} \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \gamma} + \frac{\delta R_l}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \frac{\partial \vec{j}_p(\vec{r})}{\partial \gamma} \right], \quad (8.50)$$

os mesmos termos adicionais encontrados nas Eqs. (8.46) e (8.47).

Finalmente, utilizando a Eq. (8.45), a expressão obtida para \vec{A}_{xc} (Eq. (8.49)) pode ser reescrita como um funcional explícito da densidade de corrente

$$\vec{A}_{xc}^{OP}(\vec{r}) = -\frac{m_e^2 c}{\hbar^2 e} R_l r \sin \theta \left[\int d^3 r r \sin \theta j_p^\varphi(\vec{r}) \right] \hat{\varphi}. \quad (8.51)$$

8.4 Considerações Finais

Nesse capítulo estabelecemos um vínculo entre os termos de polarização orbital e a CDFT. Esse vínculo possibilitou-nos obter aproximações para os potenciais \vec{A}_{xc} e v_{xc} da CDFT e forneceu um embasamento teórico para a inclusão dos termos de polarização orbital nos funcionais da SDFT, identificando o uso desses termos como um passo em direção à CDFT.

Além disso, deduzimos uma generalização da correção de polarização orbital para elétrons p e verificamos que os termos $\partial R_l / \partial n$ e $\partial R_l / \partial \vec{j}_p$, ignorados no tratamento padrão, devem ser considerados se os parâmetros de Racah são recalculados em cada passo de interação.

Esse trabalho está apresentado na publicação “*Orbital-polarization terms: from a phenomenological to a first-principles description of orbital magnetism in density-functional theory*”, de autoria de J. M. Morbec e K. Capelle, publicado em *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2433-2441 (2008).

Capítulo 9

Conclusões

Neste trabalho investigamos os efeitos do campo magnético, principalmente os efeitos do magnetismo orbital, sobre dois sistemas de muitos elétrons: o gás de elétrons tridimensional e íons de camadas abertas em matrizes metálicas.

O gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos foi estudado em duas linhas de pesquisa. Na primeira, derivamos uma expressão *analítica* fechada para a energia de troca em campos magnéticos ultrafortes, incluindo contribuições do segundo nível de Landau¹ e permitindo polarização de *spin* arbitrária². Essa nova expressão facilita a construção de funcionais para a CDFT e possibilita obter a energia de troca para campos magnéticos mais baixos do que os exigidos pela expressão anteriormente conhecida (que inclui apenas o primeiro nível de Landau e exige completa polarização de spin). Além disso, a inclusão do segundo nível de Landau permite verificar como a estrutura e a forma de ocupação dos níveis altera o comportamento da energia de troca como função da densidade. Com o propósito de trabalhar com campos magnéticos menores, realizamos em seguida um cálculo *numérico* da energia de troca permitindo a ocupação de um número ilimitado de níveis de Landau. Dessa forma, é possível obter a energia de troca de um gás de elétrons tridimensional para quaisquer valores de campo magnético e densidade. Futuramente o conhecimento numérico da energia de troca para diferentes valores de campo magnético e densidade poderá ser utilizado na construção de aproximações via

¹Este trabalho foi publicado por J. M. Morbec e K. Capelle em *Phys. Rev. B* **78**, 085107 (2008).

²Este trabalho foi aceito para publicação em International Journal of Modern Physics B (2008).

interpolações.

Na segunda linha de pesquisa, construímos modelos simples para a função dielétrica do gás de elétrons tridimensional no regime de campos magnéticos ultrafortes. Esses modelos foram obtidos utilizando as aproximações de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac (incluindo efeitos da energia de troca), considerando apenas o primeiro nível de Landau ocupado. Nós verificamos que a presença do campo magnético provoca alterações no comportamento da função dielétrica em relação à densidade, quando comparado ao comportamento na ausência de campos magnéticos.

Além do gás de elétrons, íons de camadas abertas embebidos em matrizes metálicas também foram objetos de estudo neste trabalho. Aqui, vínculos entre os tratamentos fenomenológicos e de primeiros princípios do magnetismo orbital desses sistemas foram estabelecidos e explorados. Esses vínculos forneceram um embasamento teórico para o uso dos termos de polarização orbital em cálculos SDFT e permitiram interpretá-los como um passo em direção à CDFT. Além disso, expressões aproximadas para os funcionais de troca-correlação da CDFT foram obtidos a partir dos termos de polarização orbital³.

Todas essas análises e investigações, seja no gás de elétrons ou em íons de camadas abertas, propiciaram um maior entendimento dos efeitos do magnetismo orbital em sistemas de muitos elétrons. Entretanto, ainda há muito a ser investigado. Em colaboração com o Prof. Giovanni Vignale, da Universidade de Missouri-Columbia, estamos escrevendo um programa para o cálculo numérico da energia de correlação de um gás de elétrons tridimensional na presença de campos magnéticos. Como as expressões conhecidas para a energia de correlação em altos campos magnéticos são restritas a casos muito específicos, este programa possibilitará a obtenção da energia de correlação para valores menores de campo magnético e densidade. Além disso, pretendemos generalizar nosso estudo de modelos para a função dielétrica em altos campos magnéticos a situações anisotrópicas e estendê-lo ao gás de elétrons bidimensional.

³Este trabalho foi publicado por J. M. Morbec e K. Capelle em *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 2433 (2008).

Referências[§]

- 1 PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 333 p.
- 2 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864 - B871, 1964.
- 3 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133 - A1138, 1965.
- 4 VON BARTH, U.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 5, n. 13, p. 1629 - 1642, 1972.
- 5 PANT, M. M.; RAJAGOPAL, A. K. Theory of inhomogeneous magnetic electron gas. **Solid State Communications**, v. 10, n. 12, p. 1157 - 1160, 1972.
- 6 GUNNARSSON, G.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. **Physical Review B**, v. 13, n. 10, p. 4274 - 4298, 1976.
- 7 VIGNALE, G.; RASOLT, M. Density-functional theory in strong magnetic fields. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 20, p. 2360 - 2363, 1987.
- 8 VIGNALE, G.; RASOLT M. Current- and spin-density-functional theory for inhomogeneous electronic systems in strong magnetic fields. **Physical Review B**, v. 37, n. 18, p. 10685 - 10696, 1988.
- 9 ORESTES, E.; MARCASSO, T.; CAPELLE, K. Density-functional calculation of ionization energies of current-carrying atomic states. **Physical Review A**, v. 68, n. 2, p. 011105, 2003.

[§]De acordo com: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6083**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

- 10 ORESTES, E.; DA SILVA, A. B. F.; CAPELLE, K. Energy lowering of current-carrying single-particle states in open-shell atoms due to an exchange-correlation vector potential. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 103, n. 5, p. 516 - 522, 2005.
- 11 COLWELL, S. M.; HANDY N. C. The determination of magnetisabilities using density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 217, n. 3, p. 271 - 278, 1994.
- 12 LEE, A. M.; COLWELL, S. M.; HANDY, N. C. The calculation of magnetisabilities using current density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 229, n. 3, p. 225 - 232, 1994.
- 13 FERCONI, M.; VIGNALE, G. Current-density-functional theory of quantum dots in a magnetic field. **Physical Review B**, v. 50, n. 19, p. 14722 - 14725, 1994.
- 14 PI, M. et al. Current-density-functional approach to large quantum dots in intense magnetic fields. **Physical Review B**, v. 57, n. 23, p. 14783 - 14792, 1998.
- 15 VIGNALE, G. Current-density-functional theory of the two-dimensional Wigner crystal in a strong magnetic field. **Physical Review B**, v. 47, n. 16, p. 10105 - 10111, 1993.
- 16 SHARMA, S. et al. Comparison of exact-exchange calculations for solids in current-spin-density- and spin-density-functional theory. **Physical Review B**, v. 76, p. 100401, 2007.
- 17 DANZ, R. W.; GLASSER, M. L. Exchange energy of an electron gas in a magnetic field. **Physical Review B**, v. 4, n. 1, p. 94 - 99, 1971.
- 18 KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253 - 1266, 1999.
- 19 DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. **Density functional theory**. Berlin: Springer Verlag, 1990. 302 p.
- 20 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's guide to density functional theory**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 300 p.
- 21 JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, v. 61, n. 3, p. 689 - 746, 1989.

- 22 MARCH, N. H. **Electron density theory of atoms and molecules**. London: Academic Press, 1992. 339 p.
- 23 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048 - 5079, 1981.
- 24 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244 - 13249, 1992.
- 25 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566 - 569, 1980.
- 26 PERDEW, J. P.; BURKE K.; ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865 - 3868, 1996.
- 27 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785 - 789, 1988.
- 28 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800 - 8802, 1986.
- 29 VON BARTH, U. Basic density-functional theory – an Overview. **Physica Scripta**, v. T109, p. 9 - 39, 2004
- 30 ZIESCHE, P.; KURTH, S.; PERDEW, J. P. Density functionals from LDA to GGA. **Computational Materials Science**, v. 11, n. 2, p. 122 - 127, 1998.
- 31 PERDEW, J. P. et al. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 12, p. 2544 - 2547, 1999.
- 32 TAO, J. et al. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
- 33 TAO, J. et al. Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. **Physical Review B**, v. 69, n. 7, p. 075102, 2004.

- 34 TAO, J. et al. Meta-generalized gradient approximation: explanation of a realistic nonempirical density functional. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 15, p. 6898 - 6911, 2004.
- 35 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318 - 1343, 2006.
- 36 DIENER, G. Current-density-functional theory for a nonrelativistic electron gas in a strong magnetic field. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, p. 9417 - 9428, 1991.
- 37 TANATAR, B.; CEPERLEY, D. M. Ground state of the two-dimensional electron gas. **Physical Review B**, v. 39, n. 8, p. 5005 - 5016, 1989.
- 38 VIGNALE, G.; RASOLT, M.; GELDART, D. J. W. Diamagnetic susceptibility of a dense electron gas. **Physical Review B**, v. 37, n. 5, p. 2502 - 2507, 1988.
- 39 GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. **Tables of integrals, series and products**. New York: Academic Press, 1965. 1160 p.
- 40 GLASSER, M. L.; HORING, N. J. M. Ground-state energy of a two-dimensional electron gas in a magnetic field: Hartree-Fock approximation. **Physical Review B**, v. 31, n. 7, p. 4603 - 4611, 1985.
- 41 HORING, N. J. M.; DANZ, R. W.; GLASSER, M. L. Analysis of magnetic field effects on the correlation energy of a quantum plasma: quantum strong-field limit. **Physical Review A**, v. 6, n. 6, p. 2391 - 2400, 1972.
- 42 SKUDLARSKI, P.; VIGNALE, G. Exchange-correlation energy of a three-dimensional electron gas in a magnetic field. **Physical Review B**, v. 48, n. 12, p. 8547 - 8559, 1993.
- 43 TAKADA, Y.; GOTO, H. Exchange and correlation effects in the three-dimensional electron gas in strong magnetic fields and application to graphite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, n. 49, p. 11315 - 11325, 1998.
- 44 BECKE, A. Current density in exchange-correlation functionals: Application to atomic states. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 15, p. 6935 - 6938, 2002.

- 45 TAO, J.; PERDEW, J. P. Nonempirical construction of current-density functionals from conventional density-functional approximations. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 196403, 2005.
- 46 TAO, J. Explicit inclusion of paramagnetic current density in the exchange-correlation functionals of current-density functional theory. **Physical Review B**, v. 71, p. 205107, 2005.
- 47 SAPEGA, V. F. et al. Effect of exchange and correlation on the Fermi momenta of an electron liquid in a magnetic field. **Physical Review B**, v. 45, n. 8, p. 4320 - 4326, 1992.
- 48 ZHANG, X. W. Giant and zero electron g factors of dilute nitride semiconductor nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 19, p. 193111, 2007.
- 49 KOSAKA, H. et al. Electron g-factor Engineering in III-V Semiconductors for Quantum Communications. **Electronics Letters**, v. 37, n. 7, p. 464, 2001.
- 50 GIULIANI, G. F.; VIGNALE, G. **Quantum Theory of the electron liquid**. Cambridge : Cambridge University Press, 2005. 777 p.
- 51 ICHIMURA, H.; TANAKA, S. Quantum statistics of interacting electron gas in a strong magnetic field. **Progress of Theoretical Physics**, v. 25, n. 3, p. 315 - 326, 1961.
- 52 LEVESQUE, D.; WEISS, J. J.; MACDONALD, A. H. Crystallization of the incompressible quantum-fluid state of a two-dimensional electron gas in a strong magnetic field. **Physical Review B**, v. 30, n. 2, p. 1056 - 1058, 1984.
- 53 BANERJEE, B.; CONSTANTINESCU, D.H.; REHAK, P. Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac calculations for atoms in a very strong magnetic field. **Physical Review D**, v. 10, n. 8, p. 2384 - 2395, 1974.
- 54 YONEI, K.; MOTOMOCHI, T. A Thomas-Fermi-Dirac theory of an atom in strong magnetic fields. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 59, n. 10, p. 3571 - 3583, 1990.
- 55 FUSHIKI, I.; GUDMUNDSSON, E. H.; PETHICK, C. J. Surface structure of neutron stars with high magnetic fields. **The Astrophysical Journal**, v. 342, p. 958 - 975, 1989.

- 56 FUSHIKI, I. et al. Matter in a magnetic field in the Thomas-Fermi and related theories. **Annals of Physics**, v. 216, n. 1, p. 29 - 72, 1992.
- 57 HORING, N. J. M. Quantum theory of electron gas plasma oscillations in a magnetic field. **Annals of Physics**, v. 31, n. 1, p. 1 - 63, 1965.
- 58 VAN ZYL, B. P. et al. Some exact results for a trapped quantum gas at finite temperature. **Physical Review A**, v. 67, n. 2, p. 023609 - 023618, 2003.
- 59 ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Mathematical methods for physicists**. San Diego : Academic Press, 1995. 1029 p.
- 60 PRUDNIKOV, A. P.; BRYCHKOV, Y. A.; MARICHEV, O. I. **Integrals and series: direct laplace transforms**. New York : Gordon and Breach, 1988. 640 p.
- 61 ERDÉLYI, A. et al. **Tables of integral transforms**. v. I. New York : McGraw-Hill, 1954. 391 p.
- 62 ERDÉLYI, A. et al. **Higher transcendental functions**. v. I. New York : McGraw-Hill, 1953. 292 p.
- 63 ERDÉLYI, A. et al. **Tables of integral transforms**. v. II. New York : McGraw-Hill, 1954. 391 p.
- 64 LUKE, Y. L. **Special functions and their approximations**. v. I. New York : Academic Press, 1964. 440 p.
- 65 RAU, A. R. P.; MUELLER, R. O.; SPRUCH, L. Simple model and wave function for atoms in intense magnetic fields. **Physical Review A**, v. 11, n. 6, 1865 - 1879, 1975.
- 66 CAPELLE, K.; OLIVEIRA, L. N. Density-functional theory for spin-density waves and antiferromagnetic systems. **Physical Review B**, v. 61, n. 22, p. 15228 - 15240, 2000.
- 67 OLIVER, G. L.; PERDEW, J. P. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. **Physical Review A**, v. 20, n. 2, p. 397 - 403, 1979.
- 68 PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. 062201 , 2005.

- 69 CAPELLE, K.; VIGNALE, G. Nonuniqueness of the potentials of spin-density-functional theory. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 24, p. 5546 - 5549, 2001.
- 70 FAVARO, A. P.; CAPELLE, K.; FERREIRA, J. V. B. Construction of model dielectric functions for two- and three-dimensional electron liquids from density functionals. **Physical Review B**, v. 73, n. 4, p. 045133, 2006.
- 71 SPRUCH, L. Pedagogic notes on Thomas-Fermi theory (and on some improvements): atoms, stars, and the stability of bulk matter. **Review of Modern Physics**, v. 63, n.1, p. 151 - 209, 1991.
- 72 KANE, C. L.; FISHER, M. P. A. Transport in a one-channel Luttinger liquid. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 8, p. 1220 - 1223, 1992.
- 73 HUHNE, T. et al. Full-potential spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker method implemented and applied to bcc Fe, fcc Co, and fcc Ni. **Physical Review B**, v. 58, n. 16, p. 10236 - 10247, 1998.
- 74 BROOKS, M. S. S. Calculated ground state properties of light actinide metals and their compounds. **Physica B**, v. 130B, p. 6 - 12, 1985.
- 75 ERIKSSON, O.; JOHANSSON, B.; BROOKS, M. S. S. Orbital polarization in narrow-band systems: application to volume collapses in light lanthanides. **Physical Review B**, v. 41, n. 10, 7311 - 7314, 1990.
- 76 NORMAN, M. R. Orbital polarization and the insulating gap in the transition-metal oxides. **Physical Review Letters**, v. 64, n. 10, p. 1162 - 1165, 1990.
- 77 ERIKSSON, O.; WILLS, J. First principles theory of magneto-crystalline anisotropy. In: DREYSSÉ, H. (ed.). **Electronic Structure and Physical Properties of Solids. The Use of the LMTO Method**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. p. 247 - 285. (Lecture Notes in Physics, 535).
- 78 ERIKSSON, O. First principle theory of magnetism for materials with reduced dimensionality. In: BABERSCHKE, K.; DONATH, M.; NOLTING, W. (ed.). **Band-Ferromagnetism**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. p. 243 - 266. (Lecture Notes in Physics, 580).
- 79 EBERT, H.; BATTOCLETTI, M.; GROSS, E. K. U. Current density functional theory of spontaneously magnetised solids. **Europhysics Letters**, v. 40, n. 5, p. 545 - 550, 1997.

- 80 FROTA-PESSOA, S. Magnetic behavior of 3d impurities in Cu, Ag, and Au: first-principles calculations of orbital moments. **Physical Review B**, v. 69, n. 10, p. 104401(1) - 104401(7), 2004.
- 81 KLAUTAU, A. B.; FROTA-PESSOA, S. Magnetic properties of Co nanowires on Cu(001) surfaces. **Physical Review B**, v. 70, n. 19, p. 193407(1) - 193407(4), 2004.
- 82 NORMAN, M. R. Crystal-field polarization and the insulating gap in FeO, CoO, NiO, and La₂CuO₄. **Physical Review B**, v. 44, n. 3, p. 1364 - 1367, 1991.
- 83 RACAH, G. Theory of complex spectra II. **Physical Review**, v. 62, n. 9, p. 438 - 462, 1942.
- 84 RACAH, G. Theory of complex spectra IV. **Physical Review**, v. 76, n. 9, p. 1352 - 1365, 1949.
- 85 GRIFFITH, J. S. **The theory of transition-metal ions**. Cambridge: Cambridge University Press, 1961. 455 p.
- 86 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293 - 1322, 1929.
- 87 NORMAN, M. R. Hund's second rule and the electronic structure of transition-metal oxides. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. S25, p. 431 - 440, 1991.
- 88 SHICK, A. B.; GUBANOV, V. A. Electronic structure and hyperfine interactions for light actinide impurities in bcc Fe: Spin-polarized relativistic calculations. **Physical Review B**, v. 49, n. 18, p. 12860 - 12863, 1994.
- 89 JANAK, J. F. Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon$ in density-functional theory. **Physical Review B**, v. 18, n. 12, p. 7165 - 7168, 1978.
- 90 PRESS, W. H. et al. **Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 963 p.
- 91 HILDEBRAND, F. B. **Introduction to Numerical Analysis**. New York: McGraw-Hill, 1987. 669 p.

Apêndice A

A expressão para a energia de troca em termos do fator de estrutura

Neste Apêndice mostramos, brevemente, como obter a expressão para a energia de troca em termos do fator de estrutura (Eq. 6.11).

Em um sistema de muitos elétrons, as energias de Hartree e de interação são dadas, respectivamente, por

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (\text{A.1})$$

$$E_{int} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (\text{A.2})$$

onde

$$v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{A.3})$$

é o potencial de Coulomb e

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \right\rangle = \frac{\langle \hat{n}(\vec{r}_1) \hat{n}(\vec{r}_2) \rangle}{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)} - \frac{\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{n(\vec{r}_1)} \quad (\text{A.4})$$

é a função correlação de pares, definida como a probabilidade de achar, simultaneamente, um elétron em \vec{r}_1 e outro em \vec{r}_2 .

Uma vez que,

$$E_{int} = E_H + E_{xc},$$

então, a partir das Eqs. (A.1) e (A.2), obtemos

$$\begin{aligned} E_{xc} &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) [g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1] v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 n(\vec{r}_1) n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde

$$n_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(\vec{r}_2) [g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1] \quad (\text{A.6})$$

é a densidade do buraco de troca-correlação.

Em um sistema homogêneo, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é uma função de $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow g(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = g(r)$$

e $n(\vec{r}) \rightarrow n = N/V$.

Dessa forma, a Eq. (A.5) pode ser reescrita como

$$E_{xc} = \frac{1}{2} n^2 \int d^3 r' \int d^3 r [g(r) - 1] v(r) \quad (\text{A.7})$$

e a densidade de energia de troca-correlação (por partícula) é dada por

$$\begin{aligned} \frac{E_{xc}}{N} &= \frac{1}{2} n \int d^3 r [g(r) - 1] v(r) \\ &= \frac{1}{2} n \int d^3 r \sum_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} v(r) [g(r) - 1] \\ &= \frac{1}{2} n \int d^3 r \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} v_q [g(r) - 1] \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q V_q n \int d^3 r e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} [g(r) - 1] \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q V_q [S(\vec{q}) - 1] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

onde

$$S(\vec{q}) = 1 + n \int d^3r e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} [g(r) - 1] \quad (\text{A.9})$$

é o fator de estrutura estático.

O Hamiltoniano que descreve um sistema com constante de acoplamento λ (onde $0 \leq \lambda \leq 1$) é

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{T} + \lambda\hat{U} + \hat{V}_\lambda = \hat{T} + \lambda\hat{U} + \int d^3r V_\lambda \hat{n}(\vec{r}). \quad (\text{A.10})$$

Logo, a partir do Teorema de Hellman-Feynman,

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (\text{A.11})$$

encontramos

$$\begin{aligned} E(1) - E(0) &= \int_0^1 \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} d\lambda = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | \hat{U} | \Psi(\lambda) \rangle + \int_0^1 \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \\ &= \int_0^1 d\lambda E_{int}^\lambda + \int_0^1 \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Uma vez que $\lambda = 0$ corresponde ao gás de elétrons não-interagentes e $\lambda = 1$ corresponde ao sistema de muitos elétrons, temos

$$E(1) = T_s + E_H + V + E_{xc} = T_s + E_H + E_{xc} + V_{\lambda=1}$$

e

$$E(0) = T_s + V_s = T_s + V_{\lambda=0}$$

onde T_s e V_s são as energias cinética e eletrostática do sistema não-interagente.

Assim, a partir da Eq. (A.12), utilizando

$$E_{int} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) n(\vec{r}') g_\lambda(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.13})$$

e

$$\int_0^1 \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle = \int d^3r n(\vec{r}) \int_0^1 \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda = \int d^3r n(\vec{r}) [V_{\lambda=1} - V_{\lambda=0}] \quad (\text{A.14})$$

obtemos

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) n(\vec{r}') [g_\lambda(\vec{r} - \vec{r}') - 1] v(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{A.15})$$

A Eq. (A.15) leva a

$$E_x = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) n(\vec{r}') [g_0(\vec{r} - \vec{r}') - 1] v(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.16})$$

e

$$\begin{aligned} E_c &= E_{xc} - E_x \\ &= \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) n(\vec{r}') [g_\lambda(\vec{r} - \vec{r}') - g_0(\vec{r} - \vec{r}')] v(\vec{r} - \vec{r}'). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Apêndice B

Fluxogramas das rotinas de integração do cálculo numérico da energia de troca

A energia de troca (por partícula), dada pela Eq. (6.28), pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \epsilon_x = -\frac{\sqrt{B}}{4\pi\lambda_T} \left\{ \int_0^\infty d\bar{q}_\perp (-2) \sum_\sigma \sum_N |F_{NN}(\bar{q}_\perp)|^2 \Psi(0, \bar{q}_\perp) + \right. \\ \int_0^\infty d\bar{q}_\perp \sum_\sigma \sum_N |F_{NN}(\bar{q}_\perp)|^2 \left[\Psi(2\bar{k}_N^\sigma, \bar{q}_\perp) + \Psi(-2\bar{k}_N^\sigma, \bar{q}_\perp) \right] + \\ \int_0^\infty d\bar{q}_\perp \sum_\sigma \sum_{M \neq N} \sum_N |F_{MN}(\bar{q}_\perp)|^2 \left[\Psi(\bar{k}_N^\sigma + \bar{k}_M^\sigma, \bar{q}_\perp) - \Psi(-\bar{k}_N^\sigma + \bar{k}_M^\sigma, \bar{q}_\perp) - \right. \\ \left. \left. \Psi(\bar{k}_N^\sigma - \bar{k}_M^\sigma, \bar{q}_\perp) + \Psi(-\bar{k}_N^\sigma - \bar{k}_M^\sigma, \bar{q}_\perp) \right] \right\} \quad (\text{B.1}) \end{aligned}$$

onde as funções $\Psi(x, a)$ e $|F_{NM}(\bar{q}_\perp)|^2$ são dadas, respectivamente, pelas Eqs. (6.29) e (6.30).

As três integrais da Eq. (B.1) são calculadas numericamente utilizando o Método da Quadratura de Gauss-Legendre (90, 91). Entretanto, a rotina de cálculo da primeira integral é ligeiramente diferente das demais. Nas Figs. B.1 e B.2 apresentamos, respectivamente, os fluxogramas que descrevem as rotinas de integração da primeira integral (Fig. B.1) e das outras duas integrais (Fig. B.2). Em ambas as figuras, n é o número de pontos da Quadratura de Gauss-Legendre (ou o grau do polinômio de Legendre), e $a1$ e $a2$ são, respectivamente, os limites inferior e superior da integração.

O programa utilizado no cálculo numérico da energia de troca descrito no Cap. 6 foi escrito em linguagem Fortran e estará disponível na rede após alguns testes.

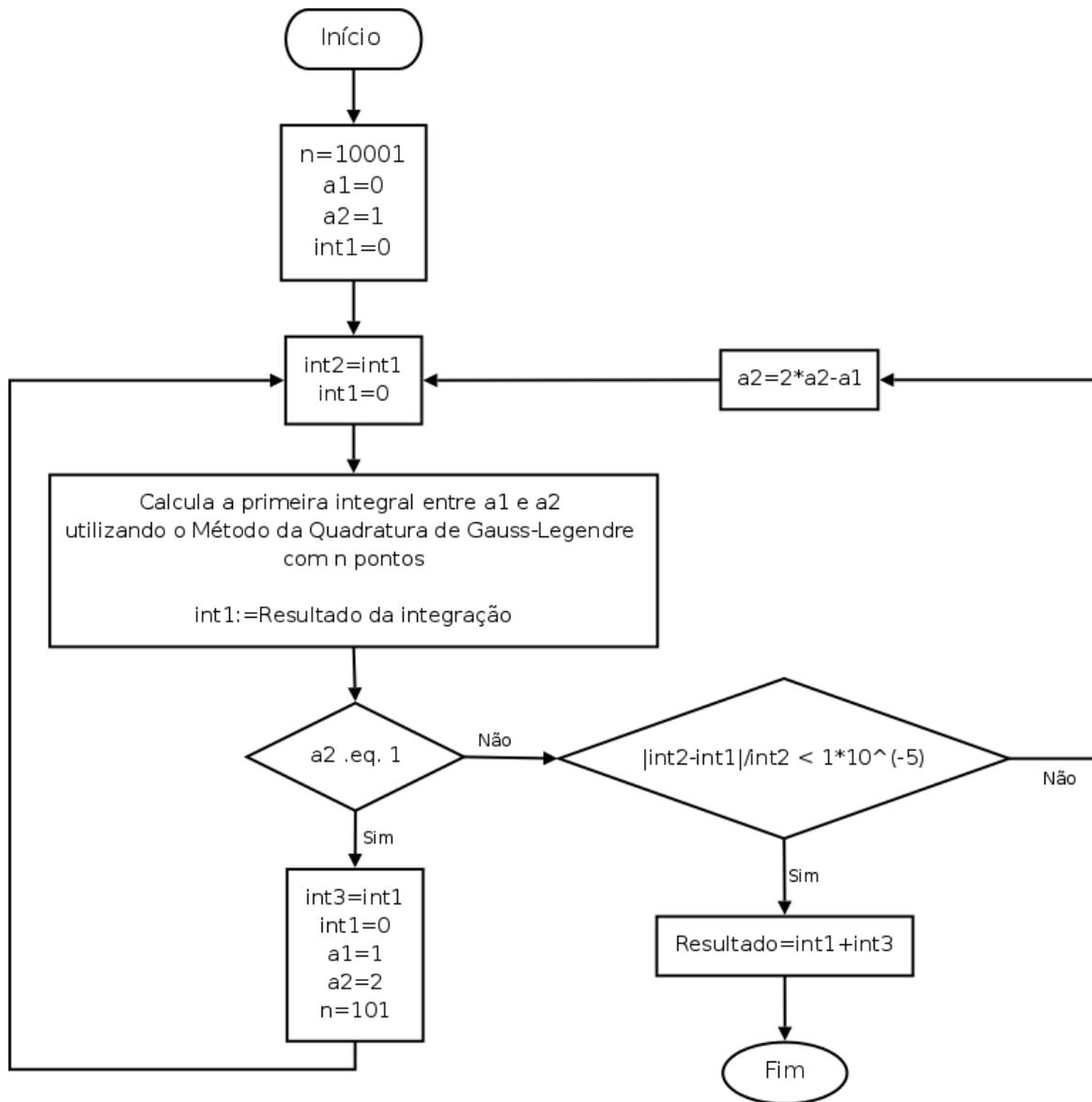


Figura B.1. Fluxograma que descreve a rotina de integração da primeira integral da Eq. (B.1). Aqui, n é o número de pontos da Quadratura de Gauss-Legendre, a_1 e a_2 são, respectivamente, os limites inferior e superior da integração, int_1 é o resultado da integração no *loop* atual e int_2 é o resultado anterior. Note que o intervalo $[0, 1]$ é calculado separadamente, com 10001 pontos, e seu resultado (int_3) não é considerado no teste de convergência.

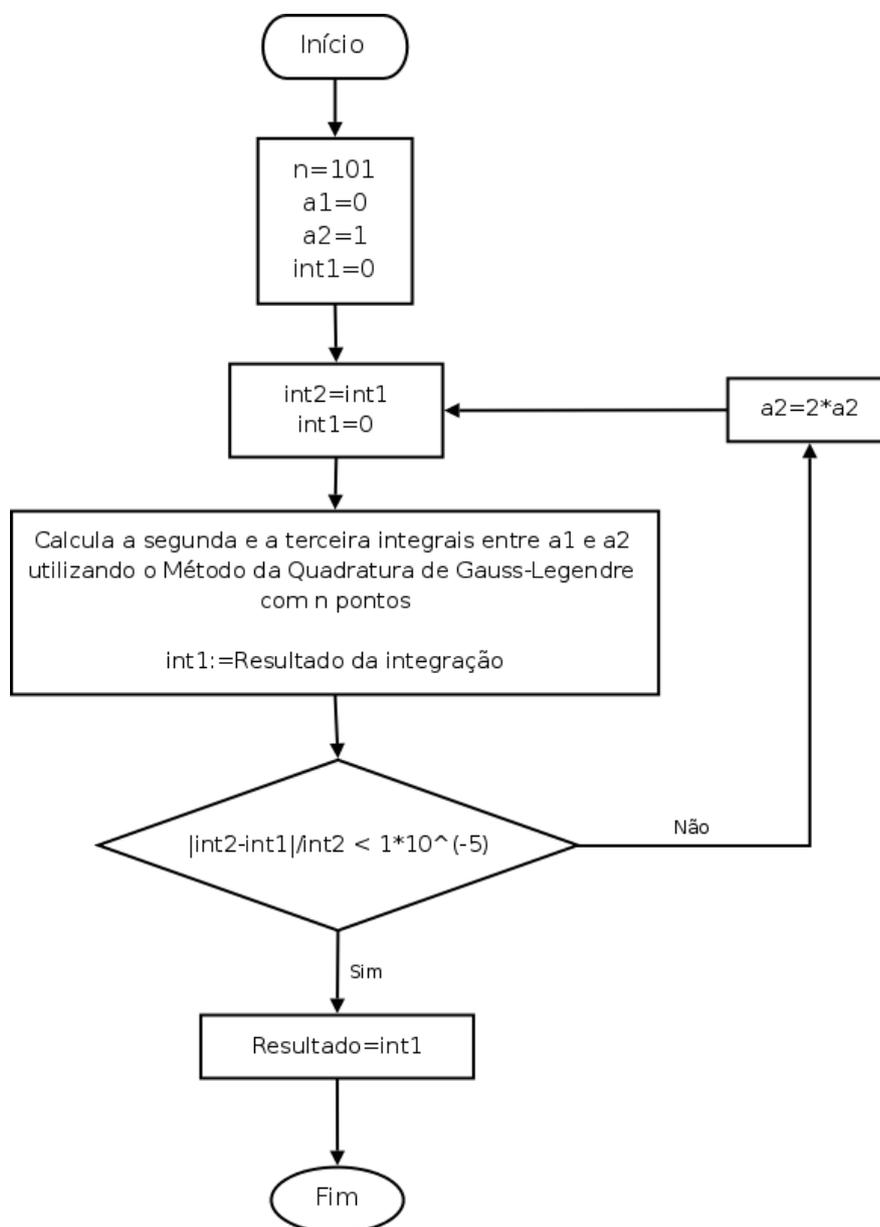


Figura B.2. Fluxograma que descreve a rotina de integração da segunda e terceira integrais da Eq. (B.1). Aqui, n é o número de pontos da Quadratura de Gauss-Legendre, a_1 e a_2 são, respectivamente, os limites inferior e superior da integração, int_1 é o resultado da integração no *loop* atual e int_2 é o resultado anterior.

Apêndice C

O Teorema de Janak e a CDFT

Segundo o Teorema de Janak (89), os autovalores ϵ_i de um orbital podem ser obtidos, dentro do formalismo da DFT, diferenciando a energia total em relação ao número de ocupação orbital γ_i

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial \gamma_i}. \quad (\text{C.1})$$

Neste Apêndice mostraremos que esse teorema também é válido na CDFT.

Como visto no Cap. 3, a energia total da CDFT é um funcional das densidades de partícula $n(\vec{r})$ e de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$ (7, 8)

$$E[n, \vec{j}_p] = T_s[n, \vec{j}_p] + U[n] + E_{xc}[n, \vec{j}_p] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r n(\vec{r})A^2(\vec{r}) + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (\text{C.2})$$

onde $T_s = \sum_i t_i$ é energia cinética não-interagente (t_i é a energia cinética de cada partícula), U é a energia eletrostática e E_{xc} é a energia de troca-correlação.

Minimizando a energia total em relação a n e a \vec{j}_p , encontramos a equação de partícula única (veja Sec. 3.2.2)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{2mc} \left[\left(\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right) \cdot \nabla + \nabla \cdot \left(\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r}) \right) \right] + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{C.3})$$

que leva a (multiplicando por $\psi_i^*(\vec{r})$ e integrando sobre todo espaço)

$$t_i = \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i - \int \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) - \frac{i\hbar e}{2mc} \left[(\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r})) \cdot \nabla + \nabla \cdot (\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r})) \right] \right\} \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (\text{C.4})$$

onde $v_H = \delta U[n]/\delta n(\vec{r})$, e as expressões para v_{xc} e \vec{A}_{xc} são dadas pela Eq. (3.26).

Introduzindo os números de ocupação γ_i para cada estado, e definindo as densidades de partícula e de corrente paramagnética como

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \gamma_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{C.5})$$

$$\text{e} \quad \vec{j}_p(\vec{r}) = \left(-\frac{i\hbar}{2m} \right) \sum_{i=1}^N \gamma_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \nabla \psi_i(\vec{r}) - (\nabla \psi_i^*(\vec{r})) \psi_i(\vec{r}) \right], \quad (\text{C.6})$$

o funcional de energia total torna-se

$$\tilde{E} = \tilde{T} + E_{xc}[n, \vec{j}_p] + U[n] + \frac{e}{c} \int d^3r \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) + \int d^3r n(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) \right] \quad (\text{C.7})$$

onde

$$\tilde{T} = \sum_i \gamma_i t_i = \sum_i \gamma_i \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\vec{r}). \quad (\text{C.8})$$

Agora, diferenciando \tilde{E} em relação a γ_i , obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \gamma_i} &= \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left[\sum_i \gamma_i t_i \right] + \int \left(\frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta n(\vec{r})} \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \gamma_i} + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{j}_p]}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \frac{\partial \vec{j}_p(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \right) d^3r + \\ &\int \frac{\delta U}{\delta n(\vec{r})} \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \gamma_i} d^3r + \frac{e}{c} \int \frac{\partial \vec{j}_p(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \frac{\delta}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} \left[\int \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) d^3r \right] d^3r + \\ &\int \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[\int n(\vec{r}) \left(v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) \right) d^3r \right] d^3r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= t_i + \sum_j \gamma_j \frac{\partial t_j}{\partial \gamma_i} + \int \left[v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})|^2 d^3r + \\
&\quad \sum_j \gamma_j \int \left[v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) \right] \frac{\partial |\psi_j(\vec{r})|^2}{\partial \gamma_i} d^3r + \\
&\quad \frac{e}{c} \left(-\frac{i\hbar}{2m} \right) \left\{ \int \left[\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right] \cdot \left[\psi_i^*(\vec{r}) \nabla \psi_i(\vec{r}) - (\nabla \psi_i^*(\vec{r})) \psi_i(\vec{r}) \right] d^3r + \right. \\
&\quad \left. \sum_j \gamma_j \int \left[\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right] \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left[\psi_j^*(\vec{r}) \nabla \psi_j(\vec{r}) - (\nabla \psi_j^*(\vec{r})) \psi_j(\vec{r}) \right] d^3r \right\}. \quad (C.9)
\end{aligned}$$

Como as funções $\psi(\vec{r})$ desaparecem no infinito, temos

$$\int \nabla \cdot \left[\psi_i^*(\vec{r}) \left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) \right] d^3r = 0 \quad (C.10)$$

que leva a

$$\int (\nabla \psi^*(\vec{r})) \cdot \left[\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) d^3r = - \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla \cdot \left[\left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) \right] d^3r. \quad (C.11)$$

Assim,

$$\begin{aligned}
&\int \left[\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right] \cdot \left[\psi_i^*(\vec{r}) \nabla \psi_i(\vec{r}) - (\nabla \psi_i^*(\vec{r})) \psi_i(\vec{r}) \right] d^3r \\
&= \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[\left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \cdot \nabla + \nabla \cdot \left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \right] \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (C.12)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
&\sum_j \gamma_j \int \left[\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left[\psi_j^*(\vec{r}) \nabla \psi_j(\vec{r}) - (\nabla \psi_j^*(\vec{r})) \psi_j(\vec{r}) \right] d^3r \\
&= \sum_j \gamma_j \left\{ \int \frac{\partial \psi_j^*(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \left[\left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \cdot \nabla + \nabla \cdot \left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \right] \psi_j(\vec{r}) d^3r + \right. \\
&\quad \left. \int \psi_j^*(\vec{r}) \left[\left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \cdot \nabla + \nabla \cdot \left(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r}) \right) \right] \frac{\partial \psi_j(\vec{r})}{\partial \gamma_i} d^3r \right\}. \quad (C.13)
\end{aligned}$$

Além disso, a partir da Eq. (C.8), temos

$$\sum_j \gamma_j \frac{\partial t_j}{\partial \gamma_i} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \gamma_j \int \left[\frac{\partial \psi_j^*(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \nabla^2 \psi_j(\vec{r}) + \psi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \frac{\partial \psi_j(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \right] d^3r. \quad (\text{C.14})$$

Agora, utilizando as relações (C.11) e (C.14) na Eq. (C.9) encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \gamma_i} &= \int \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) - \right. \\ &\quad \left. \frac{i\hbar e}{2mc} \left[(\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r})) \cdot \nabla + \nabla \cdot (\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}_{xc}(\vec{r})) \right] \right\} \psi_i(\vec{r}) d^3r + \\ &\quad \sum_j \gamma_j \int \frac{\partial \psi_j^*(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) - \right. \\ &\quad \left. \frac{i\hbar e}{2mc} \left[(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r})) \cdot \nabla + \nabla \cdot (\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r})) \right] \right\} \psi_j(\vec{r}) d^3r + \\ &\quad \sum_j \gamma_j \int \psi_j^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\vec{r}) - \right. \\ &\quad \left. \frac{i\hbar e}{2mc} \left[(\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r})) \cdot \nabla + \nabla \cdot (\vec{A}_{xc}(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r})) \right] \right\} \frac{\partial \psi_j}{\partial \gamma_i} d^3r \\ &= \int \psi_i^*(\vec{r}) \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) d^3r + \sum_j \gamma_j \int \left(\frac{\partial \psi_j^*(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) + \psi_j^*(\vec{r}) \epsilon_j \frac{\partial \psi_j(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \right) d^3r \\ &= \epsilon_i + \sum_j \gamma_j \epsilon_j \int \left(\frac{\partial \psi_j^*(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \psi_j(\vec{r}) + \psi_j^*(\vec{r}) \frac{\partial \psi_j(\vec{r})}{\partial \gamma_i} \right) d^3r \\ &= \epsilon_i + \sum_j \gamma_j \epsilon_j \underbrace{\frac{\partial}{\partial \gamma_i} \int \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3r}_0 = \epsilon_i \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

onde usamos a Eq. (C.4) e

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij}. \quad (\text{C.16})$$

Assim, mostramos que o Teorema de Janak (89), embora inicialmente demonstrado dentro do formalismo da DFT, é também válido na CDFT.

Apêndice D

Corrente paramagnética e potencial vetor de troca-correlação em sistemas com simetria esférica

Nesse Apêndice mostraremos que, em sistemas com simetria esférica, a densidade de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$ e o potencial vetor de troca-correlação $\vec{A}_{xc}(\vec{r})$ possuem apenas componente azimutal.

Nosso ponto de partida será a densidade de corrente paramagnética $\vec{j}_p(\vec{r})$, dada por (7, 8)

$$\vec{j}_p(\vec{r}) = -\frac{i\hbar}{2m_e} \sum_k [\psi_k^*(\vec{r})\nabla\psi_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r})\nabla\psi_k^*(\vec{r})] \quad (\text{D.1})$$

onde m_e é a massa do elétron e ψ_k é a função de onda de um elétron.

Em um sistema esfericamente simétrico, $\psi_k(\vec{r})$ pode ser separada em uma função radial e uma função angular,

$$\psi_k(\vec{r}) = R_l^n(r)Y_m^l(\theta, \varphi), \quad (\text{D.2})$$

(onde n , l e m são, respectivamente, os números quânticos principal, angular e magnético) e a Eq. (D.1) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \vec{j}_p(\vec{r}) = & -\frac{i\hbar}{2m_e} \sum_{nlm} \left\{ \hat{r} \left[|Y_m^l(\theta, \varphi)|^2 \left(R_l^{n*}(r) \frac{\partial R_l^n(r)}{\partial r} - R_l^n(r) \frac{\partial R_l^{n*}(r)}{\partial r} \right) \right] + \right. \\ & \hat{\theta} \left[\frac{1}{r} |R_l^n(r)|^2 \left(Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \theta} - Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^{m*}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) \right] + \\ & \left. \hat{\varphi} \left[\frac{1}{r \sin \theta} |R_l^n(r)|^2 \left(Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} - Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^{m*}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \right) \right] \right\}. \quad (\text{D.3}) \end{aligned}$$

Como as funções radiais são puramente reais, temos

$$R_l^{n*}(r) = R_l^n(r) \Rightarrow R_l^{n*}(r) \frac{\partial R_l^n(r)}{\partial r} - R_l^n(r) \frac{\partial R_l^{n*}(r)}{\partial r} = 0. \quad (\text{D.4})$$

Substituindo a Eq. (D.4) na Eq. (D.3), e utilizando a identidade

$$A^* \frac{\partial A}{\partial x} - A \frac{\partial A^*}{\partial x} = 2i \Im \left(A^* \frac{\partial A}{\partial x} \right) \quad (\text{D.5})$$

obtemos

$$\vec{j}_p(\vec{r}) = \frac{\hbar}{m_e} \sum_{nlm} \left\{ \hat{\theta} \left[\frac{(R_l^n(r))^2}{r} \Im \left(Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) \right] + \hat{\varphi} \left[\frac{(R_l^n(r))^2}{r \sin \theta} \Im \left(Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \right) \right] \right\}. \quad (\text{D.6})$$

Os harmônicos esféricos, $Y_l^m(\theta, \varphi)$, por sua vez, podem ser escritos em termos das funções associadas de Legendre, $P_l^m(\cos \theta)$, como

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} = \eta_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{D.7})$$

Logo,

$$\frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = im \eta_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} = im Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{D.8})$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \theta} &= \eta_{lm} e^{im\varphi} \frac{\partial P_l^m(\cos \theta)}{\partial \theta} \\ &= -\eta_{lm} e^{im\varphi} \sin \theta \left[-\frac{m \cos \theta}{(1 - \cos^2 \theta)} P_l^m(\cos \theta) + \frac{1}{(1 - \cos^2 \theta)^{1/2}} P_l^{m+1}(\cos \theta) \right] \\ &= m \frac{\cos \theta}{\sin \theta} Y_l^m(\theta, \varphi) - \frac{\eta_{lm}}{\eta_{l,m+1}} Y_l^{m+1}(\theta, \varphi) e^{-i\varphi}. \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Na obtenção da Eq. (D.9) foi utilizada a relação

$$\begin{aligned}
P_l^m(x) &= (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \\
\Rightarrow \frac{dP_l^m(x)}{dx} &= -\frac{mx}{(1-x^2)} P_l^m(x) + \frac{1}{(1-x^2)^{1/2}} P_l^{m+1}(x),
\end{aligned} \tag{D.10}$$

onde $P_l(x)$ é um polinômio de Legendre e $x = \cos \theta$.

A partir da Eq. (D.9) verificamos que

$$\Im \left(Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) = \Im \left[|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \left(m \frac{\cos \theta}{\sin \theta} - \frac{P_l^{m+1}(\cos \theta)}{P_l^m(\cos \theta)} \right) \right] = 0. \tag{D.11}$$

Assim, substituindo as Eqs. (D.8) e (D.11) na Eq. (D.6), encontramos

$$\vec{j}_p(\vec{r}) = \frac{\hbar}{m_e} \sum_{nlm} \frac{m}{r \sin \theta} (R_l^n(r))^2 |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \hat{\varphi}. \tag{D.12}$$

Note que em sistemas esfericamente simétricos a densidade de corrente paramagnética (Eq. (D.12)) é proporcional ao número quântico m e possui apenas componente na direção azimutal, $\hat{\varphi}$.

Agora, escrevendo o potencial vetor de troca-correlação (Eq. (8.42)) em coordenadas esféricas

$$\vec{A}_{xc}(\vec{r}) = \frac{c}{e} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \vec{j}_p(\vec{r})} = \frac{c}{e} \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta j_p^r(\vec{r})} \hat{r} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta j_p^\theta(\vec{r})} \hat{\theta} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta j_p^\varphi(\vec{r})} \hat{\varphi} \right] \tag{D.13}$$

obtemos

$$\vec{A}_{xc}(\vec{r}) = A_{xc}^\varphi \hat{\varphi} = \frac{c}{e} \frac{\delta E_{xc}}{\delta j_p^\varphi(\vec{r})} \hat{\varphi} \tag{D.14}$$

pois

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta j_p^r(\vec{r})} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta j_p^\theta(\vec{r})} = 0. \tag{D.15}$$

Ainda para sistemas com simetria esférica, a densidade $n(\vec{r})$

$$\begin{aligned}
n(\vec{r}) &= \sum_{i=1} |\psi_i(\vec{r})| = \sum_{nlm} R_l^{n*}(r) R_l^n(r) Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \\
&= \sum_{nlm} (R_l^n(r))^2 \eta_{lm}^2 [P_l^m(\cos \theta)]^2 = n(r, \theta)
\end{aligned} \tag{D.16}$$

é uma função apenas de r e θ . Logo, a partir das Eqs. (D.14) e (D.16), verificamos que

$$[\nabla n(\vec{r})] \cdot \vec{A}_{xc}(\vec{r}) = 0 \tag{D.17}$$

para sistemas com simetria esférica.

Apêndice E

Relação entre o momento angular e a corrente paramagnética

Nesse apêndice obteremos uma expressão para $\langle \hat{L}_z \rangle$ em termos da corrente paramagnética \vec{j}_p .

O valor esperado do momento angular L_z é dado por

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \langle \Psi | \hat{L}_z | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \psi_k | \hat{l}_z | \psi_k \rangle = -i \sum_{k=1}^N \int d^3r \psi_k^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k(\vec{r}) \quad (\text{E.1})$$

onde $\psi_k(\vec{r})$ é a função de onda de um elétron.

Escrevendo $\psi_k(\vec{r}) = R_l^n(r) Y_m^l(\theta, \varphi)$ e usando a Eq. (D.8), obtemos

$$\psi_k^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k(\vec{r}) = im |R_l^n(r)|^2 |Y_m^l(\theta, \varphi)|^2 \quad (\text{E.2})$$

que leva a

$$\psi_k^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k(\vec{r}) = i\mathfrak{S} \left\{ \psi_k^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k(\vec{r}) \right\}. \quad (\text{E.3})$$

Substituindo a Eq. (E.3) na Eq. (E.1), utilizando a Eq. (D.5) e

$$\hat{\varphi} \cdot r \sin \theta \nabla = \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{E.4})$$

encontramos

$$\begin{aligned}
\langle \widehat{L}_z \rangle &= \sum_{k=1}^N \int d^3r \Im \left\{ \psi_k^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k(\vec{r}) \right\} \\
&= \frac{1}{2i} \sum_{k=1}^N \int d^3r \left[\psi_k(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k^*(\vec{r}) \right] \\
&= -\frac{i}{2} \sum_{k=1}^N \int d^3r r \operatorname{sen} \theta [\psi_k^*(\vec{r}) \nabla \psi_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r}) \nabla \psi_k^*(\vec{r})] \cdot \widehat{\varphi} \\
&= \frac{m_e}{\hbar} \int d^3r r \operatorname{sen} \theta \left(-\frac{i\hbar}{2m_e} \right) \sum_{k=1}^N [\psi_k(\vec{r}) \nabla \psi_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r}) \nabla \psi_k^*(\vec{r})] \cdot \widehat{\varphi}.
\end{aligned}$$

Finalmente, utilizando a Eq. (D.1) obtemos uma expressão para $\langle \widehat{L}_z \rangle$ em termos de \vec{j}_p

$$\langle \widehat{L}_z \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \int d^3r r \operatorname{sen} \theta \vec{j}_p(\vec{r}) \cdot \widehat{\varphi}, \quad (\text{E.5})$$

que pode também ser escrita como

$$\langle \widehat{L}_z \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \int d^3r (\widehat{z} \times \vec{r}) \cdot \vec{j}_p(\vec{r}). \quad (\text{E.6})$$