UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T0549

POLARIZAÇÃO DE SPIN EM SISTEMAS ATÔMICOS DENTRO DE UM FORMALISMO RELATIVÍSTICO

ALEX ANTONELLI

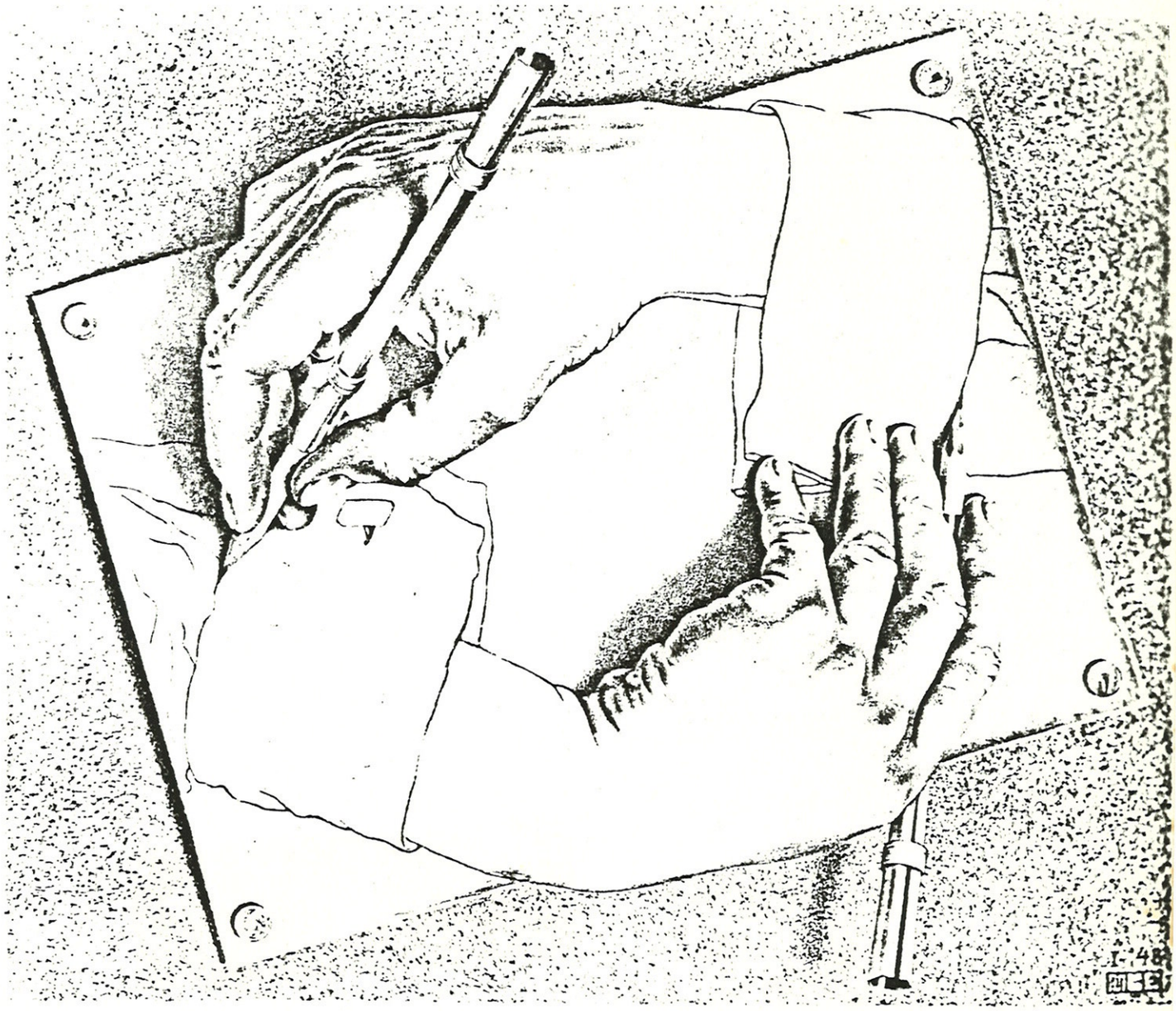
INSTITUTO DE FÍSICA-USP
BIBLIOTECA CENTRAL
DOAÇÃO 5

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
549
INSTITUTO DE FÍSICA

SÃO PAULO

1981



Drawing Hands - M. Escher

Groucho: Há um tesouro na casa ao lado.

Zeppo: Mas não há nenhuma casa ao lado.

Groucho: Então vamos construir uma.

Irmãos Marx.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradecemos às seguintes pessoas e instituições:

Ao Prof.Dr. Augusto Agostinho Neto pelas idéias básicas aqui apresentadas, e pela orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof.Dr. José Roberto Leite por ter chamado nossa atenção para as referências experimentais.

À Sra. Dayse Duarte Calió pelo excelente trabalho de datilografia.

Ao Carlinhos pelos desenhos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas várias bolsas de estudo concedidas durante a nossa formação.

À FUVEST pelos trabalhos de impressão.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

I. *INTRODUÇÃO*

I-1. Fatos Experimentais 1

I-2. Considerações Gerais sobre o Hamiltoniano Relativístico para um Sistema de Muitas Partículas Interagentes 3

II. *UM HAMILTONIANO EFETIVO DE INTERAÇÃO PARA UM SISTEMA DE MUITOS ELÉTRONS*

II-1. Interação entre dois Elétrons 7

II-2. Hamiltoniano Efetivo de Interação para um Sistema de Muitos Elétrons 15

III. *SISTEMAS ATÔMICOS*

III-1. O Formalismo Dirac-Fock 19

III-2. A Polarização de Spin 25

IV. *POTENCIAL EFETIVO*

IV-1. Termo Magnético Direto 34

IV-2. Termo de Retardamento Direto 39

IV-3. Termo de "Exchange" Referente à Interação Coulombiana Instantânea 41

IV-4. Termo de "Exchange" Referente à Interação Magnética 48

IV-5. Termo de "Exchange" Relativo ao Retardamento .. 57

V. *RESULTADOS E CONCLUSÕES*

V-1. Resultados 60

V-2. Conclusões 76

REFERÊNCIAS 77

RESUMO

O trabalho apresenta um modelo para a descrição auto-consistente da polarização de spin em sistemas atômicos, onde o elétron é tratado como uma partícula de Dirac. O Hamiltoniano de interação de muitas partículas utilizado é obtido via teoria de perturbação covariante até primeira ordem em α, constante de estrutura fina, e até termos da ordem $(v/c)^2$, onde v representa a velocidade das partículas. Tal Hamiltoniano é uma boa descrição para sistemas de elétrons interagentes até uma densidade de aproximadamente 10^{26} elétrons/cm^3. No trabalho procura-se descrever os estados de uma partícula como "orbitais atômicos" e para tanto aproximações adicionais fazem-se necessárias. Além disso, a aproximação local por um gás de elétrons livres no tratamento dos termos de "exchange" é utilizada.

Como aplicação do modelo é feito o cálculo da estrutura de multipletos para alguns sistemas atômicos. Obtém-se, também, um pequeno desdobramento em átomos com camadas fechadas (gases nobres) devido às interações magnética e de retardamento.

ABSTRACT

A relativistic, spin polarized, self-consistent, atomic system model is presented, the electrons being described as Dirac particles. The many-body interaction Hamiltonian used is correct until the orders α and $(v/c)^2$, with α standing for the fine structure constant, v and c for the velocities of particles and light respectively. Such Hamiltonian may be used for the description of interacting electrons for densities lower than 10^{26} electrons/cm^3. The requirement for particles states as "atomic orbitals" implies some additional approximation. For exchange terms the local free electron gas approximation is used.

As an application the multiplet structure for some atomic systems is presented. The model describes a break of degeneracy for closed shell atoms due to the magnetic and retarded interactions.

- I -

INTRODUÇÃO

I-1. FATOS EXPERIMENTAIS

Nos últimos anos as experiências de fotoemissão utilizando raios-X[1] tornaram-se um poderoso instrumento no estudo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Essa técnica tem permitido a análise de níveis bem internos em átomos.

A Figura 1 mostra o resultado para o nível 2p do íon de manganes no composto MnF_2[2].

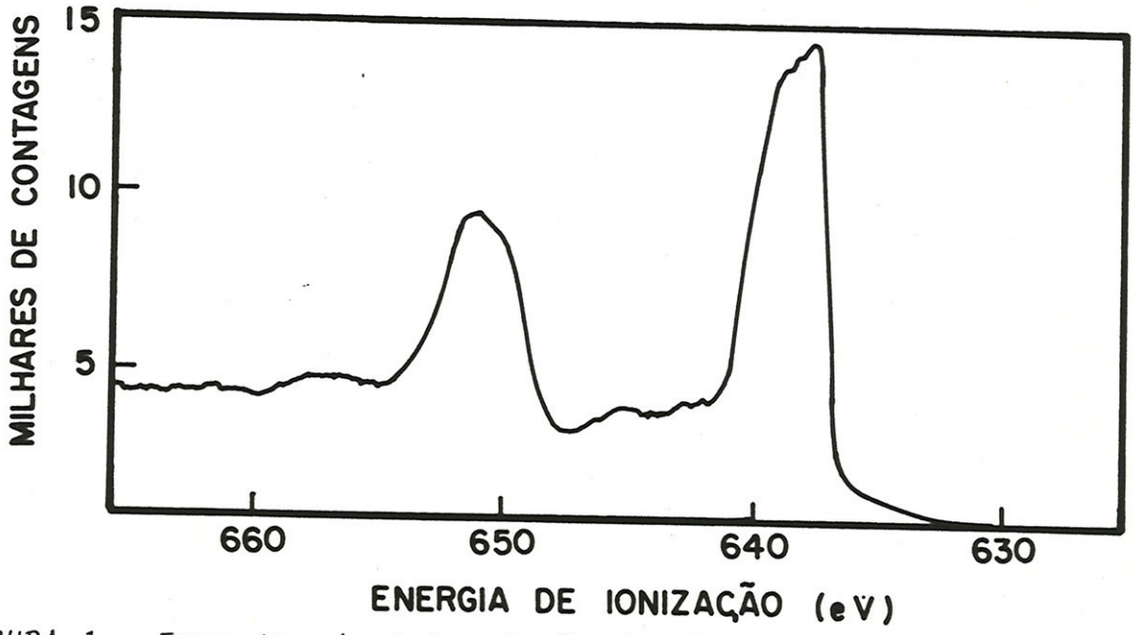


FIGURA 1. *Espectro de fotoemissão do nível 2p do íon de manganes na matriz MnF_2. A energia de ionização é medida a partir do topo da banda de valência do composto.*

O pico mais pronunciado refere-se ao nível $2p_{3/2}$, o outro ao $2p_{1/2}$. A separação entre esses picos é, em primeira aproximação, causada pela interação spin-órbita. Entretanto esses picos possuem uma certa largura própria, ou seja, a degenerescência no momento angular total está quebrada. Em 1970 Fadley e Shirley[3] notaram que, essa quebra de degenerescência é devida, também, a e-

feitos de muitos corpos e não somente ao campo cristalino. Posteriormente Gupta e Sen[4] calcularam, utilizando teoria de perturbação, os efeitos do campo cristalino nos níveis do caroço do íon do manganês no cristal de MnF_2, concluindo que, a sua importância é pequena na quebra de degenerescência. Em outros experimentos Kowalczyk *et alii*[2] e Frost *et alii*[5] observaram claramente que, existe um efeito de polarização de spin produzido pelos elétrons desemparelhados no nível 3d sobre os elétrons no nível 2p.

Como dissemos a separação entre os picos na figura 1 é devida a interação spin-órbita, portanto torna-se necessária a utilização da mecânica quântica relativística na descrição desse fenômeno. Entretanto sabemos que o spin não é uma constante do movimento, quando o elétron é descrito como uma partícula de Dirac. Esse fato é facilmente visto por:

$$\left[H_D , \Sigma_i \right] \neq 0 \qquad \text{(I-1)}$$

onde H_D é o Hamiltoniano de Dirac, que é dado por:

$$H_D = c\,\vec{\alpha}.\vec{p} + \beta\, mc^2 + V \qquad \text{(I-2)}$$

sendo que $\vec{\alpha}$ e β são as matrizes de Dirac e V é um potencial que pode eventualmente depender das coordenadas de spin. O operador Σ_i é dado por:

$$\Sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} \qquad \text{(I-3)}$$

onde σ_i são as matrizes de Pauli. O resultado em (I-1) verifica-se independentemente da forma do potencial, devido à definição das matrizes de Dirac.

Portanto falar em polarização de spin num contexto relativístico requer implicitamente alguma aproximação, pois pelo vimos não podemos levar em conta efeitos relativísticos e conhe-

cer o spin simultaneamente.

Recentemente têm surgido procedimentos com o intuito de tratar esses dois efeitos conjuntamente. Podemos citar como exemplo o trabalho de Koelling e Harmon[6], o qual enfoca o problema da seguinte forma: inicialmente é feito um cálculo atômico não relativístico incluindo polarização de spin, em seguida os estados obtidos são perturbados pela interação spin-órbita.

Antes de iniciarmos a exposição de nosso modelo, que objetiva o tratamento conjunto dos dois efeitos em questão, devemos ressaltar que, o efeito de polarização de spin é consequência da interação de muitos elétrons. Portanto neste ponto devemos fazer uma análise dos problemas que surgem quando estamos interessados em descrever as interações entre partículas, através de um Hamiltoniano efetivo por exemplo, e requeremos a invariança relativística.

I-2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O HAMILTONIANO RELATIVÍSTICO PARA UM SISTEMA DE MUITAS PARTÍCULAS INTERAGENTES

Um sistema de partículas interagentes é normalmente considerado como um conjunto de partículas mais um campo que media as interações entre elas. Como é sabido a velocidade de propagação das interações é finita, devido a isso esse sistema não pode ser descrito por uma função Lagrangeana ou Hamiltoniana, que dependa somente das velocidades ou momentos e das coordenadas das partículas, considerados todos em um mesmo instante, e que satisfaça as condições de invariança sob as transformações de Lorentz[7].

Para que essas funções satisfaçam essas condições é necessário que incluamos "graus de liberdade" intrínsecos do próprio campo, ou seja, o campo deixa de ser um mero intermediário entre as interações.

Se considerarmos apenas partículas que interagem via interação eletromagnética, a expansão da Lagrangeana em potências de v/c , onde v representa a velocidade das partículas e c a velocidade da luz, mostra que, os termos até a ordem v^2/c^2 independem dos "graus de liberdade" do campo. Esse fato justifica-se porque os campos de radiação eletromagnética surgem somente na ordem de v^3/c^3. Além disso, se a velocidades das partículas for pequena a expansão até essa ordem é um bom aproximante para a Lagrangeana.

A expansão da Lagrangeana de interação até a ordem de v^2/c^2 foi primeiramente obtida em 1920 por Darwin[8], sendo dada por:

$$L_{INT} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left\{ -1 + \frac{1}{2c^2} \left[\vec{v}_i . \vec{v}_j + (\vec{v}_i . \vec{n}_{ij})(\vec{v}_j . \vec{n}_{ij}) \right] \right\} \qquad (I-4)$$

onde q_i são as cargas das partículas, $\vec{v}_i$ suas velocidades, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ a distância entre elas e $\vec{n}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. A parte dependente da velocidade em (I-4) fornece a correção à interação Coulombiana instantânea.

Em primeira aproximação o momento canonicamente conjugado é dado por $p_i = m_i v_i$, então a Hamiltoniana de interação será:

$$H_{INT} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left\{ 1 - \frac{1}{2m_i m_j c^2} \left[\vec{p}_i . \vec{p}_j + (\vec{p}_i . \vec{n}_{ij})(\vec{p}_j . \vec{n}_{ij}) \right] \right\} \qquad (I-5)$$

Como em (I-1) a velocidade do elétron terá componentes dadas por:

$$v_k = \frac{dx_k}{dt} = \left[H_D , x_k \right] = c\, \alpha_k \qquad (I-6)$$

sendo que em (I-6) o sub-índice refere-se às componentes da velocidade.

Através da relação (I-6) Breit[9] obteve o operador Hamiltoniano de interação entre elétrons:

$$H_{INT} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \left[1 - \frac{1}{2} \vec{\alpha}_i . \vec{\alpha}_j - \frac{1}{2} (\vec{\alpha}_i . \vec{n}_{ij})(\vec{\alpha}_j . \vec{n}_{ij}) \right] \qquad (I-7)$$

No final da década de 40 Schwinger, Tomonaga e Feynman[10] propuseram a teoria da eletrodinâmica quântica. Nesse formalismo tanto partículas como interações são consideradas campos, e a provável evolução de um sistema é obtida através de objetos, e.g. matriz S, que exibem uma clara invariança relativística.

Utilizando esse formalismo Salpeter e Bethe[11] analisaram o sistema de dois férmions ligados. Nesse trabalho o sistema é descrito por uma função de onda que depende de tempos independentes, um para cada partícula, e satisfaz uma equação integro-diferencial que está de acordo com as condições de invariança relativística. Essa equação é exata, contudo o núcleo da mesma deve ser entendido como uma série de potências da constante adimensional que fornece a grandeza da interação. Assim sendo em casos práticos essa série é necessariamente truncada em algum ponto.

Posteriormente Brown[12] utilizando a expansão da matriz S, em potências da constante de estrutura fina, e mantendo termos até segunda ordem obteve um potencial de interação, no espaço de configuração, entre dois elétrons, análogo ao obtido por Breit.

O trabalho de Braun e Shirokov[13], bem mais recente, visa o estudo de sistemas atômicos, e tem por base também o formalismo da eletrodinâmica quântica. Através das propriedades de

analiticidade da função de Green, Braun e Shirokov obtêm um potencial efetivo de interação entre os elétrons. Entretanto esse potencial tem formas simples apenas quando se trata de um sistema com dois elétrons e um único fóton é trocado entre eles.

Há uma maneira alternativa de tratar o problema da obtenção de um Hamiltoniano relativisticamente invariante na qual não se pretende descrever a interação entre as partículas através de um campo, ao invés disso as interações passam a ser diretas, ou seja, dependem unicamente das coordenadas, momentos e spins das partículas. O trabalho de Foldy[14] analisa de maneira clara, esse outro enfoque. Para Foldy o Hamiltoniano de interação covariante, para um sistema com um número fixo de partículas, decorre naturalmente das propriedades do grupo inhomogêneo das transformações de Lorentz, que descreve a inter-relação de fenômenos físicos observados em diferentes referenciais inerciais. A través da alteração das relações de comutação, que os geradores do grupo obedecem, Foldy obtêm sucessivamente os coeficientes da expansão do Hamiltoniano covariante em potências de 1/c . Infelizmente o resultado obtido não é de aplicação imediata em problemas que forneçam grandezas físicas mensuráveis, e portanto a eficácia do procedimento não pode ser verificada.

Através do panorama dado por essa bibliografia podemos ver que o problema da obtenção de um Hamiltoniano relativisticamente invariante é antigo e se encontra até o momento não resolvido completamente. Em cálculos atômicos são utilizados Hamiltonianos análogos ao de Breit. No capítulo seguinte discutiremos o conseguimento desse tipo de Hamiltoniano através da expansão da matriz S , bem como a diversidade de resultados obtidos por vários autores.

- II -

UM HAMILTONIANO EFETIVO DE INTERAÇÃO PARA UM SISTEMA DE MUITOS ELÉTRONS

II-1. INTERAÇÃO ENTRE DOIS ELÉTRONS

Inicialmente vamos analisar o problema da interação entre dois elétrons, na ausência de um potencial externo, utilizando a teoria de perturbação covariante[15].

Considerando-se o chamado sistema de unidades atômicas em que $\hbar = e = m_e = 1$, a velocidade da luz torna-se adimensional $c \cong 137$ e a energia é dada em Hartree (1 Hartree $\cong$ 27.2082 eV) a matriz S de espalhamento é dada por:

$$\langle f \mid S \mid i \rangle = \langle f \mid T \exp \left\{ - \frac{i}{c} \int H_{int}(x)\, d^4x \right\} \mid i \rangle \qquad \text{(II-1)}$$

onde $\mid i \rangle$ e $\mid f \rangle$ denotam os estados inicial e final do sistema respectivamente, T é o operador cronológico, H_{int} é a densidade de Hamiltoniano de interação.

A densidade de Hamiltoniano no caso da interação eletromagnética é:

$$H_{int}(x) = - \frac{1}{c}\, j^{\mu}(x)\, A_{\mu}(x) \qquad \text{(II-2)}$$

sendo $j(x)$ o operador corrente e $A(x)$ o operador potencial.

O operador corrente é definido por:

$$j(x) = c\, \overline{\Psi}(x)\, \gamma\, \Psi(x) \qquad \text{(II-3)}$$

onde

$$\Psi(x) = \sum_p \left[a_p\, \psi_p(x) + b_p^{+}\, \psi_{-p}(x) \right]$$

e

$$\overline{\Psi}(x) = \sum_p \left[a_p^{+}\, \overline{\psi}_p(x) + b_p\, \overline{\psi}_{-p}(x) \right] \qquad \text{(II-4)}$$

sendo que p designa o quadrimomento da partícula, a_p^+, a_p são os operadores de criação e aniquilação de elétrons respectivamente, b_p^+ e b_p são operadores de criação e aniquilação de pósitrons, $\psi_p(x)$ são as autofunções do Hamiltoniano de Dirac livre e γ é um quadrivetor cujas componentes formam uma representação para as matrizes de Dirac, que se relacionam com as que vimos anteriormente da seguinte forma:

$$\beta = \gamma^0 \qquad e \qquad \alpha = \gamma^0 \gamma^k \tag{II-5}$$

Além disso $\overline{\psi}_p(x)$, o espinor adjunto, dado por:

$$\overline{\psi}_p(x) = \psi_p^+(x)\, \gamma^0 \tag{II-6}$$

A parte tridimensional do operador potencial A, no calibre em que $\operatorname{div} \vec{A} = 0$, é:

$$\vec{A}(x) = \sum_{\vec{k},\alpha} c \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} \left(c_{\vec{k},\alpha}\, \vec{e}^{(\alpha)}\, e^{-ikx} + c_{\vec{k},\alpha}^+ \vec{e}^{(\alpha)*}\, e^{ikx} \right) \tag{II-7}$$

com $k_o = \omega/c = |\vec{k}|$, $c_{\vec{k},\alpha}^+$ e $c_{\vec{k},\alpha}$ são os operadores de criação e aniquilação de fótons e os vetores $\vec{e}^{(\alpha)}$, com $\alpha = 1, 2$, denotam as polarizações.

Considerando a matriz S como uma série de potências em $1/c$ o primeiro termo da série é:

$$S_{fi}^{(1)} = \langle f \mid \frac{i}{c} \int d^4x\, j^\mu(x)\, A_\mu(x) \mid i \rangle \tag{II-8}$$

Como estamos interessados na obtenção de um Hamiltoniano efetivo de interação entre elétrons para ser utilizado na descrição de estados estacionários de sistemas atômicos, consideraremos apenas que, os estados inicial e final contenham apenas dois elétrons. Assim sendo a expressão em (II-8) se anula, pois como não temos fótons em nenhum dos dois estados o elemento de matriz do operador potencial é igual a zero.

O termo seguinte na expansão da matriz S pode ser escrito sob a forma:

$$S_{fi}^{(2)} = \langle f \mid \frac{1}{c^2} \iint d^4x \; d^4x' \; T\left(j^{\mu}(x) j^{\nu}(x')\right) \; T\left(A_{\mu}(x) A_{\nu}(x')\right) \mid i \rangle \tag{II-9}$$

lembrando que os operadores potencial e corrente comutam.

Dessa maneira teremos em (II-9) um elemento de matriz envolvendo operadores de elétrons e pósitrons e outro referente a operadores de fótons. Tratemos inicialmente o elemento de matriz referente a elétrons e pósitrons, que é dado por:

$$\langle p_3 p_4 \mid T\left(j^{\mu}(x) \; j^{\nu}(x')\right) \mid p_1 p_2 \rangle \tag{II-10}$$

sendo que p_1 e p_2 denotam os quadrimomentos iniciais de cada um dos elétrons e p_3 e p_4 os finais.

Como não temos pósitrons nem no estado inicial nem no final os termos que a eles se referem em (II-4) não contribuem. Dessa forma, podemos entender o produto $j^{\mu}(x) \; j^{\nu}(x')$ como sendo a soma de termos cada um contendo o produto de quatro operadores de elétrons, dois de criação e dois de aniquilação. Para que (II-10) não seja nulo é necessário que, os operadores a que nos referimos destruam os elétrons denotados por p_1 e p_2 e criem aqueles denominados p_3 e p_4.

Através das regras de anticomutação que esses operadores obedecem, podemos escrever:

$$\langle p_3 p_4 \mid T\left(j^{\mu}(x) \; j^{\nu}(x')\right) \mid p_1 p_2 \rangle = 2 \left\{ \left(\overline{\psi}_{p_4} \gamma^{\mu} \psi_{p_2}\right) \left(\overline{\psi}'_{p_3} \gamma^{\nu} \psi'_{p_1}\right) - \left(\overline{\psi}_{p_4} \gamma^{\mu} \psi_{p_1}\right) \left(\overline{\psi}'_{p_3} \gamma^{\nu} \psi'_{p_2}\right) \right\} \tag{II-11}$$

sendo que utilizamos a seguinte abreviação: $\psi_p(x) = \psi_p$ e

$\psi_p(x') = \psi'_p$.

Com relação aos operadores de fótons, temos em (II-9) o seguinte elemento de matriz:

$$< 0 \mid T\left[A_\mu(x)\ A_\nu(x')\right] \mid 0 > \qquad \text{(II-12)}$$

onde $\mid 0 >$ denota o estado de vácuo para fótons. Como o espaço quadridimensional é homogêneo, uniforme e isotrópico, esse elemento de matriz depende apenas da diferença $\xi = x - x'$. Multiplicado pelo fator i esse quadritensor de ordem dois é chamado propagador do fóton, que designaremos por:

$$D_{\mu\nu}(x - x') = i < 0 \mid T\left[A_\mu(x)\ A_\nu(x')\right] \mid 0 > \qquad \text{(II-13)}$$

O quadritensor de segunda ordem mais geral, que depende apenas da diferença ξ , que podemos escrever é:

$$D_{\mu\nu}(\xi) = g_{\mu\nu}\ D_1(\xi^2) - \partial_\mu\partial_\nu\ D_2(\xi^2) \qquad \text{(II-14)}$$

onde $g_{\mu\nu}$ é o tensor métrico e D_1 e D_2 são funções escalares de ξ^2 . Na representação dos momentos (II-14) fica:

$$D_{\mu\nu}(k) = g_{\mu\nu}\ D_1(k^2) - k_\mu k_\nu\ D_2(k^2) \qquad \text{(II-15)}$$

sendo $D_1(k^2)$ e $D_2(k^2)$ as transformadas de Fourier de $D_1(\xi^2)$ $D_2(\xi^2)$ respectivamente.

No cálculo das amplitudes de espalhamento o propagador do fóton sempre comparece multiplicado pelos operadores de corrente. Assim sendo devido a equação de continuidade:

$$k_\mu\ j^\mu = 0 \qquad \text{(II-16)}$$

temos que os resultados físicos não são alterados pela transformação:

$$D_{\mu\nu} \rightarrow D_{\mu\nu} + \chi_\mu k_\nu + \chi_\nu k_\mu \qquad \text{(II-17)}$$

onde χ são funções quaisquer do quadrivetor k. Essa arbitrariedade na escolha de $D_{\mu\nu}$ corresponde à liberdade na escolha do calibre do potencial A.

Dessa forma podemos ver por (II-17) que, a função $D_2(k^2)$ é inteiramente arbitrária, e seu valor definido de acordo com as comveniências do problema que estiver sendo tratado.

Portanto a determinação do propagador do fóton resume-se na obtenção da função $D_1(k^2)$. Considerando-se o vetor $\vec{k}$ na direção $\hat{z}$ as componentes D_{xx} e D_{yy} não são afetadas pela transformação (II-17), portanto basta determinarmos uma delas para obtermos $D_1(k^2)$.

Utilizando a expressão (II-7) temos:

$$D_{ij}(\xi) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, \frac{2\pi c^2 i}{\omega} \left(\sum_\alpha e_i^{(\alpha)} \, e_j^{(\alpha)*} \right) e^{-i\omega|\tau| + i\vec{k}.\vec{\xi}} \qquad \text{(II-18)}$$

onde $i,j = x,y,z$, $\tau = t - t'$, $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{r}'$ e a soma em $\vec{k}$ em (II-7) foi substituida por uma integral em $d^3k/(2\pi)^3$. Como $\sum_\alpha |e_x^{(\alpha)}|^2 = 1$ e

$$\frac{2\pi c^2 i}{\omega} e^{-i\omega|\tau|} = - \frac{c^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi e^{-i k_o c \tau}}{k_o^2 - |\vec{k}|^2 + i\delta} \, dk_o \qquad \text{(II-19)}$$

onde δ é uma quantidade real positiva muito pequena, e obviamente em geral $k_o \neq \omega/c$.

Assim sendo temos que:

$$D_{xx}(\xi) = - \frac{c^2}{(2\pi)^4} \int d^4k \, \frac{4\pi e^{-i k_o c \tau + i\vec{k}.\vec{\xi}}}{k_o^2 - |\vec{k}| + i\delta} \qquad \text{(II-20)}$$

e portanto podemos escrever

$$D_1(k^2) = \frac{c^2\ 4\pi}{k^2 + i\delta} \qquad \text{(II-21)}$$

Como $D_2(k^2)$ é arbitrária, vamos fazê-la em nossos cálculos igual a zero e portanto o propagador do fóton no espaço dos momentos resulta:

$$D_{\mu\nu}(k^2) = \frac{c^2\ 4\pi}{k^2 + i\delta}\ g_{\mu\nu} \qquad \text{(II-22)}$$

Pelo que vimos até aqui a expressão (II-9) pode ser re escrita sob a forma:

$$S_{fi}^{(2)} = \frac{i}{c^2} \iint d^4x\ d^4x'\ D_{\mu\nu}(x - x') \left\{ \left(\overline{\psi}_{p_4} \gamma^\mu \psi_{p_2}\right)\left(\overline{\psi}'_{p_3} \gamma^\nu \psi'_{p_1}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(\overline{\psi}_{p_4} \gamma^\mu \psi_{p_1}\right)\left(\overline{\psi}'_{p_3} \gamma^\nu \psi'_{p_2}\right) \right\} \qquad \text{(II-23)}$$

Os estados ψ_p são dados por:

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}\ u_p\ e^{-ipx} \qquad \text{(II-24)}$$

onde u_p é um biespinor normalizado e ε é a energia do estado.

Integrando a expressão (II-23) obtemos:

$$S_{fi}^{(2)} = \frac{i\ (2\pi)^4\ \delta^{(4)}\ ((p_3 + p_4) - (p_1 + p_2))}{4\ (\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4)^{1/2}}\ \frac{1}{c^2}\ \times$$

$$\times \left\{ \left(\overline{u}_{p_4} \gamma^\mu u_{p_2}\right)\ D_{\mu\nu}(p_4 - p_2)\ \left(\overline{u}_{p_3} \gamma^\nu u_{p_1}\right) + \right.$$

$$\left. - \left(\overline{u}_{p_4} \gamma^\mu u_{p_1}\right)\ D_{\mu\nu}(p_4 - p_1) \left(\overline{u}_{p_3} \gamma^\nu u_{p_2}\right) \right\} \qquad \text{(II-25)}$$

Portanto o chamado elemento de matriz covariante para o processo será:

$$M_{fi} = \frac{1}{c^2}\left\{\left(\bar{u}_{p_4}\gamma^{\mu}u_{p_2}\right) D_{\mu\nu}(p_4 - p_2)\left(\bar{u}_{p_3}\gamma^{\nu}u_{p_1}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(\bar{u}_{p_4}\gamma^{\mu}u_{p_1}\right) D_{\mu\nu}(p_4 - p_1)\left(\bar{u}_{p_3}\gamma^{\nu}u_{p_2}\right)\right\} \qquad \text{(II-26)}$$

O primeiro termo em (II-26) $1/c^2\left(\bar{u}_{p_4}\gamma^{\mu}u_{p_2}\right) D_{\mu\nu}(q)\left(\bar{u}_{p_3}\gamma^{\nu}u_{p_1}\right)$ com $q = p_1 - p_3 = p_4 - p_2$ é representado graficamente conforme a Figura 2. Esse termo é chamado espalhamento direto (na figura 2 as linhas contínuas representam elétrons e a tracejada o fóton trocado). O segundo termo

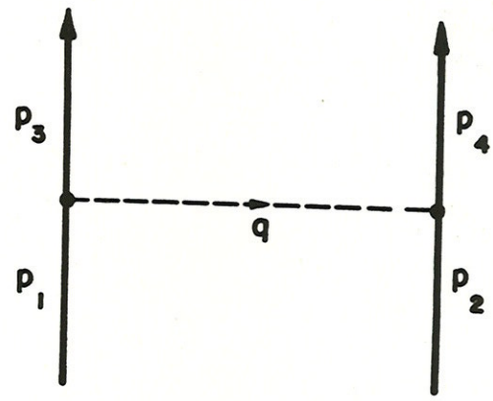


FIGURA 2.

$$1/c^2\left(\bar{u}_{p_4}\gamma^{\mu}u_{p_1}\right) D_{\mu\nu}(q')\left(\bar{u}_{p_3}\gamma^{\nu}u_{p_2}\right)$$

com $q' = p_1 - p_4 = p_2 - p_3$ é chamado espalhamento "exchange", e é representado pela Figura 3. Esse segundo termo surge naturalmente porque o fato dos elétrons serem idênticos é levado em conta nas propriedades de comutação dos operadores de criação e aniquilação.

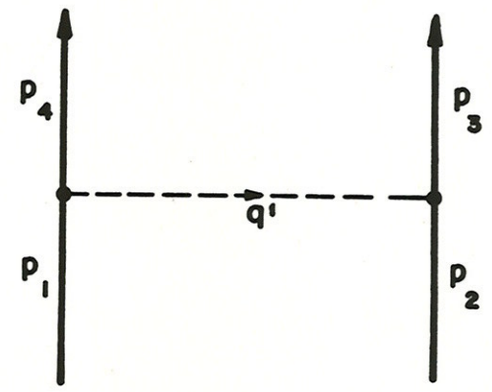


FIGURA 3.

No entanto, como desejamos determinar um potencial efetivo de interação, para descrever um sistema de dois elétrons por uma equação de Dirac se colocarmos a conveniente simetria na função de onda, que descreve o sistema, não utilizaremos o segundo termo de (II-26).

Substituindo explicitamente o propagador do fóton (II-22)

e utilizando a definição das matrizes de Dirac o elemento de matriz covariante direto fica:

$$M_{fi}^{dir} = u_{p_4}^{+}(2)\, u_{p_3}^{+}(1) \left\{ \frac{4\pi}{q^2 + i\delta} (1 - \vec{\alpha}_1 . \vec{\alpha}_2) \right\} u_{p_1}(1)\, u_{p_2}(2) \qquad \text{(II-27)}$$

sendo que os índices 1 e 2 referem-se a cada um dos elétrons.

A função

$$V_{INT}(q) = \frac{4\pi}{q^2 + i\delta} (1 - \vec{\alpha}_1 . \vec{\alpha}_2) \qquad \text{(II-28)}$$

é o potencial de interação entre os elétrons no espaço dos momentos. No espaço de configuração o potencial é obtido tomando-sea transformada de Fourier de (II-28)

$$V_{INT}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, \frac{4\pi}{\omega^2/c^2 - k^2 + i\delta} (1 - \vec{\alpha}_1 . \vec{\alpha}_2)\, e^{i\vec{k}.\vec{r}} \qquad \text{(II-29)}$$

onde r é a distância que separa os elétrons. Desprezando-se em (II-29) o pólo que corresponde a radiação propagando-se no sentido de tempos decrescentes temos:

$$V_{INT}(r) = (1 - \vec{\alpha}_1 . \vec{\alpha}_2) \frac{e^{i\,\omega/c\, r}}{r} \qquad \text{(II-30)}$$

sendo ω a energia transferida do elétron designado 1 para o elétron 2 através de um fóton.

O potencial que obtivemos em (II-30) apresenta dois problemas: 1º) não é Hermiteano; 2º) depende dos estados inicial e final das partículas, o que não permite uma forma geral para o potencial dependente das coordenadas espaciais e de spin somente. O primeiro problema tem um caráter mais sério, pois a não Hermiticidade do operador implica, como sabemos, na não conservação da probabilidade. Essa questão é analisada por Huang[16], que

contudo não fornece nenhuma solução definitiva.

Na literatura encontramos diferentes maneiras de contornar esses problemas, não existindo um procedimento único. Brown[12] considera que as partículas permaneçam em seus estados de energia iniciais, e portanto a fase em (II-30) é feita igual a um. Outro procedimento, adotado por Mann e Johnson[17], é o de tomar apenas a parte real de (II-30); isto equivale a considerarmos os dois pólos em (II-29), desta forma o potencial de interação torna-se Hermiteano mas continua dependente dos estados das partículas.

Expandindo a fase em (II-30) em série de potências e mantendo termos até a ordem v^2/c^2 (onde v é a velocidade do elétron) obtemos[18]:

$$V_B = \frac{1}{r} - \frac{1}{2r}\left(\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 + \frac{(\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\alpha}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right) \qquad \text{(II-31)}$$

que é o potencial de interação de Breit comentado no capítulo I.

II-2. HAMILTONIANO EFETIVO DE INTERAÇÃO PARA UM SISTEMA DE MUITOS ELÉTRONS

Consideremos um sistema contendo N elétrons. O termo de segunda ordem na expansão da matriz S refere-se ao processo em que temos um par qualquer de elétrons trocando um fóton e os outros N-2 elétrons propagando-se livremente. Designando por k e ℓ os elétrons que trocam o fóton, o elemento de matriz análogo aquele em (II-10) fica:

$$\sum_{k<\ell=1}^{N} \langle p_1' p_2' \cdots p_k' \cdots p_\ell' \cdots p_N' \mid T\left(j^\mu(x)\, j^\nu(x')\right) \mid p_1 p_2 \cdots p_k \cdots p_\ell \cdots p_N \rangle \qquad \text{(II-32)}$$

Utilizando operadores de criação e aniquilação para definir os es

tados inicial e final, a expressão (II-32) pode ser reescrita sob a forma:

$$\sum_{k<\ell=1}^{N} <0|a_{p_1'}a_{p_2'}\ldots a_{p_\ell'}\ldots a_{p_k'}\ldots a_{p_N'}\, T\left[j^{\mu}(x)j^{\nu}(x')\right]\, a^{+}_{p_N}\ldots a^{+}_{p_k}\ldots a^{+}_{p_\ell}\ldots a^{+}_{p_2}a^{+}_{p_1}|0> \qquad \text{(II-33)}$$

onde $|0>$ aqui indica o estado de vácuo para elétrons. Através das regras de comutação cada termo da soma (II-33) pode ser dado por:

$$(-1)^{2(N-\ell)}(-1)^{2(N-k)}<0|a_{p_1'}\ldots a_{p_N'}a_{p_\ell'}a_{p_k'}\, T\left[j^{\mu}(x)j^{\nu}(x')\right]\, a^{+}_{p_k}a^{+}_{p_\ell}a^{+}_{p_N}\ldots a^{+}_{p_1}|0>$$

$$= <0|a_{p_\ell'}\, a_{p_k'}\, T\left[j^{\mu}(x)\, j^{\nu}(x')\right]\, a^{+}_{p_k}\, a^{+}_{p_\ell}|0> \qquad \text{(II-34)}$$

Portanto é claro que, nessa ordem de aproximação, o potencial de interação para um sistema de N elétrons é dado pela soma de interações aos pares:

$$V_{INT}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N) = \sum_{k<\ell=1}^{N} V_{INT}(\vec{r}_{k\ell}) \qquad \text{(II-35)}$$

Até o momento supusemos a ausência de um potencial externo atuando sobre os elétrons, entretanto os resultados obtidos permanecem válidos com a presença de um campo externo, como é mostrado na referência 18.

Nos cálculos subsequentes que realizaremos faremos uso de um Hamiltoniano para muitos elétrons, até a segunda ordem de aproximação na expansão da matriz S, com o potencial de Breit para descrever as interações entre os elétrons.

$$H = \sum_{\ell=1}^{N} c\,\vec{\alpha}_\ell\cdot\vec{p}_\ell + \sum_{\ell=1}^{N} c^2\,\beta_\ell + \sum_{\ell=1}^{N} V_N(r_\ell) + \sum_{k<\ell=1}^{N} V_B(\vec{r}_{k\ell}) \qquad \text{(II-36)}$$

sendo V_N o potencial externo produzido, em nosso caso particular, pelo núcleo atômico.

Finalmente vamos tecer alguns comentários a respeito das aproximações feitas até este ponto. Utilizando o Hamiltoniano no (II-36) estamos desprezando termos a partir da quarta ordem na expansão da matriz S, pois o termo de terceira ordem não contribui, pelo mesmo motivo que o de primeira ordem, i.e., por não termos fótons nem no estado inicial nem no final.

A inclusão de termos a partir da quarta ordem acarretaria no aparecimento, em nosso Hamiltoniano no espaço de configuração, de potenciais de muitos corpos. Vejamos como exemplo o caso de um sistema de três elétrons apenas. Em quarta ordem um processo possível é o mostrado pela Figura 4:

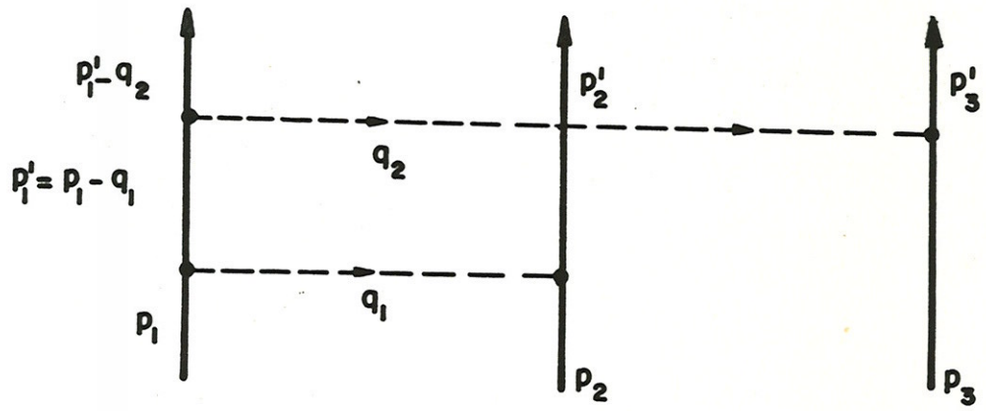


FIGURA 4.

este tipo de processo, em que dois fótons são trocados com dois elétrons distintos, dá origem a um potencial, no espaço de configuração, de três corpos. Isso significa que o potencial de interação não pode ser tratado como a soma de um potencial de interação entre os elétrons 1 e 2 e de um potencial entre os elétrons 1 e 3. Esse tipo de potencial foi estudado inicialmente por Primakoff[19], em um artigo anterior ao surgimento da eletrodinâmica quântica, e mais recentemente por Mittleman[20].

Uma estimativa da maior densidade em que o Hamiltoniano (II-36) seria aplicável pode ser feita pelas seguintes considerações: a constante de acoplamento α para a interação eletro-

magnética é pequena, e portanto a hipótese de que exista não mais que um fóton virtual no sistema deve ser válida para baixa densidade de partículas. Usando-se a aproximação de dipolo a probabilidade, por unidade de tempo, para a emissão de um fóton de frequência ω por um elétron é dada por:

$$P = \frac{4}{3} \alpha \frac{\omega^3}{c^2} < \vec{d} >^2 \qquad \text{(II-37)}$$

O fóton (virtual) é absorvido após um intervalo de tempo $\Delta t \sim a/c$, onde a é uma distância atômica característica. Quanto à frequência dos fótons virtuais, podemos estimá-la usando:

$$\omega \Delta t \sim \omega \frac{a}{c} \sim 1 \qquad \text{(II-38)}$$

e portanto:

$$\omega \sim \frac{c}{a} \qquad \text{(II-39)}$$

Para o caso de n elétrons confinados em uma região de dimensões a podemos também estimar $< \vec{d} >^2$ por a^2. Assim o número de fótons virtuais para a situação em que há n elétrons confinados em um volume de dimensão a^3 vale:

$$N_f \sim \alpha n \qquad \text{(II-40)}$$

para que tenhamos $N_f \sim 1$ é necessário que $n \sim 1/\alpha$, que corresponde a uma densidade de 10^{26} elétrons/cm^3 aproximadamente.

- III -

SISTEMAS ATÔMICOS

III-1. O FORMALISMO DIRAC-FOCK

O estudo teórico da estrutura eletrônica de sistemas atômicos dentro de um enfoque relativístico não é recente. O primeiro trabalho nesse assunto, realizado por Swirles[21], data de 1935. Nesse trabalho foi utilizada a aproximação de Hartree-Fock, considerando a função de onda total do sistema como sendo um produto anti-simetrizado de funções de onda de Dirac para um elétron, e levando em conta apenas a repulsão eletrostática no Hamiltoniano de interação entre os elétrons. Entretanto apenas na década de 60, com o advento dos computadores eletrônicos rápidos, esses cálculos tornaram-se exequíveis. Um trabalho clássico dessa época é o de Grant[22], seguindo a mesma linha de Swirles, porém, mais elaborada na parte formal e utilizando a interação de Breit. Em 1971, baseados nesse trabalho de Grant, Desclaux *et alii*[23] propuseram um esquema computacional que tem sido utilizado com bastante sucesso.

Esse tipo de formalismo é conhecido como Dirac-Fock, e será discutido em linhas gerais nesta seção.

O Hamiltoniano no espaço de configuração que escrevemos em (II-36) pode ser reescrito na linguagem de segunda quantização sob a forma[24]:

$$H = K + V + \Omega \qquad \text{(III-1)}$$

onde:

$$K = \int dx_1 \, \psi^+(x_1) \, (c \, \vec{\alpha}.\vec{p} + c^2 \, \beta) \, \psi(x_1) \qquad \text{(III-2a)}$$

$$V = \int dx_1 \, \psi^+(x_1) \, V_N(r_1) \, \psi(x_1) \qquad \text{(III-2b)}$$

$$\Omega = \frac{1}{2} \iint dx_1\, dx_2\; \psi^+(x_1)\psi^+(x_2)\; V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\; \psi(x_1)\psi(x_2) \qquad \text{(III-2c)}$$

sendo que: $V_N(r_1)$ é o potencial produzido pelo núcleo atômico $-Z/r_1$ (Z é o número atômico), $V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ é o potencial de interação inter-eletrônica de Breit e $\psi(x)$ são operadores de campo.

Expandindo os operadores de campo em termos de operadores de criação e aniquilação de elétrons (analogamente a (II-4)):

$$\psi(x) = \sum_k a_k\, \phi_k(x) \qquad \text{(III-3a)}$$

$$\psi^+(x) = \sum_k a_k^+\, \phi_k^+(x) \qquad \text{(III-3b)}$$

sendo $\{\phi_k(x)\}$ um conjunto completo e ortonormal de funções de onda de Dirac para uma partícula.

Por essas expressões o Hamiltoniano (III-1) fica:

$$H = \sum_{k,\ell} \langle k \mid c\, \vec{\alpha}.\vec{p} + c^2\, \beta + V_N(r_1) \mid \ell \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,\ell,m,n} \langle k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \mid mn \rangle\, a_\ell^+\, a_k^+\, a_m\, a_n \qquad \text{(III-4)}$$

onde

$$\langle k \mid c\, \vec{\alpha}.\vec{p} + c^2\, \beta + V_N(r_1) \mid \ell \rangle = \int dx_1\, \phi_k^+(x_1) \left[c\, \vec{\alpha}.\vec{p} + c^2\, \beta + V_N(r_1) \right] \phi_\ell(x_1) \qquad \text{(III-5)}$$

$$\langle k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \mid mn \rangle = \iint dx_1\, dx_2\; \phi_k^+(x_1)\; \phi_\ell^+(x_2)\; V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\; \phi_m(x_1)\; \phi_n(x_2) \qquad \text{(III-6)}$$

Consideremos que nosso sistema atômico seja constituído por N elétrons. O estado anti-simetrizado para esse conjunto é:

$$| DET \rangle = \prod_{i=1}^{N} a_{k_i}^+ \mid 0 \rangle \qquad \text{(III-7)}$$

estado esse cuja função de onda associada é o determinante de Slater.

O valor médio do Hamiltoniano (III-4) para o estado dado em (III-7) é calculado utilizando-se as regras de comutação dos operadores de criação e aniquilação:

$$\begin{aligned} \langle DET \mid H \mid DET \rangle \;=\; & \sum_{k=1}^{N} \langle k \mid c\,\vec{\alpha}.\vec{p} + c^2\beta + V_N(r_1) \mid k \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,\ell=1 \\ k\neq\ell}}^{N} \Big[\langle k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \mid k\ell \rangle \\ & - \langle k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \mid \ell k \rangle \Big] \end{aligned} \qquad \text{(III-8)}$$

como quando $k = \ell$ as duas parcelas se cancelam, podemos omitir $k \neq \ell$ em (III-8). O primeiro termo do lado direito de (III-8) é a energia média dos operadores de um corpo, o segundo e o terceiro termos dizem respeito a energia de interação entre elétrons, sendo respectivamente chamados de termo direto e termo de "exchange", como foi visto em (II-26).

Escrito explicitamente o termo direto fica:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{N} \langle k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \mid k\ell \rangle \;= \\ & = \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{N} \iint dx_1\, dx_2\; \phi_k^+(x_1)\phi_\ell^+(x_2)\, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, \phi_k(x_1)\phi_\ell(x_2) \; + \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{N} \iint dx_1\, dx_2\; \phi_k^+(x_1)\phi_\ell^+(x_2)\, \frac{\vec{\alpha}_1.\vec{\alpha}_2}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, \phi_k(x_1)\phi_\ell(x_2) \; + \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k,\ell=1}^{N} \iint dx_1\, dx_2\; \phi_k^+(x_1)\phi_\ell^+(x_2)\, \frac{(\vec{\alpha}_1.\vec{n})(\vec{\alpha}_2.\vec{n})}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, \phi_k(x_1)\phi_\ell(x_2) \end{aligned} \qquad \text{(III-9)}$$

Como a densidade de carga é dada por: $\rho(x) = \phi^+(x)\,\phi(x)$ o pri

meiro termo do lado direito de (III-9) é entendido como sendo a energia de interação entre duas distribuições de cargas. A parte tridimensional do quadrivetor corrente é:

$$\vec{J}(x) = c\,\phi^{+}(x)\,\vec{\alpha}\,\phi(x) \qquad \text{(III-10)}$$

portanto, o segundo termo pode ser interpretado como a interação entre correntes. Através da decomposição de Gordon[25] podemos ter uma visão mais explícita do vetor corrente dado em (III-10):

$$\vec{J}(x) = \frac{1}{2}\left[\bar{\phi}\,\vec{p}\,\phi - (\vec{p}\,\bar{\phi})\,\phi\right] + \frac{1}{2}\left[\mathrm{rot}(\bar{\phi}\,\vec{\Sigma}\,\phi) - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\phi}\,i\vec{\alpha}\,\phi)\right] \qquad \text{(III-11)}$$

sendo que não consideramos a presença de um potencial vetor externo em (III-11). O primeiro termo em (III-11) é uma corrente orbital convencional, o segundo termo é uma corrente de magnetização devida ao spin e o último não possui análogo não relativístico, e sua contribuição desaparece quando o limite não relativístico é tomado.

O terceiro termo em (III-9) constitui uma correção à interação Coulombiana instantânea devido a efeitos de retardamento. Como veremos no capítulo seguinte, a contribuição desse termo à energia global do sistema é nula pois, como consideramos que a distribuição eletrônica é estacionária, não devemos ter efeitos de retardamento para o termo direto.

Dessa forma temos que o termo direto da energia global (III-8) é um funcional do quadrivetor densidade de corrente. O termo referente aos potenciais de um corpo também é um funcional da densidade de corrente. O termo de "exchange", entretanto, na forma que está em (III-8) é chamado não-local, e somente utilizando-se a aproximação local do sistema inhomogêneo por um gás de

elétrons livres degenerado, proposta por Slater[26], podemos considerá-lo um funcional da densidade de corrente. Recentemente Rajagopal[27] propos uma extensão do modelo de Hohenberg-Kohn[28], onde a energia total do sistema é considerada um funcional da densidade de corrente. Contudo não consegue obter um funcional explicitamente dependente da densidade de corrente.

O formalismo de Dirac-Fock consiste essencialmente em determinarmos o conjunto de funções $\{\phi_{k_i}(x)\}$ de maneira a tornar extremo o valor médio do operador Hamiltoniano (III-8). Essa condição é expressa por:

$$\delta < \mathrm{DET} \mid H \mid \mathrm{DET} > \; = \; 0 \qquad \text{(III-12)}$$

sendo que, essa variação é feita sobre as funções de um elétron de forma independente e arbitrária para cada uma delas. Considerando-se independentes as variações $\delta\phi_k^+(x)$ e $\delta\phi_k(x)$ podemos escrever:

$$\delta < \mathrm{DET} \mid H \mid \mathrm{DET} > \; = \; \sum_{k=1}^{N} \int dx_1 \; \delta\phi_k^+(x_1) \left[c\, \vec{\alpha}.\vec{p} + c^2 \beta + V_N(r_1) \right] \phi_k(x_1)$$

$$+ \sum_{k,\ell=1}^{N} \iint dx_1 \, dx_2 \; \delta\phi_k^+(x_1) \; \phi_\ell^+(x_2) \; V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \; \phi_k(x_1) \; \phi_\ell(x_2)$$

$$- \sum_{k,\ell=1}^{N} \iint dx_1 \, dx_2 \; \delta\phi_k^+(x_1) \; \phi_\ell^+(x_2) \; V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \; \phi_k(x_2) \; \phi_\ell(x_1)$$

(III-13)

Como o conjunto de funções $\{\phi_k(x)\}$ é ortonormalizado a condição de extremo é imposta pelo princípio variacional:

$$\delta \left[< \mathrm{DET} \mid H \mid \mathrm{DET} > - \sum_{k=1}^{N} (\varepsilon_k + c^2) \int dx_1 \; \phi_k^+(x_1) \; \phi_k(x_1) \right] = 0$$

(III-14)

sendo $\varepsilon_k + c^2$ um multiplicador de Lagrange.

Como as variações $\delta\phi_k^+(x)$ são independentes e arbitrá

rias para que (III-14) seja satisfeita temos que as funções de um elétron devem obedecer o seguinte conjunto de equações integro-diferenciais acopladas:

$$\left(c\,\vec{\alpha}.\vec{p} + c^2\,\beta + V_B(r_1)\right)\phi_k(x_1)$$

$$+\left[\sum_{\ell=1}^{N}\int dx_2\;\phi_\ell^+(x_2)\;V_B(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)\;\phi_\ell(x_2)\right]\phi_k(x_1)$$

$$-\sum_{\ell=1}^{N}\int dx_2\;\phi_\ell^+(x_2)\;V_B(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)\;\phi_k(x_2)\;\phi_\ell(x_1) = (\varepsilon_k + c^2)\;\phi_k(x_1) \qquad \text{(III-15)}$$

chamadas equações de Dirac-Fock. Da resolução simultânea das N equações (III-15) obtemos o conjunto de funções de uma partícula, que tornam extremo o valor médio do operador Hamiltoniano. Nessa aproximação podemos considerar que cada elétron encontra-se submetido ao potencial do núcleo e, a um potencial médio causado por todos os outros elétrons. O segundo termo do lado esquerdo de (III-16) é conhecido como potencial direto, o terceiro termo é um potencial não local chamado de "exchange" ou de troca. Os fatores ε_k, se válida a hipótese de Koopmans[26], são os níveis de energia atômicos, subtraída a energia de repouso.

O elemento de matriz:

$$V_{k\ell k\ell} = \langle k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|) \mid k\ell \rangle \qquad \text{(III-16)}$$

é a amplitude de probabilidade de que ocorra um espalhamento entre dois elétrons e que, os dois permaneçam em seus estados originais. Escolhamos um determinado elétron k, a probabilidade que esse elétron interaja com todos os outros N-1 elétrons e que, todos permaneçam em seus estados originais é:

$$\sum_{\substack{\ell=1 \\ \ell\neq k}}^{N} < k\ell \mid V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \mid k\ell >$$

$$= \int dx_1 \, \phi_k^+(x_1) \left[\sum_{\substack{\ell=1 \\ \ell\neq k}}^{N} \int dx_2 \, \phi_\ell^+(x_2) \, V_B(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \, \phi_\ell(x_2) \right] \phi_k(x_1) \qquad \text{(III-17)}$$

Tendo em mente a aproximação de Born para o espalhamento, o termo entre colchetes em (III-17) pode ser interpretado como sendo um potencial efetivo para esse tipo de espalhamento, ao qual o k-ésimo elétron está submetido. Não levando em conta a restrição $k \neq \ell$ podemos imediatamente identificar esse potencial efetivo com o potencial direto em (III-15). Esse mesmo tipo de análise não pode ser feita para o potencial de "exchange", pois trata-se de um potencial não-local.

III-2. A POLARIZAÇÃO DE SPIN

Com o intuito de introduzirmos nosso modelo para a polarização de spin, dentro de um contexto relativístico, analisaremos a amplitude de probabilidade para o espalhamento direto referente a repulsão Coulombiana instantânea:

$$\sum_2 V^{Coul}_{1\,2\,1\,2} = \sum_2 < 1\,2 \mid 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \mid 1\,2 > \qquad \text{(III-18)}$$

(a somatória em (III-18) é feita sobre todos os estados eletrônicos).

Utilizaremos no cálculo de (III-18) biespinores esféricos[15] dados por:

$$\psi_{\kappa,\mu}(\vec{r},\sigma) = \begin{pmatrix} f(r) \, \chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r},\sigma) \\ i \, g(r) \, \chi^{\mu}_{-\mu}(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} \qquad \text{(III-19)}$$

onde $\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma)$ são os espinores esféricos:

$$\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) = \sum_{\sigma'=\pm 1/2} C\left(\ell_\kappa, 1/2, j\ ;\ \mu-\sigma', \sigma'\right) Y_{\ell_\kappa}^{\mu-\sigma'}(\hat{r})\ \chi^{\sigma'}(\sigma) \qquad \text{(III-20)}$$

sendo que $C\left(\ell_\kappa, 1/2, j\ ;\ \mu-\sigma', \sigma'\right)$ são os coeficientes de Clebsh-Gordan, $Y_{\ell_\kappa}^{\mu-\sigma'}(\hat{r})$ são as funções harmônicas esféricas e $\chi^{\sigma'}(\sigma)$ são as funções de spin:

$$\chi^{1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \chi^{-1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(III-21)}$$

As funções $\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma)$ satisfazem as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
J^2\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) &= j(j+1)\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \\
J_z\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) &= \mu\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \\
L^2\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) &= \ell_\kappa(\ell_\kappa+1)\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \\
S^2\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) &= \frac{3}{4}\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \\
K\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) &= -\kappa\ \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma)
\end{aligned} \qquad \text{(III-22)}$$

onde $\vec{L}$ é o operador momento angular orbital, $\vec{S}$ é o momento angular de spin $\vec{S} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}$, $\vec{J}$ o operador momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, J_z a componente $\hat{z}$ de $\vec{J}$ e K é dado por: $K = \vec{\sigma}.\vec{L} + 1$. Dessa forma temos:

$$\begin{aligned}
\ell_\kappa &= |\kappa| + \frac{1}{2}(S_\kappa - 1) \\
S_\kappa &= \frac{\kappa}{|\kappa|} \\
j &= |\kappa| - \frac{1}{2}
\end{aligned} \qquad \text{(III-23)}$$

κ pode assumir qualquer valor inteiro e μ qualquer semi-inteiro

ro dentro do intervalo $-j \longmapsto j$.

Substituindo (III-19) em (III-18), temos:

$$\sum_{\frac{1}{2}} V^{Coul}_{1212} = \sum_{\frac{1}{2}} \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \left[f_1(r_1)\, \chi^{\mu_1 +}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1)\, , -i\, g_1(r_1)\, \chi^{\mu_1 +}_{-\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \right]$$

$$\left[f_2(r_2)\, \chi^{\mu_2 +}_{\kappa_2}(\hat{r}_2,\sigma_2)\, , -i\, g_2(r_2)\, \chi^{\mu_2 +}_{-\kappa_2}(\hat{r}_2,\sigma_2) \right]$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \begin{pmatrix} f_1(r_1)\, \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \\ \\ i\, g_1(r_1)\, \chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_2(r_2)\, \chi^{\mu_2}_{\kappa_2}(\hat{r}_2,\sigma_2) \\ \\ i\, g_2(r_2)\, \chi^{\mu_2}_{-\kappa_2}(\hat{r}_2,\sigma_2) \end{pmatrix}$$

(III-24)

Substituindo (III-20) em (III-24) e utilizando a expansão:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} Y^{m*}_{\ell}(\hat{r}_1)\, Y^{m}_{\ell}(\hat{r}_2) \qquad \text{(III-25)}$$

obtemos:

$$\sum_{\frac{1}{2}} V^{Coul}_{1212} = \sum_{\ell m} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int d\vec{r}_1 \left\{ |f_1(r_1)|^2 \left[|C(\kappa_1,\mu_1-1/2)|^2 |Y^{\mu_1-1/2}_{\ell_1}(\hat{r}_1)|^2 \right.\right.$$

$$\left. + |C(\kappa_1,\mu_1+1/2)|^2\, |Y^{\mu_1+1/2}_{\ell_1}(\hat{r}_1)|^2 \right] Y^{m*}_{\ell}(\hat{r}_1)$$

$$+ |g_1(r_1)|^2 \left[|C(-\kappa_1,\mu_1-1/2)|^2\, |Y^{\mu_1-1/2}_{\bar{\ell}_1}(\hat{r}_1)|^2 \right.$$

$$\left.\left. + |C(-\kappa_1,\mu_1+1/2)|^2\, |Y^{\mu_1+1/2}_{\bar{\ell}_1}(\hat{r}_1)|^2 \right] Y^{m*}_{\ell}(\hat{r}_1) \right\}$$

$$\times \sum_{\frac{1}{2}} \left\{ \int d\vec{r}_2\, \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} \left[|f_2(r_2)|^2 \left[|C(\kappa_2,\mu_2-1/2)|^2 |Y^{\mu_2-1/2}_{\ell_2}(\hat{r}_2)|^2 \right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + |C(\kappa_2,\mu_2+1/2)|^2\, |Y^{\mu_2+1/2}_{\ell_2}(\hat{r}_2)|^2 \right] Y^{m}_{\ell}(\hat{r}_2) \right.\right.$$

$$+ |g_2(r_2)|^2 \left[|C(-\kappa_2, \mu_2 - 1/2)|^2 \; |Y_{\overline{\ell}_2}^{\mu_2 - 1/2}(\hat{r}_2)|^2 \right.$$

$$\left. + |C(-\kappa_2, \mu_2 + 1/2)|^2 \; |Y_{\overline{\ell}_2}^{\mu_2 + 1/2}(\hat{r}_2)|^2 \right] Y_\ell^m(\hat{r}_2) \Bigg] \Bigg\} \qquad \text{(III-26)}$$

onde utilizamos as abreviações:

$$C(\ell_\kappa, 1/2, j, \mu - \sigma, \sigma) = C(\kappa, \mu - \sigma)$$

$$\ell_{-\kappa} = \overline{\ell} \qquad \text{(III-27)}$$

A realização das integrais angulares nos conduzirá a integrais de três harmônicas esféricas, que são os conhecidos coeficientes de Gaunt[29]:

$$I_{LM}(\ell' m' \mid \ell m) = \int d\Omega \; Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{r}) \; Y_L^M(\hat{r}) \; Y_\ell^m(\hat{r}) \qquad \text{(III-28)}$$

Para que (III-28) não seja nula as seguintes relações:

$$\begin{aligned} M &= m' - m \\ |\ell - \ell'| &\leq L \leq \ell + \ell' \\ \ell + \ell' + L &= \text{par} \end{aligned} \qquad \text{(III-29)}$$

Portanto, feitas as integrais angulares em (III-26) teremos:

$$\sum_2 V_{1212}^{\text{Coul}} = \sum_\ell \frac{4\pi}{2\ell+1} \int_0^\infty dr_1 \; r_1^2 \Bigg\{ |f_1(r_1)|^2 \Big[|C(\kappa_1, \mu_1 - 1/2)|^2$$

$$\times \; I_{\ell 0}(\ell_1 \mu_1 - 1/2 \,|\, \ell_1 \mu_1 - 1/2) + |C(\kappa_1, \mu_1 + 1/2)|^2 \; I_{\ell 0}(\ell_1 \mu_1 + 1/2 \,|\, \ell_1 \mu_1 + 1/2) \Big]$$

$$+ |g_1(r_1)|^2 \Big[|C(-\kappa_1, \mu_1 - 1/2)|^2 \; I_{\ell 0}(\overline{\ell}_1 \mu_1 - 1/2 \,|\, \overline{\ell}_1 \mu_1 - 1/2)$$

$$+ |C(-\kappa_1, \mu_1 + 1/2)|^2 \; I_{\ell 0}(\overline{\ell}_1 \mu_1 + 1/2 \,|\, \overline{\ell}_1 \mu_1 + 1/2) \Big] \Bigg\}$$

$$\times \sum_{2} \int_{0}^{\infty} dr_2 \, r_2^2 \, \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} \left\{ |f_2(r_2)|^2 \left[|C(+\kappa_2, \mu_2 - 1/2)|^2 \, I_{\ell 0}(\ell_2 \mu_2 - 1/2 | \ell_2 \mu_2 - 1/2) \right.\right.$$

$$\left. + |C(\kappa_2, \mu_2 + 1/2)|^2 \, I_{\ell 0}(\ell_2 \mu_2 + 1/2 | \ell_2 \mu_2 + 1/2) \right]$$

$$+ |g_2(r_2)|^2 \left[|C(-\kappa_2, \mu_2 - 1/2)|^2 \, I_{\ell 0}(\bar{\ell}_2 \mu_2 - 1/2 | \bar{\ell}_2 \mu_2 - 1/2) \right.$$

$$\left.\left. + |C(-\kappa_2, \mu_2 + 1/2)|^2 \, I_{\ell 0}(\bar{\ell}_2 \mu_2 + 1/2 | \bar{\ell}_2 \mu_2 + 1/2) \right] \right\} \qquad \text{(III-30)}$$

Denominando:

$$K_{\ell}(r_1) = \sum_{2} \int dr_2 \, r_2^2 \, \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} \left\{ |f_2(r_2)|^2 \left[|C(\kappa_2, \mu_2 - 1/2)|^2 \right.\right.$$

$$\times I_{\ell 0}(\ell_2 \mu_2 - 1/2 | \ell_2 \mu_2 - 1/2) + |C(\kappa_2, \mu_2 + 1/2)|^2$$

$$\left. \times I_{\ell 0}(\ell_2 \mu_2 + 1/2 | \ell_2 \mu_2 + 1/2) \right] + |g_2(r_2)|^2 \left[|C(-\kappa_2, \mu_2 - 1/2)|^2 \right.$$

$$\times I_{\ell 0}(\bar{\ell}_2 \mu_2 - 1/2 | \bar{\ell}_2 \mu_2 - 1/2) + |C(-\kappa_2, \mu_2 + 1/2)|^2$$

$$\left.\left. \times I_{\ell 0}(\bar{\ell}_2 \mu_2 + 1/2 | \bar{\ell}_2 \mu_2 + 1/2) \right] \right\} \qquad \text{(III-31)}$$

e levando-se em conta a ortogonalidade das harmônicas esféricas, temos:

$$\sum_{2} V^{\text{Coul}}_{1212} = \int d\vec{r}_1 \left\{ f_1(r_1) \, C(\kappa_1, \mu_1 - 1/2) \, Y^{\mu_1 - 1/2 *}_{\ell_1}(\hat{r}_1) \, , f_1(r_1) \, C(\kappa_1, \mu_1 + 1/2) \right.$$

$$\times Y^{\mu_1 + 1/2 *}_{\ell_1}(\hat{r}_1) \, , g_1(r_1) \, C(-\kappa_1, \mu_1 - 1/2) \, Y^{\mu_1 - 1/2 *}_{\bar{\ell}_1}(\hat{r}_1) \, ,$$

$$\left. g_1(r_1) \, C(-\kappa_1, \mu_1 + 1/2) \, Y^{\mu_1 + 1/2 *}_{\bar{\ell}_1}(\hat{r}_1) \right\} \times$$

$$\sum_{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \begin{pmatrix} I_{\ell 0}(\ell_1 \mu_1 - 1/2 \,|\, \ell_1 \mu_1 - 1/2) & & & 0 \\ & I_{\ell 0}(\ell_1 \mu_1 + 1/2 \,|\, \ell_1 \mu_1 + 1/2) & & \\ & & I_{\ell 0}(\bar{\ell}_1 \mu_1 - 1/2 \,|\, \bar{\ell}_1 \mu_1 - 1/2) & \\ 0 & & & I_{\ell 0}(\bar{\ell}_1 \mu_1 + 1/2 \,|\, \bar{\ell}_1 \mu_1 + 1/2) \end{pmatrix}$$

$$\times \; K_{\ell}(r_1) \begin{pmatrix} f_1(r_1)\; C(\kappa_1, \mu_1 - 1/2)\; Y_{\ell_1}^{\mu_1 - 1/2}(\hat{r}_1) \\ f_1(r_1)\; C(\kappa_1, \mu_1 + 1/2)\; Y_{\ell_1}^{\mu_1 + 1/2}(\hat{r}_1) \\ g_1(r_1)\; C(-\kappa_1, \mu_1 - 1/2)\; Y_{\bar{\ell}_1}^{\mu_1 - 1/2}(\hat{r}_1) \\ g_1(r_1)\; C(-\kappa_1, \mu_1 + 1/2)\; Y_{\bar{\ell}_1}^{\mu_1 + 1/2}(\hat{r}_1) \end{pmatrix} \qquad \text{(III-32)}$$

Como já dissemos, o spin não é uma constante do movimento no formalismo de Dirac, entretanto podemos calcular seu valor médio para um dado estado. Em particular o valor médio de sua projeção na direção $\hat{z}$ é:

$$\begin{aligned} \langle \kappa,\mu \,|\, \frac{1}{2} \Sigma_z \,|\, \kappa,\mu \rangle = \frac{1}{2} \Big\{ & |C(\kappa,\mu-1/2)|^2 \int dr\, r^2\, |f(r)|^2 \\ & - |C(\kappa,\mu+1/2)|^2 \int dr\, r^2\, |f(r)|^2 \\ & + |C(-\kappa,\mu-1/2)|^2 \int dr\, r^2\, |g(r)|^2 \\ & - |C(-\kappa,\mu+1/2)|^2 \int dr\, r^2\, |g(r)|^2 \Big\} \end{aligned} \qquad \text{(III-33)}$$

Os termos positivos em (III-33) dão a probabilidade de fazermos uma medida do spin e obtermos spin paralelo, os termos negativos

fornecem a probabilidade para spin anti-paralelo. Considerando normalizada a função radial:

$$\int dr\, r^2 \left[|f(r)|^2 + |g(r)|^2 \right] = 1 \qquad \text{(III-34)}$$

e da propriedade dos coeficientes de Clebsh-Gordan:

$$\sum_{\sigma=\pm 1/2} |C(\kappa,\mu-\sigma)|^2 = 1 \qquad \text{(III-35)}$$

as probabilidade a que nos referimos são normalizadas.

Podemos então inferir que, os elementos

$$I_{\ell 0}(\ell_1 \mu_1 - 1/2 | \ell_1 \mu_1 - 1/2) \quad \text{e} \quad I_{\ell 0}(\bar{\ell}_1 \mu_1 - 1/2 | \bar{\ell}_1 \mu_1 - 1/2)$$

da matriz em (III-32) estão vinculados à probabilidade de termos spin paralelo e os outros dois ao spin anti-paralelo.

Essas conclusões, entretanto, nos conduzem a um potencial efetivo onde a forma dos orbitais dados em (III-19) não seria consistente. Em outras palavras, não teríamos mais apenas duas funções radiais $f(r)$ e $g(r)$ mas sim quatro funções radiais. Com o intuito de mantermos a noção de orbital (III-19) consideraremos como a probabilidade de termos spin paralelo, num dado raio r, para cada uma das componentes:

$$P_{\kappa\mu\uparrow}(r) = \frac{|f(r)|^2}{|f(r)|^2 + |g(r)|^2} |C(\kappa,\mu-1/2)|^2$$

$$\bar{P}_{\kappa\mu\uparrow}(r) = \frac{|g(r)|^2}{|f(r)|^2 + |g(r)|^2} |C(-\kappa,\mu-1/2)|^2 \qquad \text{(III-36)}$$

e analogamente para termos spin anti-paralelo:

$$P_{\kappa\mu\downarrow}(r) = \frac{|f(r)|^2}{|f(r)|^2 + |g(r)|^2} |C(\kappa,\mu+1/2)|^2 \qquad \text{(III-37)}$$

$$\overline{P}_{\kappa\mu\downarrow}(r) = \frac{|g(r)|^2}{|f(r)|^2 + |g(r)|^2} |C(-\kappa,\mu+1/2)|^2$$

Dessa maneira teremos um potencial efetivo médio para spin paralelo:

$$V_{\uparrow}^{Coul}(r_1) = \sum_{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ P_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1)\ I_{\ell 0}(\ell_1\mu_1-1/2|\ell_1\mu_1-1/2) + \overline{P}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1)\ I_{\ell 0}(\overline{\ell}_1\mu_1-1/2|\overline{\ell}_1\mu_1-1/2) \right\} K_{\ell}(r_1) \qquad \text{(III-38)}$$

e outro para spin anti-paralelo:

$$V_{\downarrow}^{Coul}(r_1) = \sum_{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ P_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1)\ I_{\ell 0}(\ell_1\mu_1+1/2|\ell_1\mu_1+1/2) + \overline{P}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1)\ I_{\ell 0}(\overline{\ell}_1\mu_1+1/2|\overline{\ell}_1\mu_1+1/2) \right\} K_{\ell}(r_1) \qquad \text{(III-39)}$$

Em cálculos atômicos normalmente é considerado apenas o termo de monopólo ($\ell = 0$) na expansão (III-25). Os coeficientes de Gaunt da forma

$$I_{00}(\ell'm' \mid \ell m) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\ \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} \qquad \text{(III-40)}$$

quaisquer que sejam (ℓ,m) e (ℓ',m'), portanto no caso em que $\ell = 0$ não teremos distinção entre as duas orientações do spin. Assim sendo, para $\ell = 0$ teremos o potencial Coulombiano efetivo:

$$V_{Coul} = \sum_{2} \int dr_2\ r_2^2\ \frac{1}{r_>} \left[|f_2(r_2)|^2 + |g_2(r_2)|^2 \right] \qquad \text{(III-41)}$$

que é utilizado comumente.

Para outros valores de ℓ, entretanto, teremos contribuições diferentes para as duas orientações de spin. Nos cálcu-

los que efetuamos neste trabalho, consideramos outros valores além de $\ell = 0$ compatíveis com as condições (III-29).

- IV -

POTENCIAL EFETIVO

IV-1. TERMO MAGNÉTICO DIRETO

A amplitude de probabilidade para o espalhamento direto referente a interação de duas correntes, que denominamos termo magnético direto, é:

$$\sum_{2} V^{Mag}_{1\,2\,1\,2} = \sum_{2} \langle 1\,2| - \frac{1}{2} \frac{\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |1\,2\rangle \qquad \text{(IV-1)}$$

Utilizando os biespinores esféricos (III-19) temos:

$$\sum_{2} V^{Mag}_{1\,2\,1\,2} = \int d\vec{r}_1 \; \psi^{+}_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1)$$

$$\times \left[\sum_{2} \int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \left(- \frac{1}{2} \frac{\vec{\alpha}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \cdot \vec{\alpha}_1 \right] \psi_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-2)}$$

O termo entre colchetes em (IV-2), pelo que já vimos, pode ser interpretado como um potencial efetivo para essa interação:

$$V^{Mag}(\vec{r}_1,\sigma_1) = - \frac{1}{2} \sum_{2} \int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{\vec{\alpha}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \cdot \vec{\alpha}_1 \qquad \text{(IV-3)}$$

Esse potencial depende das coordenadas espaciais e de spin do elétron denominado 1. Inicialmente faremos uma média nas coordenadas de spin do elétron 1 em (IV-3).

Em coordenadas esféricas o produto escalar na expressão (IV-3) fica:

$$\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 = \alpha^r_1 \, \alpha^r_2 + \alpha^\theta_1 \, \alpha^\theta_2 + \alpha^\phi_1 \, \alpha^\phi_2 \qquad \text{(IV-4)}$$

sendo que as matrizes de Pauli, que definem as matrizes de Dirac, quando utilizamos coordenadas esféricas são:

$$\sigma^r = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta & -\text{sen}\theta\, e^{-i\phi} \\ \text{sen}\theta\, e^{i\phi} & \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$\sigma^\theta = \begin{pmatrix} -\text{sen}\theta & \cos\theta\, e^{-i\phi} \\ \cos\theta\, e^{i\phi} & \text{sen}\theta \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-5)}$$

$$\sigma^\phi = \begin{pmatrix} 0 & -i\, e^{-i\phi} \\ i\, e^{i\phi} & 0 \end{pmatrix}$$

Para obtermos o valor médio do spin do elétron 1 na direção $\hat{z}$ devemos utilizar os espinores contravariantes[15]:

$$\chi^{1/2}(\theta,\phi) = \begin{pmatrix} e^{i\phi/2} & \cos\theta/2 \\ -e^{i\phi/2} & \text{sen}\theta/2 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-6)}$$

referente ao spin paralelo, e:

$$\chi^{-1/2}(\theta,\phi) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & \text{sen}\theta/2 \\ e^{-i\phi/2} & \cos\theta/2 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-7)}$$

ao spin anti-paralelo.

Assim sendo definimos a média do operador $\vec{\alpha}_1$ para o caso spin paralelo sob a forma:

$$\langle\uparrow|\,\vec{\alpha}_1\,|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \chi^{1/2}(\theta,\phi)\,\vec{\sigma}_1\,\chi^{1/2}(\theta,\phi) \\ \chi^{1/2}(\theta,\phi)\,\vec{\sigma}_1\,\chi^{1/2}(\theta,\phi) & 0 \end{pmatrix}$$

(IV-8)

onde mantivemos o caráter ímpar do operador $\vec{\alpha}_1$. Para o caso spin anti-paralelo obtemos o mesmo resultado que (IV-8) com o sinal trocado.

Realizando-se a média para spin paralelo em (IV-3) e também a média esférica nas coordenadas angulares θ_1 e ϕ_1, a fim de que o potencial efetivo independa da direção temos:

$$
\begin{aligned}
V_{\uparrow}^{Mag}(r_1) = -\frac{1}{2}\sum_{\frac{1}{2}}\Bigg\{ & \int d\vec{r}_2\ \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\ \alpha_2^{r}\ \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \\
& \times \Bigg\{ \frac{2}{15}\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\ \frac{r_<^{2}}{r_>^{3}}\ Y_2^{o}(\hat{r}_2) + \frac{\sqrt{4\pi}}{3}\ \frac{1}{r_>}\ Y_o^{o}(\hat{r}_2) \\
& + \sum_{\ell\text{-impar}} \frac{1}{2\ell+1}\ \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}} \left[I^{r}_{\ell,-1} Y_\ell^{-1}(\hat{r}_2) + I^{r}_{\ell,1} Y_\ell^{1}(\hat{r}_2) \right] \Bigg\} \\
& + \int d\vec{r}_2\ \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\ \alpha_2^{\theta}\ \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \Bigg\{ \frac{1}{30}\sqrt{\frac{24\pi}{5}}\ \frac{r_<^{2}}{r_>^{3}} \\
& \times \left[Y_2^{1}(\hat{r}_2) - Y_2^{-1}(\hat{r}_2) \right] + \sum_{\ell\text{-impar}} \frac{1}{2\ell+1}\ \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}}\ I^{\theta}_{\ell,0} Y_\ell^{o}(\hat{r}_2) \Bigg\} \\
& + \int d\vec{r}_2\ \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\ \alpha_2^{\phi}\ \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \\
& \times \Bigg\{ \frac{i}{6}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}\ \frac{r_<}{r_>^{2}} \left[Y_1^{1} + Y_1^{-1} \right] \Bigg\} \Bigg\} \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}
\qquad \text{(IV-9)}
$$

onde

$$
\begin{aligned}
I^{r}_{\ell,-1} &= \pi\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\ \frac{(\ell+1)!}{(\ell-1)!}} \int_{-1}^{1} dx\ P_\ell^{-1}(x)\ (1-x^2) \\
I^{r}_{\ell,1} &= \pi\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\ \frac{(\ell-1)!}{(\ell+1)!}} \int_{-1}^{1} dx\ P_\ell^{1}(x)\ (1-x^2) \qquad \text{(IV-10)} \\
I^{\theta}_{\ell,0} &= -2\pi\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \int_{-1}^{1} dx\ P_\ell(x)\ (1-x^2)^{1/2}\ x
\end{aligned}
$$

sendo $P_\ell^{m}(x)$ os polinômios associados de Legendre e I a matriz identidade 2×2.

Substituindo explicitamente os biespinores $\psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)$, as componentes do operador $\vec{\alpha}_2$ e fazendo as integrais angulares em (IV-9) obtemos:

$$V_{\uparrow}^{Mag}(r_1) = -\frac{i}{15}\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\sum_{2}\int_0^\infty dr_2\, r_2^2\,\frac{r_<^2}{r_>^3}\, f_2(r_2)\, g_2(r_2)$$

$$\times\Big\{\, |C(\kappa_2,\mu_2-1/2)|^2\; I_{20}(\ell_2\mu_2-1/2|\ell_2\mu_2-1/2)$$

$$+\; |C(\kappa_2,\mu_2+1/2)|^2\; I_{20}(\ell_2\mu_2+1/2|\ell_2\mu_2+1/2)$$

$$-\; |C(-\kappa_2,\mu_2-1/2)|^2\; I_{20}(\bar{\ell}_2\mu_2-1/2|\bar{\ell}_2\mu_2-1/2)$$

$$-\; |C(-\kappa_2,\mu_2+1/2)|^2\; I_{20}(\bar{\ell}_2\mu_2+1/2|\bar{\ell}_2\mu_2+1/2)\,\Big\}\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-11)}$$

O operador matricial em (IV-11) quando aplicado a um biespinor resulta num biespinor com as componentes trocadas:

$$\begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f(r)\;\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \\ i\,g(r)\;\chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\,g(r)\;\chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r},\sigma) \\ f(r)\;\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-12)}$$

Entretanto, para que o potencial (IV-11) possa ser utilizado num sistema de equações radiais para uma partícula devemos substituir o operador matricial em (IV-11) por outro, que seja ímpar também mas que não altere a parte spin-angular dos biespinores.

Da propriedade dos espinores esféricos bem conhecida[27]

$$\sigma_r\,\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) = -\chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r},\sigma) \qquad \text{(IV-13)}$$

Temos como candidato natural para essa substituição é:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\sigma_r \\ -\sigma_r & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-14)}$$

pois temos:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\sigma_r \\ -\sigma_r & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f(r)\ \chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r},\sigma) \\ i\ g(r)\ \chi^{\mu}_{-\kappa}(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\ g(r)\ \chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r},\sigma) \\ f(r)\ \chi^{\mu}_{-\kappa}(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-15)}$$

Dessa maneira teremos um potencial efetivo para spin paralelo dado por:

$$V^{Mag}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) = \left[P_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) + \overline{P}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1)\right] V^{Mag}(r_1) \begin{pmatrix} 0 & -\sigma^r \\ -\sigma^r & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-16)}$$

e para spin anti-paralelo:

$$V^{Mag}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) = -\left[P_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) + \overline{P}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1)\right] V^{Mag}(r_1) \begin{pmatrix} 0 & -\sigma^r \\ -\sigma^r & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-17)}$$

onde

$$\begin{aligned} V^{Mag}(r_1) = -\frac{i}{15}\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_{2} \int_0^{\infty} dr_2\ r_2^2\ \frac{r_<^2}{r_>^3}\ f_2(r_2)\ g_2(r_2) \\ \times \Big\{ |C(\kappa_2,\mu_2-1/2)|^2\ I_{20}(\ell_2\mu_2-1/2|\ell_2\mu_2-1/2) \\ + |C(\kappa_2,\mu_2+1/2)|^2\ I_{20}(\ell_2\mu_2+1/2|\ell_2\mu_2+1/2) \\ - |C(-\kappa_2,\mu_2-1/2)|^2\ I_{20}(\overline{\ell}_2\mu_2-1/2|\overline{\ell}_2\mu_2-1/2) \\ - |C(-\kappa_2,\mu_2+1/2)|^2\ I_{20}(\overline{\ell}_2\mu_2+1/2|\overline{\ell}_2\mu_2+1/2) \Big\} \end{aligned} \qquad \text{(IV-18)}$$

IV-2. TERMO DE RETARDAMENTO DIRETO

A amplitude de probabilidade para esse espalhamento é:

$$\sum_{\ell} V^{Ret}_{1212} = \sum_{\ell} \langle 12| - \frac{1}{2} \frac{(\vec{\alpha}_1 . \vec{n})(\vec{\alpha}_2 . \vec{n})}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |12\rangle \qquad \text{(IV-19)}$$

O potencial efetivo por sua vez é dado por:

$$V^{Ret}(\vec{r}_1,\sigma_1) = -\frac{1}{2} \sum_{2} \int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{(\vec{\alpha}_1 . \vec{n})(\vec{\alpha}_2 . \vec{n})}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \qquad \text{(IV-20)}$$

substituindo explicitamente o versor $\vec{n}$ temos:

$$V^{Ret}(\vec{r}_1,\sigma_1) = -\frac{1}{2} \sum_{2} \int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{(\vec{\alpha}_1 . \vec{r}_1 - \vec{\alpha}_1 . \vec{r}_2)(\vec{\alpha}_2 . \vec{r}_1 - \vec{\alpha}_2 . \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \qquad \text{(IV-21)}$$

Como no caso do termo magnético direto, realizaremos primeiramente a média sobre as coordenadas de spin do elétron 1. Considerando-se o vetor $\vec{r}_2$ coincidente com o eixo $\hat{z}$ o operador em (IV-21) fica:

$$\begin{aligned} V^{Ret}(\vec{r}_1,\sigma_1) = -\frac{1}{2} \sum_{2} \Bigg\{ & \left[\int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{\alpha_2^r}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right] r_1^2 \, \alpha_1^r \\ & - \left[\int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{r_2 \, \alpha_2^r}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right] r_1 \, \alpha_1^r \\ & - \left[\int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{r_2 \, \alpha_2^r}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right] r_1 \, \alpha_1^z \\ & + \left[\int d\vec{r}_2 \; \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \frac{r_2^2 \, \alpha_2^r}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right] \alpha_1^z \Bigg\} \end{aligned} \qquad \text{(IV-22)}$$

Realizando-se a média sobre as coordenadas de spin, pa

ra o caso spin paralelo e a média esférica sobre as coordenadas angulares, utilizando a expansão:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} = \frac{1}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_<^n}{r_>^{n+3}} T_n^1(\cos\theta_1) \qquad \text{(IV-23)}$$

onde $T_n^1(\cos\theta_1)$ são os polinômios de Gegenbauer[30], obtemos:

$$V_{\uparrow}^{Ret}(r_1) = -\frac{1}{12} \sum_2 \sum_n \left\{ I_1\, r_1^2 \int d\vec{r}_2 \frac{r_<^n}{r_>^{n+3}} \psi^+_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\, \alpha_2^r\, \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right.$$

$$- I_1\, r_1 \int d\vec{r}_2\, r_2 \frac{r_<^n}{r_>^{n+3}} \psi^+_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\, \alpha_2^r\, \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)$$

$$- I_2\, r_1 \int d\vec{r}_2\, r_2 \frac{r_<^n}{r_>^{n+3}} \psi^+_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\, \alpha_2^r\, \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)$$

$$\left. + I_2 \int d\vec{r}_2\, r_2^2 \frac{r_<^n}{r_>^{n+3}} \psi^+_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\, \alpha_2^r\, \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right\} \qquad \text{(IV-24)}$$

onde

$$I_1 = \int_0^{\pi} d\theta_1\, \mathrm{sen}\theta_1\, \cos^2\theta_1\, T_n^1(\cos\theta_1)$$

$$I_2 = \int_0^{\pi} d\theta_1\, \mathrm{sen}\theta_1\, \cos\theta_1\, T_n^1(\cos\theta_1) \qquad \text{(IV-25)}$$

Como temos:

$$\left[f(r)\, \chi_\kappa^{\mu^+}(\hat{r},\sigma)\, ,\, -i\, g(r)\, \chi_{-\kappa}^{\mu^+}(\hat{r},\sigma) \right] \begin{pmatrix} 0 & \sigma^r \\ \sigma^r & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f(r)\, \chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma) \\ i\, g(r)\, \chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} =$$

$$= -i\, f(r)\, g(r)\, |\chi_\kappa^\mu(\hat{r},\sigma)|^2 + i\, f(r)\, g(r)\, |\chi_{-\kappa}^\mu(\hat{r},\sigma)|^2 \qquad \text{(IV-26)}$$

realizando-se as integrais angulares em (IV-24) devido a ortonormalidade dos espinores o resultado final será nulo. O mesmo re-

sultado vale para spin anti-paralelo. Com isso demonstramos o resultado que havíamos adiantado no capítulo anterior.

IV-3. TERMO DE "EXCHANGE" REFERENTE À INTERAÇÃO COULOMBIANA INSTANTÂNEA

A amplitude de probabilidade para esse processo é:

$$\sum_{\frac{1}{2}} U^{Coul}_{1212} = -\sum_{\frac{1}{2}} \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \psi^{+}_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \otimes \psi^{+}_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)$$

$$\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \otimes \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-27)}$$

Como já dissemos, este é um termo não local; para tratá-lo consideraremos que, o gás de elétrons real possa ser aproximado localmente (na vizinhança imediata de cada ponto) por um gás de elétrons livres degenerado (aproximação de Slater).

A fim de que possamos obter um potencial efetivo de "exchange", que leva em conta a polarização de spin, não utilizaremos ondas planas na descrição do elétron livre, mas sim ondas esféricas[15]:

$$\phi_{p\kappa\mu}(\vec{r},\sigma) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{p}{\sqrt{2\varepsilon}} \begin{pmatrix} \sqrt{\varepsilon + c^2}\; j_\ell(pr)\; \chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r},\sigma) \\ i\sqrt{\varepsilon - c^2}\; j_{\bar{\ell}}(pr)\; \chi^{\mu}_{-\kappa}(\hat{r},\sigma) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-28)}$$

onde p é o vetor de onda do elétron, que nas unidades que estamos utilizando é igual ao momento linear; ε é a energia total do elétron e $j_\ell(pr)$ são as funções de Bessel esféricas, que são definidas a partir das funções de Bessel cilíndricas por:

$$j_\ell(pr) = \left(\frac{\pi}{2pr}\right)^{1/2} J_{\ell+1/2}(pr) \qquad \text{(IV-29)}$$

Substituindo (IV-28) em (IV-27) e utilizando proprieda

des do produto direto de matrizes, temos:

$$\sum_{\frac{1}{2}} U^{Coul}_{1221} = - \sum_{p_2,\kappa_2,\mu_2} \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\times \left[\phi^{+}_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \right] \otimes \left[\phi^{+}_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) \right] \quad \text{(IV-30)}$$

onde as somas sobre κ_2 e μ_2 são realizadas sobre todos os valores possíveis desses números quânticos, e a soma sobre p_2 está restrita a valores positivos, devido ao Hamiltoniano de interação que utilizamos, e limitada por um momento máximo, que depende da densidade do gás (momento de Fermi).

Utilizando a relação:

$$j_0(p|\vec{r} - \vec{r}'|) = 4\pi \sum_{\ell,m} j_\ell(pr) \, j_\ell(pr') \, Y^m_\ell(\hat{r}) \, Y^{m*}_\ell(\hat{r}') \quad \text{(IV-31)}$$

e a propriedade dos coeficientes de Clebsh-Gordan:

$$\sum_j C(j_1 j_2 j \, ; \, m_1, m-m_1) \, C(j_1 j_2 j \, ; \, m_1', m'-m_1') = \delta_{mm_1'} \, \delta_{mm'} \quad \text{(IV-32)}$$

temos:

$$\sum_{\substack{\kappa\mu \\ \ell \text{ fixo}}} \chi^{+\mu}_\kappa(\hat{r}',\sigma') \, \chi^\mu_\kappa(\hat{r},\sigma) = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_m Y^m_\ell(\hat{r}) \, Y^{m*}_\ell(\hat{r}') \quad \text{(IV-33)}$$

onde ℓ fixo significa $j = \ell \pm 1/2$ e $\delta_{\sigma\sigma'}$ é o delta de Kronecker relativo às duas orientações do spin.

Dessa maneira, por (IV-31) e (IV-33) podemos escrever:

$$j_0(p|\vec{r} - \vec{r}'|) \, \delta_{\sigma\sigma'} = 4\pi \sum_{\kappa,\mu} j_\ell(pr) j_\ell(pr') \, \chi^{+\mu}_\kappa(\hat{r}',\sigma') \, \chi^\mu_\kappa(\hat{r},\sigma) \quad \text{(IV-34)}$$

A partir de (IV-34) temos:

$$\sum_{\kappa_2\mu_2} \phi^{+}_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) \, \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) = \frac{1}{2\pi^2} \, p_2^2 \, j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \, \delta_{\sigma_1\sigma_2} \quad \text{(IV-35)}$$

que pode ser interpretada fisicamente, quando $\vec{r}_2$ tende a $\vec{r}_1$, como sendo proporcional a densidade de carga nesse ponto quando as orientações de spin coincidem.

Podemos então reescrever (IV-30) sob a forma:

$$\sum_2 U^{Coul}_{1221} = -\sum_{p_2} \frac{p_2^2}{2\pi^2} \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \phi^+_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1)\, \frac{j_0(p_2|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

$$\times \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \qquad \text{(IV-36)}$$

onde agora $\delta_{\sigma_1\sigma_2}$ representa a matriz identidade 2×2.

Vamos agora fazer a mudança de variável em (IV-36)

$$\vec{r}_2 = \vec{r} + \vec{r}_1 \qquad \text{(IV-37)}$$

e considerando $\vec{r}_1$ fixo, temos:

$$d\vec{r}_2 = d\vec{r} \qquad \text{(IV-38)}$$

Através da relação[31]:

$$Y^m_\ell(\hat{r})\, j_\ell(pr) = (-i)^\ell\, Y^m_\ell\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip}\right) j_0(pr) \qquad \text{(IV-39)}$$

e da definição dos espinores esféricos obtemos:

$$\chi^\mu_\kappa(\hat{r},\sigma)\, j_\ell(pr) = (-i)^\ell\, \chi^\mu_\kappa\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip},\sigma\right) j_0(pr) \qquad \text{(IV-40)}$$

Então podemos escrever a grande componente de $\phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}+\vec{r}_1,\sigma_2)$, por exemplo, sob a forma:

$$j_{\ell_1}(p_1|\vec{r}_1+\vec{r}|)\, \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\widehat{r_1+r},\sigma_2) = (-i)^{\ell_1}\, \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1},\sigma_2\right) j_0(p_1|\vec{r}_1+\vec{r}|) \qquad \text{(IV-41)}$$

onde por simplicidade omitimos o fator $\sqrt{\dfrac{\varepsilon_1 + c^2}{2\varepsilon_1}}$.

Por (IV-34) e (IV-40) temos:

$$j_{\ell_1}(p_1|\vec{r}_1+\vec{r}|)\ \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\widehat{r_1+r},\sigma_2)\ \delta_{\sigma_1\sigma_2} = 4\pi \sum_{\kappa\mu} i^{\ell-\ell_1}\chi^{\mu_1}_{\kappa_1}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1},\sigma_2\right)$$

$$\times\ \chi^{\mu^+}_{\kappa}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1},\sigma_2\right) j_0(p_1 r)\ j_\ell(p_1 r_1)\ \chi^{\mu}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-41)}$$

Pela definição dos espinores esféricos:

$$\chi^{\mu_1}_{\kappa_1}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1},\sigma_2\right)\chi^{\mu^+}_{\kappa}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1},\sigma_2\right) = \sum_{\sigma\sigma'} C(\kappa_1,\mu_1-\sigma)\ C(\kappa,\mu-\sigma')$$

$$\times\ Y^{\mu_1-\sigma}_{\ell_1}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1}\right) Y^{\mu-\sigma'*}_{\ell}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1}\right)\chi^{\sigma}(\sigma_2)\ \chi^{\sigma'+}(\sigma_2) \qquad \text{(IV-42)}$$

Através dos coeficientes de Gaunt (III-28) podemos escrever:

$$Y^{\mu_1-\sigma}_{\ell_1}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1}\right)Y^{\mu-\sigma'*}_{\ell}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1}\right) = \sum_{L} I_{LM}(\ell_1\mu_1-\sigma|\ell\mu-\sigma')\ Y^{M}_{L}\left(\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}}{ip_1}\right) \qquad \text{(IV-43)}$$

onde L e M satisfazem as condições (III-29).

Portanto, por (IV-43) e (IV-39) temos:

$$j_{\ell_1}(p_1|\vec{r}_1+\vec{r}|)\ \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\widehat{r_1+r},\sigma_2)\ \delta_{\sigma_1\sigma_2} = 4\pi \sum_{\kappa\mu}\sum_{\sigma\sigma'}\sum_{L} i^{\ell-\ell_1+L}$$

$$C(\kappa_1,\mu_1-\sigma)C(\kappa,\mu-\sigma')\ I_{LM}(\ell_1\mu_1-\sigma|\ell\mu-\sigma')\ Y^{M}_{L}(\hat{r})\ j_L(p_1 r)\ \chi^{\sigma}(\sigma_2)\ \chi^{\sigma'+}(\sigma_2)$$

$$j_\ell(p_1 r_1)\ \chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-44)}$$

Para a pequena componente de $\phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1+\vec{r},\sigma_2)$ obtemos uma expressão anãloga, substituindo κ_1 por $-\kappa_1$, ℓ_1 por $\bar{\ell}_1$.

Substituindo (IV-44) e seu anãlogo em (IV-36) e fazendo-se as integrais angulares correspondentes a variável $\vec{r}$ tere

mos pela ortogonalidade das harmônicas esféricas:

$$\sqrt{4\pi}\ \delta_{L,0}\ \delta_{M,0} \qquad \text{(IV-45)}$$

Portanto, por (III-40) e pela propriedade dos coeficientes de Clebsh-Gordan:

$$\sum_{\substack{\kappa\mu \\ \ell\ \text{fixo}}} C(\kappa,\mu-\sigma')\ C(\kappa,\mu-\sigma'') = \delta_{\sigma'\sigma''} \qquad \text{(IV-46)}$$

temos que, realizadas as integrais angulares na variável $\vec{r}_1$ a expressão (IV-36) fica:

$$\begin{aligned}\sum_{\frac{1}{2}} U^{\text{Coul}}_{1221} = &\left\{ -\int_0^\infty dr_1\ r_1^2\ p_1^2\ \frac{(\varepsilon_1 + c^2)}{2\varepsilon_1}\ j_{\ell_1}(p_1 r_1) \left[|C(\kappa_1,\mu_1-1/2)|^2 \right.\right. \\ &\left.\left. + |C(\kappa_1,\mu_1+1/2)|^2 \right] \frac{2}{\pi} \sum_{p_2} p_2^2 \int_0^\infty dr\ r\ j_0(p_1 r)\ j_0(p_2 r) \right\} \\ &+ \left\{ -\int_0^\infty dr_1\ r_1^2\ p_1^2\ \frac{(\varepsilon_1 - c^2)}{2\varepsilon_1}\ j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_1) \left[|C(-\kappa_1,\mu_1-1/2)|^2 \right.\right. \\ &\left.\left. + |C(-\kappa_1,\mu_1+1/2)|^2 \right] \frac{2}{\pi} \sum_{p_2} p_2^2 \int_0^\infty dr\ r\ j_0(p_1 r)\ j_0(p_2 r) \right\}\end{aligned} \qquad \text{(IV-47)}$$

através da ortogonalidade das harmônicas esféricas podemos reconstituir o biespinor esférico correspondente ao elétron 1 e reescrever (IV-47) sob a forma:

$$\begin{aligned}\sum_{\frac{1}{2}} U^{\text{Coul}}_{1221} = &\int d\vec{r}_1\ \phi^+_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \left[-\frac{2}{\pi} \sum_{p_2} p_2^2 \int_0^\infty dr\ r\ j_0(p_1 r)\ j_0(p_2 r) \right. \\ &\left. \times \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \right] \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1)\end{aligned} \qquad \text{(IV-48)}$$

O termo entre colchetes em (IV-48) é o potencial efetivo de "exchange" para a interação Coulombiana instantânea.

A integral em r na expressão (IV-48) tem como solução[32]:

$$\int_0^\infty dr\, r\, j_0(p_1 r)\, j_0(p_2 r) = \frac{1}{2}\frac{1}{p_1 p_2} \ell n \left| \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \right| \qquad \text{(IV-49)}$$

Para realizar a soma sobre o momento p_2 vamos transformar a somatória numa integral. Como estamos utilizando ondas esféricas, em nossos cálculos, devemos lembrar o resultado que a densidade de estados independe das condições de contôrno do problema[33]. Como já realizamos as somas sobre κ_2 e μ_2

$$\sum_{p_2} \longrightarrow \int dp_2 \qquad \text{(IV-50)}$$

Para introduzirmos a polarização de spin vamos considerar que temos em média dois gases eletrônicos com orientações de spin paralelo e anti-paralelo. Esses dois gases possuem as densidades:

$$\tilde{\rho}_\uparrow(r) = \sum \left[|C(\kappa,\mu-1/2)|^2\, |f(r)|^2 + |C(-\kappa,\mu-1/2)|^2\, |g(r)|^2 \right]$$

$$\tilde{\rho}_\downarrow(r) = \sum \left[|C(\kappa,\mu+1/2)|^2\, |f(r)|^2 + |C(-\kappa,\mu+1/2)|^2\, |g(r)|^2 \right] \qquad \text{(IV-51)}$$

onde as somas são feitas sobre todos os estados ocupados. Podemos então definir um momento de Fermi médio para cada um dos gases:

$$\tilde{k}_{F\uparrow} = \left(6\pi^2\, \tilde{\rho}_\uparrow\right)^{1/3}$$

$$\tilde{k}_{F\downarrow} = \left(6\pi^2\, \tilde{\rho}_\downarrow\right)^{1/3} \qquad \text{(IV-52)}$$

Portanto, a integral (IV-50) deve ser feita até $\tilde{k}_{F\uparrow}$ quando se trata de spin paralelo e até $\tilde{k}_{F\downarrow}$ quando se trata de spin anti-paralelo. A integral:

$$\frac{1}{\pi}\int_0^{\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow}} dp_2 \frac{p_2}{p_1} \ell n \left| \frac{p_1+p_2}{p_1+p_2} \right| = \frac{1}{\pi}\left[\frac{\tilde{k}^2_{F\uparrow\downarrow} - p_1^2}{2p_1} \ell n \left| \frac{\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} + p_1}{\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} - p_1} \right| + \tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} \right] \tag{IV-53}$$

é a conhecida expressão para o exchange de um gás de elétrons livres.

A expressão (IV-53) mostra que o potencial efetivo depende do momento p_1. Para eliminarmos essa dependência vamos lançar mão da segunda hipótese de Slater que todos os elétrons estão submetidos a um mesmo potencial de "exchange". Para tanto vamos fazer uma média de (IV-53) na esfera de Fermi:

$$\frac{1}{\Omega_{F\uparrow\downarrow}}\int_0^{\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow}} d\vec{p}_1 \frac{1}{\pi}\left[\frac{\tilde{k}^2_{F\uparrow\downarrow} - p_1^2}{2p_1} \ell n \left| \frac{\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} + p_1}{\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} - p_1} \right| + \tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} \right] = \frac{3}{\pi}\tilde{k}_{F\uparrow\downarrow} \tag{IV-54}$$

onde Ω_F é o volume da esfera de Fermi. A expressão (IV-54) é a conhecida aproximação de Slater para o "exchange".

Com isso teremos um potencial efetivo de "exchange" para a interação Coulombiana instantânea relativo ao spin paralelo dado por:

$$U^{Coul}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) = -\left[P_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) + \overline{P}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) \right] \frac{3}{\pi}\tilde{k}_{F\uparrow} \tag{IV-55}$$

e outro para spin anti-paralelo:

$$U^{Coul}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) = -\left[P_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) + \overline{P}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) \right] \frac{3}{\pi}\tilde{k}_{F\downarrow} \tag{IV-56}$$

IV-4. TERMO DE EXCHANGE REFERENTE À INTERAÇÃO MAGNÉTICA

A amplitude de probabilidade para esse caso é:

$$\sum_2 U^{Mag}_{1221} = \sum_2 \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \psi^+_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \otimes \psi^+_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)$$

$$\times \frac{\vec{\alpha}_1\cdot\vec{\alpha}_2}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, \psi_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \otimes \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-57)}$$

Utilizando-se a aproximação local vista na seção anterior:

$$\sum_2 U^{Mag}_{1221} = \sum_{p_2\kappa_2\mu_2} \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \frac{1}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\times \left(\phi^+_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1)\, \vec{\alpha}_2\, \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2)\right)\left(\phi^+_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\, \vec{\alpha}_1\, \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1)\right)$$

(IV-58)

Analisemos inicialmente o termo:

$$\phi^+_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\, \vec{\alpha}_1\, \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-59)}$$

Pela definição das matrizes $\vec{\alpha}$:

$$\vec{\alpha}_1\, \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) = \frac{p_2}{\sqrt{\pi\varepsilon_2}} \begin{pmatrix} i\,\vec{\sigma}_1 \sqrt{\varepsilon_2 - c^2}\; j_{\bar{\ell}_2}(p_2 r_1)\; \chi^{\mu_2}_{-\kappa_2}(\hat{r}_1,\sigma_1) \\ \vec{\sigma}_1 \sqrt{\varepsilon_2 + c^2}\; j_{\ell_2}(p_2 r_1)\; \chi^{\mu_2}_{\kappa_2}(\hat{r}_1,\sigma_1) \end{pmatrix}$$

(IV-60)

Da equação de Dirac para a partícula livre podemos reescrever (IV-60) sob a forma:

$$\vec{\alpha}_1\, \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) = \frac{p_2}{\sqrt{\pi\varepsilon_2}} \begin{pmatrix} \dfrac{c\,\vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)}{\sqrt{\varepsilon_2 + c^2}}\; j_{\ell_2}(p_2 r_1)\; \chi^{\mu_2}_{\kappa_2}(\hat{r}_1,\sigma_1) \\ \dfrac{i\,c\,\vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)}{\sqrt{\varepsilon_2 - c^2}}\; j_{\bar{\ell}_2}(p_2 r_1)\; \chi^{\mu_2}_{-\kappa_2}(\hat{r}_1,\sigma_1) \end{pmatrix}$$

(IV-61)

onde $\vec{p}_1$ é o operador momento referente à coordenada 1.

Como os operadores $\vec{\sigma}_1$ e $\vec{p}_1$ agem apenas sobre a coordenada 1 podemos reescrever (IV-59):

$$\frac{p_2^2}{\pi\varepsilon_2}\left[\begin{array}{l} c\ \vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)\left[j_{\ell_2}(p_2r_1)j_{\ell_2}(p_2r_2)\ \chi^{\mu_2^+}_{\kappa_2}(\hat{r}_2,\sigma_2)\chi^{\mu_2}_{\kappa_2}(\hat{r}_1,\sigma_1)\right] \\ c\ \vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)\left[j_{\bar{\ell}_2}(p_2r_1)j_{\bar{\ell}_2}(p_2r_2)\ \chi^{\mu_2^+}_{-\kappa_2}(\hat{r}_2,\sigma_2)\chi^{\mu_2}_{-\kappa_2}(\hat{r}_1,\sigma_1)\right] \end{array}\right] \tag{IV-62}$$

Podemos agora realizar a soma em κ_2 e μ_2 como em (IV-34) resultando:

$$\sum_{\kappa_2\mu_2}\phi^+_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)\ \vec{\alpha}_1\ \phi_{p_2\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1)$$

$$= \frac{p_2^2}{4\pi^2\varepsilon_2}\ c\ \vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)\ j_0(p_2|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)\begin{pmatrix}\delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0\\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2}\end{pmatrix} \tag{IV-63}$$

Teremos então em (IV-58):

$$\frac{1}{2}\ U^{Mag}_{1221} = \frac{1}{2}\sum_{p_2}\iint d\vec{r}_1\ d\vec{r}_2\ \phi^+_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1)\ \frac{p_2^2\ c}{4\pi^2\varepsilon_2|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

$$\vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)\ j_0(p_2|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)\begin{pmatrix}\delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0\\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2}\end{pmatrix}\vec{\alpha}_2\ \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \tag{IV-64}$$

Devido à igualdade nos índices de spin, vamos substituir o operador $\vec{\sigma}_1(\vec{\sigma}_1\cdot\vec{p}_1)$ por $-\vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)$, sendo que o sinal negativo provém da troca $\vec{p}_1$ por $\vec{p}_2$. É imediato que:

$$-\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\ \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)\ j_0(p_2|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)\begin{pmatrix}\delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0\\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2}\end{pmatrix} =$$

$$= - \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2) \left[\frac{j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \right] +$$

$$+ \; j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \; \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} =$$

$$= - \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2) \left[\left[\frac{j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \right] \right] +$$

$$- \vec{\sigma}_2\left[\vec{\sigma}_2.(\widehat{r_1 - r_2})\right] \left[\left[\frac{j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{i|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2} \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \right] \right] \qquad \text{(IV-65)}$$

Dessa maneira, (IV-64) pode ser escrita como a soma de dois termos:

$$\sum_{\frac{1}{2}} U^{Mag}_{1221} = \frac{1}{2} \sum_{p_2} \frac{p_2^2 \, c}{4\pi^2 \varepsilon_2} \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \, \phi^+_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \left\{ -\vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2) \right.$$

$$\left. \times \left[j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \right] \right\} \vec{\alpha}_2 \, \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{p_2} \frac{p_2^2 \, c}{4\pi^2 \varepsilon_2} \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \, \phi^+_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \left\{ \vec{\sigma}_2\left[\vec{\sigma}_2.(\widehat{r_1 - r_2})\right] \right.$$

$$\left. \times \left[\frac{i j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2} \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} \right] \right\} \vec{\alpha}_2 \, \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \qquad \text{(IV-66)}$$

Inicialmente, analisaremos o primeiro termo do lado direito de (IV-66). Analogamente a (IV-61) temos:

$$\vec{\alpha}_2\ \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) = \frac{p_1}{\sqrt{\pi\varepsilon_1}} \begin{pmatrix} \dfrac{c\ \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)}{\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}}\ j_{\ell_1}(p_1 r_2)\chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \\ \dfrac{i\,c\ \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)}{\sqrt{\varepsilon_1 - c^2}}\ j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_2)\chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \end{pmatrix} \tag{IV-67}$$

como

$$\left[-\ \vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2) \right]^+ = (\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)\ \vec{\sigma}_2 \tag{IV-68}$$

teremos no primeiro termo de (IV-66) o produto:

$$(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)\ \vec{\sigma}_2\cdot\vec{\sigma}_2(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2) = 3(\vec{\sigma}_2\cdot\vec{p}_2)^2 = 3(\vec{p}_2)^2 \tag{IV-69}$$

Como

$$(\vec{p})^2\ j_\ell(p'r)\ \chi^\mu_\kappa(\hat{r},\sigma) = (p')^2\ j_\ell(p'r)\ \chi^\mu_\kappa(\hat{r},\sigma) \tag{IV-70}$$

o primeiro termo de (IV-66) fica:

$$\frac{1}{2}\sum_{p_2}\frac{p_1^{\,2}\ p_2^{\,2}}{(2\varepsilon_1\ 2\varepsilon_2)\pi^3}\iint d\vec{r}_1\ d\vec{r}_2$$

$$\times\left(\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}\ j_{\ell_1}(p_1 r_1)\ \chi^{\mu_1 +}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1)\ ,\ -i\sqrt{\varepsilon_1 - c^2}\ j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_1)\ \chi^{\mu_1 +}_{-\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1)\right)$$

$$\times\frac{j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} 3c^2\ p_1^{\,2}$$

$$\times\begin{pmatrix} \dfrac{1}{\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}}\ j_{\ell_1}(p_1 r_2)\ \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \\ \dfrac{i}{\sqrt{\varepsilon_1 - c^2}}\ j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_2)\ \chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \end{pmatrix} \tag{IV-71}$$

Realizando-se o mesmo tipo de procedimento que vimos na seção anterior, entre as expressões (IV-37) e (IV-47), a expressão (IV-71) resulta:

$$\int d\vec{r}_1 \; \phi^{+}_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{p_2} \frac{3}{\pi} \right.$$

$$\times \begin{pmatrix} \dfrac{p_1^{\,2}\, p_2^{\,2}\, c^2\, \delta_{\sigma_1\sigma_2}}{2\,\varepsilon_2\,(\varepsilon_1 + c^2)} & 0 \\ 0 & \dfrac{p_1^{\,2}\, p_2^{\,2}\, c^2\, \delta_{\sigma_1\sigma_2}}{2\,\varepsilon_2\,(\varepsilon_1 - c^2)} \end{pmatrix} \left. \int_0^{\infty} dr\; r\; j_0(p_1 r) j_0(p_2 r) \right\}$$

$$\phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-72)}$$

Vejamos agora o segundo termo em (IV-66). Nesse caso usaremos:

$$\vec{\alpha}_2 \; \phi_{p_1\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) = \frac{p_1}{\sqrt{\pi\varepsilon_1}} \begin{pmatrix} \vec{\sigma}\; i\sqrt{\varepsilon_1 - c^2}\; j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_2)\chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \\ \vec{\sigma}\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}\; j_{\ell_1}(p_1 r_2)\; \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-73)}$$

como

$$\left[\vec{\sigma}_2 \left(\vec{\sigma}_2 . (\widehat{r_1 - r_2}) \right) \right]^{+} = \left(\vec{\sigma}_2 . (\widehat{r_1 - r_2}) \right) \vec{\sigma}_2 \qquad \text{(IV-74)}$$

teremos no segundo termo de (IV-66) o produto

$$\left(\vec{\sigma}_2 . (\widehat{r_1 - r_2}) \right) \vec{\sigma}_2 . \vec{\sigma}_2 = 3\; \vec{\sigma}_2 . (\widehat{r_1 - r_2}) \qquad \text{(IV-75)}$$

Portanto, reescrevemos o segundo termo em (IV-66) sob a forma:

$$\frac{1}{2} \sum_{p_2} \frac{p_1^{\,2}\, p_2^{\,2}\, c}{2\varepsilon_1\; 2\varepsilon_2\; \pi^3} \iint d\vec{r}_1\; d\vec{r}_2$$

$$\times \left(\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}\; j_{\ell_1}(p_1 r_1)\chi^{\mu_1 +}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1), -i\sqrt{\varepsilon_1 - c^2}\; j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_1)\chi^{\mu_1 +}_{-\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \right)$$

$$\times \frac{j_0(p_2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2} \begin{pmatrix} \delta_{\sigma_1\sigma_2} & 0 \\ 0 & \delta_{\sigma_1\sigma_2} \end{pmatrix} 3\; \vec{\sigma}_2 . (\widehat{r_1 - r_2})$$

$$\times \begin{bmatrix} \sqrt{\varepsilon_1 - c^2}\, j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_2)\, \chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \\ -i\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}\, j_{\ell_1}(p_1 r_2)\, \chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\hat{r}_2,\sigma_2) \end{bmatrix} \qquad \text{(IV-76)}$$

Fazendo-se a mudança de variável

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \qquad \text{(IV-77)}$$

temos

$$\vec{\sigma}_2 \cdot (\overset{\frown}{r_1 - r_2}) = -\sigma_2^r \qquad \text{(IV-78)}$$

Utilizando-se a expansão (IV-44) teremos em (IV-76) por exemplo:

$$\sigma_2^r\, j_{\bar{\ell}_1}(p_1|\vec{r}_1+\vec{r}|)\, \chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(r_1+r,\sigma_2) = 4\pi \sum_{\kappa\mu} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{L} i^{\ell-\bar{\ell}_1+L}\, C(-\kappa_1,\mu_1-\sigma) C(\kappa,\mu-\sigma')$$

$$I_{LM}(\ell_1\mu_1-\sigma|\ell\mu-\sigma')\, Y^M_L(\hat{r})\, j_L(p_1 r) \left[\sigma_2^r\, \chi^{\sigma}(\sigma_2)\, \chi^{\sigma'+}(\sigma_2)\right]$$

$$j_\ell(p_1 r_1)\, \chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-79)}$$

Por conveniência consideremos:

$$\sigma_2^r = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \begin{bmatrix} Y^0_1(\hat{r}) & \sqrt{2}\, Y^{-1}_1(\hat{r}) \\ -\sqrt{2}\, Y^1_1(\hat{r}) & -Y^0_1(\hat{r}) \end{bmatrix} \qquad \text{(IV-80)}$$

Efetuando-se o produto matricial colocado entre colchetes em (IV-79) e as integrais angulares referentes à variável $\vec{r}$ temos que, devido às propriedades (III-29) dos coeficientes de Gaunt, apenas os termos da diagonal são não nulos. Fazendo-se em seguida as integrais angulares na variável $\vec{r}_1$ (IV-76) resulta em:

$$\frac{1}{2} \sum_{p_2} \int d\vec{r}_1\, \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon_1}} \left[\sqrt{\varepsilon_1 + c^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, p_1\, j_{\ell_1}(p_1 r_1)\, \chi^{\mu_1+}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1)\right.,$$

$$\left. -i\sqrt{\varepsilon_1 - c^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, p_1\, j_{\bar{\ell}_1}(p_1 r_1)\, \chi^{\mu_1+}_{-\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1)\right]$$

$$\frac{3}{\pi}\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\frac{p_2^{\,2}\,c}{\varepsilon_2}\int_0^\infty dr\; j_1(p_1r)j_0(p_2r)\begin{pmatrix} -i^{\ell_1-\bar{\ell}_1+1}Q_1 & 0 \\ 0 & -i^{\ell_1-\bar{\ell}_1+1}Q_2 \\ i^{\bar{\ell}_1-\ell_1+1}Q_3 & 0 \\ 0 & i^{\bar{\ell}_1-\ell_1+1}Q_4 \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon_1}}\begin{pmatrix} \sqrt{\varepsilon_1-c^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,p_1\; j_{\ell_1}(p_1r_1)\;\chi^{\mu_1}_{\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \\ i\sqrt{\varepsilon_1+c^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,p_1\; j_{\bar{\ell}_1}(p_1r_1)\;\chi^{\mu_1}_{-\kappa_1}(\hat{r}_1,\sigma_1) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-81)}$$

onde

$$Q_1 = C(-\kappa_1,\mu_1-1/2)C(\kappa_1,\mu_1-1/2)\; I_{10}(\bar{\ell}_1\mu_1-1/2|\ell_1\mu_1-1/2)$$
$$- \sqrt{2}\; C(-\kappa_1,\mu_1+1/2)C(\kappa_1,\mu_1-1/2)\; I_{11}(\bar{\ell}_1\mu_1+1/2|\ell_1\mu_1-1/2)$$

$$Q_2 = \sqrt{2}\; C(-\kappa_1,\mu_1-1/2)C(\kappa_1,\mu_1+1/2)\; I_{1,-1}(\bar{\ell}_1\mu_1-1/2|\ell_1\mu_1+1/2)$$
$$- C(-\kappa_1,\mu_1+1/2)C(\kappa_1,\mu_1+1/2)\; I_{10}(\bar{\ell}_1\mu_1+1/2|\ell_1\mu_1+1/2) \qquad \text{(IV-82)}$$

$$Q_3 = C(\kappa_1,\mu_1-1/2)C(-\kappa_1,\mu_1-1/2)\; I_{10}(\ell_1\mu_1-1/2|\;\bar{\ell}_1\mu_1-1/2)$$
$$- \sqrt{2}\; C(\kappa_1,\mu_1+1/2)C(-\kappa_1,\mu_1-1/2)\; I_{10}(\ell_1\mu_1+1/2\;|\;\bar{\ell}_1\mu_1-1/2)$$

$$Q_4 = \sqrt{2}\; C(\kappa_1,\mu_1-1/2)C(-\kappa_1,\mu_1+1/2)\; I_{1,-1}(\ell_1\mu_1-1/2|\bar{\ell}_1\mu_1+1/2)$$
$$- C(\kappa_1,\mu_1+1/2)C(-\kappa_1,\mu_1+1/2)\; I_{10}(\ell_1\mu_1+1/2|\bar{\ell}_1\mu_1+1/2)$$

Por (III-23) temos que:

$$\ell - \bar{\ell} = S_\kappa \qquad \text{(IV-83)}$$

Além disso, é imediato que:

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_1 - c^2}{\varepsilon_1 + c^2}} = \frac{p_1 c}{\varepsilon_1 + c^2}$$

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_1 + c^2}{\varepsilon_1 - c^2}} = \frac{p_1 c}{\varepsilon_1 - c^2} \qquad \text{(IV-84)}$$

Portanto, por (IV-83) e (IV-84) podemos reescrever (IV-81) como:

$$\int d\vec{r}_1 \; \phi^{+}_{p_1 \kappa_1 \mu_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{p_2} \sqrt{\frac{12}{\pi}} S_{\kappa_1} \frac{p_2^2 \, p_1 \, c^2}{\varepsilon_2} \int_0^\infty dr \; j_1(p_1 r) j_0(p_2 r) \right.$$

$$\left. \times \begin{bmatrix} \frac{Q_1}{\varepsilon_1 + c^2} & & & 0 \\ & \frac{Q_2}{\varepsilon_1 + c^2} & & \\ & & \frac{Q_3}{\varepsilon_1 - c^2} & \\ 0 & & & \frac{Q_4}{\varepsilon_1 - c^2} \end{bmatrix} \right\} \phi_{p_1 \kappa_1 \mu_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \qquad \text{(IV-85)}$$

A integral em r na expressão (IV-85) tem como resultado[31]:

$$\int_0^\infty dr \; j_1(p_1 r) \; j_0(p_2 r) = \frac{1}{p_1} \left\{ \frac{p_1^2 - p_2^2}{4 p_1 p_2} \ell n \left| \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \right| + \frac{1}{2} \right\}$$

(IV-86)

A soma dos termos entre chaves nas expressões (IV-72) e (IV-85) é o potencial efetivo de "exchange" referente à interação magnética. Temos então que fazer a soma no momento p_2 como em (IV-50) e em seguida a média na esfera de Fermi com relação ao momento p_1.

Como o Hamiltoniano efetivo de interação que estamos utilizando é preciso até a ordem de v^2/c^2 utilizaremos as seguintes aproximações:

$$\frac{1}{\varepsilon_2} \approx \frac{1}{c^2} - \frac{p_2^2}{2c^4}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_1 + c^2} \approx \frac{1}{2c^2} - \frac{p_1^2}{8c^4} \qquad \text{(IV-87)}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_1 - c^2} \approx \frac{2}{p_1^2} - \frac{1}{2c^2}$$

Omitiremos aqui o cálculo explícito dessas integrais devido à sua extensão. O resultado para o termo referente à expressão (IV-72) é:

$$\frac{3}{4\pi}\begin{pmatrix} \frac{5}{12}\frac{\tilde{k}_{F\uparrow}^3}{c^2} & & & 0 \\ & \frac{5}{12}\frac{\tilde{k}_{F\downarrow}^3}{c^2} & & \\ & & 3\tilde{k}_{F\uparrow} - \frac{5}{12}\frac{\tilde{k}_{F\uparrow}^3}{c^2} & \\ 0 & & & 3\tilde{k}_{F\downarrow} - \frac{5}{12}\frac{\tilde{k}_{F\downarrow}^3}{c^2} \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-88)}$$

e para (IV-85)

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{12}{\pi}}\, S_{\kappa_1}\begin{pmatrix} Q_1\frac{\tilde{k}_{F\uparrow}^3}{12c^2} & & & 0 \\ & Q_2\frac{\tilde{k}_{F\downarrow}^3}{12c^2} & & \\ & & Q_3\left(a\,\tilde{k}_{F\uparrow} + b\frac{\tilde{k}_{F\uparrow}^3}{c^2}\right) & \\ 0 & & & Q_4\left(a\,k_{F\downarrow} + b\frac{\tilde{k}_{F\downarrow}^3}{c^2}\right) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV-89)}$$

onde $a = 0.57472459$ e $b = -0.05268597$.

Dessa maneira, teremos um potencial efetivo de "exchange" para a interação magnética relativo a spin paralelo:

$$U^{Mag}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) = P_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1)\left[\left(\frac{5}{16\pi} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{12\pi}}\,S_{\kappa_1}\,Q_1\right)\frac{\tilde{k}^3_{F\uparrow}}{c^2}\right]$$

$$+ \bar{P}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1)\left[\frac{3}{4\pi}\left(3\tilde{k}_{F\uparrow} - \frac{5}{12}\frac{\tilde{k}^2_{F\uparrow}}{c^2}\right)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{12}{\pi}}\,S_{\kappa_1}\,Q_3\left(a\,\tilde{k}_{F\uparrow} + b\,\frac{\tilde{k}^3_{F\uparrow}}{c^2}\right)\right] \qquad \text{(IV-90)}$$

e para spin anti-paralelo:

$$U^{Mag}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) = P_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1)\left[\left(\frac{5}{16\pi} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{12\pi}}\,S_{\kappa_1}\,Q_2\right)\frac{\tilde{k}^3_{F\downarrow}}{c^2}\right]$$

$$+ \bar{P}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1)\left[\frac{3}{4\pi}\left(3\tilde{k}_{F\downarrow} - \frac{5}{12}\frac{\tilde{k}^3_{F\downarrow}}{c^2}\right)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{12}{\pi}}\,S_{\kappa_1}\,Q_4\left(a\,\tilde{k}_{F\downarrow} + b\,\frac{\tilde{k}^3_{F\downarrow}}{c^2}\right)\right] \qquad \text{(IV-91)}$$

IV-5. TERMO DE "EXCHANGE" RELATIVO AO RETARDAMENTO

Nesse caso, a amplitude de probabilidade de espalhamento é:

$$\sum_2 U^{Ret}_{1221} = \sum_2 \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \psi^+_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) \otimes \psi^+_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_2,\sigma_2)$$

$$\times \frac{(\vec{\alpha}_1.\vec{n})(\vec{\alpha}_1.\vec{n})}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, \psi_{\kappa_1\mu_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) \otimes \psi_{\kappa_2\mu_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) \qquad \text{(IV-92)}$$

Realizando-se o mesmo procedimento usado para o caso do "exchange" relativo à interação magnética, teremos os seguintes produtos de operadores:

$$(\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2)(\vec{\sigma}_2.\vec{n})(\vec{\sigma}_2.\vec{n})(\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2) = (\vec{\sigma}_2.\vec{p}_2)^2 = (\vec{p}_2)^2 \qquad \text{(IV-93)}$$

correspondente ao produto (IV-69), e

$$(\vec{\sigma}_2.(\widehat{r_1 - r_2}))(\vec{\sigma}_2.\vec{n})(\vec{\sigma}_2.\vec{n}) = \vec{\sigma}_2.(\widehat{r_1 - r_2}) \qquad \text{(IV-94)}$$

que corresponde ao produto (IV-75). O restante do procedimento é absolutamente análogo. Temos portanto que, o potencial efetivo derivado de (IV-92) será igual ao potencial de "exchange" relativo à interação magnética dividido por um fator 3.

Assim sendo, temos:

$$U^{Ret}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) = \frac{1}{3} U^{Mag}_{\kappa_1\mu_1\uparrow}(r_1) \qquad \text{(IV-95)}$$

$$U^{Ret}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) = \frac{1}{3} U^{Mag}_{\kappa_1\mu_1\downarrow}(r_1) \qquad \text{(IV-96)}$$

IV-6. SISTEMA DE EQUAÇÕES DE UM ELÉTRON

Cada elétron do sistema atômico é descrito pela equação:

$$\left[c\,\vec{\alpha}.\vec{p} + c^2\beta + \left(-\frac{Z}{r} + V_{\kappa\mu}(r)\right) I_{44} + V^M_{\kappa\mu}(r)\begin{pmatrix} 0 & -\sigma^r \\ -\sigma^r & 0 \end{pmatrix}\right] \psi_{\kappa\mu}(r) = E\,\psi_{\kappa\mu}(r) \qquad \text{(IV-97)}$$

onde Z é o número atômico,

$$V_{\kappa\mu}(r) = \sum_{S=\uparrow\downarrow} \left\{ V^{Coul}_{\kappa\mu S}(r) + U^{Coul}_{\kappa\mu S}(r) + \frac{4}{3} U^{Mag}_{\kappa\mu S}(r) \right\} \qquad \text{(IV-98)}$$

e

$$V^M_{\kappa\mu}(r) = \left\{ \left(P_{\kappa\mu\uparrow}(r) + \overline{P}_{\kappa\mu\uparrow}(r)\right) - \left(P_{\kappa\mu\downarrow}(r) + \overline{P}_{\kappa\mu\downarrow}(r)\right) \right\} V^{Mag}(r_1) \qquad \text{(IV-99)}$$

Substituindo explicitamente o biespinor, pela forma vista em (III-19), na expressão (IV-97) temos:

$$\left(c^2 - E - \frac{Z}{r} + V_{\kappa\mu}(r)\right) f(r)\,\chi^{\mu}_{\kappa}(r) = \left(-c\,\vec{\sigma}.\vec{p} + V^M_{\kappa\mu}(r)\,\sigma_r\right) i\,g(r)\,\chi^{\mu}_{-\kappa}(r) \qquad \text{(IV-100)}$$

$$\left(-c^2 - E - \frac{Z}{r} + V_{\kappa\mu}(r)\right) i\, g(r)\, \chi^{\mu}_{-\kappa}(r) = \left(-c\, \vec{\sigma}.\vec{p} + V^{M}_{\kappa\mu}(r)\, \sigma_r\right) f(r)\, \chi^{\mu}_{\kappa}(r)$$

Utilizando-se a propriedade (IV-13) e o fato que:

$$\vec{\sigma}.\vec{p}\ \vec{\sigma}.\vec{r} = \vec{p}.\vec{r} - i\, \vec{\sigma}.\vec{L} \qquad \text{(IV-101)}$$

as equações (IV-100) ficam:

$$\frac{d}{dr}\left[r\, f(r)\right] = -\left(\frac{\kappa}{r} - \frac{i\, V^{M}_{\kappa\mu}(r)}{c}\right) r\, f(r) - \left(\frac{-2c^2 - \varepsilon - Z/r + V_{\kappa\mu}(r)}{c}\right) r\, g(r)$$

(IV-102)

$$\frac{d}{dr}\left[r\, g(r)\right] = \left(\frac{\kappa}{r} + \frac{i\, V^{M}_{\kappa\mu}(r)}{c}\right) r\, g(r) + \left(\frac{-\varepsilon - Z/r + V_{\kappa\mu}(r)}{c}\right) r\, f(r)$$

devemos notar que $\varepsilon = E - c^2$, ou seja, a resolução das equações (IV-102) fornecerão autovalores de energia onde já foi subtraída a energia de repouso, o fator i que multiplica o potencial magnético direto não traz problemas pois $V^{Mag}(r_1)$ dado na expressão (IV-18) é imaginário.

Temos, portanto, um conjunto de sistemas de equações diferenciais de primeira ordem para cada um dos elétrons. Sendo que o potencial ao qual cada elétron está submetido depende do valor médio do spin.

- V -

RESULTADOS E CONCLUSÕES

V-1. RESULTADOS

Para a resolução auto-consistente do sistema de equações (IV-102) utilizamos como base o esquema computacional proposto por Desclaux *et alii*[23]. Relataremos em seguida a aplicação do modelo a alguns sistemas atômicos.

1) Átomo de Manganês

O átomo de manganês é constituído por 25 elétrons. Esse átomo possui a camada 3d semi-preenchida com cinco elétrons e a camada 4s totalmente preenchida. Dentro de um formalismo não relativístico (acoplamento Russel-Saunders) sabemos que o estado fundamental desse sistema se dá na configuração ^6S. Essa é a configuração com máximo valor do spin, como é requerido pela regra de Hund. Relativisticamente (acoplamento j-j) essa configuração para a camada 3d é: $3d^{-1/2}_{3/2}\ 3d^{-3/2}_{3/2}\ 3d^{5/2}_{5/2}\ 3d^{3/2}_{5/2}\ 3d^{1/2}_{5/2}$, onde o sub-índice designa o momento angular total e o índice superior a projeção no eixo $\hat{z}$. Essa configuração é a que possui o máximo valor médio do spin.

Em um enfoque não-relativístico, a regra de Hund pode ser entendida através da polarização de spin. Desejamos em nosso caso uma regra análoga à de Hund, mas que diga respeito ao valor médio do spin. Assim sendo, calculamos a energia total do átomo de manganês para várias configurações para a camada 3d. Utilizamos no cálculo da energia total para uma dada configuração Φ a expressão:

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} \left(\varepsilon_{\lambda} - \langle \lambda | V_{\kappa_\lambda \mu_\lambda}(r) | \lambda \rangle \right) \qquad (V\text{-}1)$$

onde a soma em λ é feita sobre todos os estados da configuração.

A Tabela I exibe os resultados da energia total para 6 configurações. Existindo ao todo 126 configurações distintas, e legemos aquelas que fornecem valores extremos para o valor médio do spin (em valor absoluto).

TABELA I

Energia total (em Hartree) para várias configurações do átomo de manganês.

CONFIGURAÇÃO	ENERGIA TOTAL
$3d_{3/2}^{-1/2}\ 3d_{3/2}^{-3/2}\ 3d_{5/2}^{5/2}\ 3d_{5/2}^{3/2}\ 3d_{5/2}^{1/2}$	-1153.01765
$3d_{3/2}^{3/2}\ 3d_{3/2}^{1/2}\ 3d_{3/2}^{-1/2}\ 3d_{3/2}^{-3/2}\ 3d_{5/2}^{5/2}$	-1152.96300
$3d_{3/2}^{3/2}\ 3d_{3/2}^{1/2}\ 3d_{3/2}^{-3/2}\ 3d_{5/2}^{3/2}\ 3d_{5/2}^{-3/2}$	-1152.95427
$3d_{3/2}^{-1/2}\ 3d_{5/2}^{5/2}\ 3d_{5/2}^{3/2}\ 3d_{5/2}^{-3/2}\ 3d_{5/2}^{-5/2}$	-1152.94033
$3d_{3/2}^{3/2}\ 3d_{3/2}^{1/2}\ 3d_{5/2}^{5/2}\ 3d_{5/2}^{3/2}\ 3d_{5/2}^{-5/2}$	-1152.91532
$3d_{3/2}^{1/2}\ 3d_{5/2}^{3/2}\ 3d_{5/2}^{1/2}\ 3d_{5/2}^{-1/2}\ 3d_{5/2}^{-3/2}$	-1152.85347

No formalismo de Dirac-Fock se supusermos que, pela retirada de um elétron do sistema as funções de onda dos demais elétrons não se alteram (hipótese de Koopmans), os autovalores das equações integro-diferenciais podem ser interpretados como sendo a energia de ionização do referido elétron. A validade dessa hipótese depende crucialmente do número de elétrons no sistema. Pa

ra sistemas com um número pequeno de elétrons ela claramente não é válida.

Uma maneira mais realista de determinar a energia de ionização para um dado elétron é levar em conta a relaxação do sistema após a retirada do elétron. Nesse caso a energia de ionização é calculada através da diferença de energias totais:

$$\varepsilon_{\text{ionização}} = E[\text{ átomo }] - E[\text{ íon }] \qquad (V\text{-}2)$$

Na Tabela II mostramos os resultados de nosso modelo para a energia de ionização dos elétrons do átomo de manganês, com e sem a relaxação do sistema. Esses resultados são cotejados com valores obtidos pelo formalismo Dirac-Fock[34] e com valores experimentais[35].

T A B E L A II

Energia de ionização (em Hartree) para o átomo de manganês

ESTADO	DF[a]	ESTE TRABALHO[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$1s^{1/2}_{1/2}$	-242.6393	-238.6106	-239.6317	-240.73
$1s^{-1/2}_{1/2}$		-238.6097	-239.6318	
$2s^{1/2}_{1/2}$	- 29.5858	- 28.1247	- 27.9182	- 28.73
$2s^{-1/2}_{1/2}$		- 28.0477	- 27.8566	
$2p^{1/2}_{1/2}$	- 25.1966	- 24.3235	- 24.2613	- 24.36
$2p^{-1/2}_{1/2}$		- 24.3430	- 24.2766	

T A B E L A II

(continuação)

ESTADO	DF[a]	ESTE TRABALHO[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$2p_{3/2}^{3/2}$	-24.8064	-23.9542	-23.8671	-23.95
$2p_{3/2}^{1/2}$		-23.9390	-23.9119	
$2p_{3/2}^{-1/2}$		-23.9191	-23.8963	
$2p_{3/2}^{-3/2}$		-23.8945	-23.8197	
$3s_{1/2}^{1/2}$	-3.9168	- 3.4665	- 3.3733	-3.48
$3s_{1/2}^{-1/2}$		- 3.2945	- 3.2542	
$3p_{1/2}^{1/2}$	-2.5552	- 2.2401	- 2.2026	-2.18
$3p_{1/2}^{-1/2}$		- 2.2966	- 2.2416	
$3p_{3/2}^{3/2}$	-2.5052	- 2.3012	- 2.2279	-2.18
$3p_{3/2}^{1/2}$		- 2.2463	- 2.2026	
$3p_{3/2}^{-1/2}$		- 2.1901	- 2.1639	
$3p_{3/2}^{-3/2}$		- 2.1325	- 2.1088	
$3d_{3/2}^{-1/2}$	-0.5513	- 0.4404	- 0.4329	-0.53
$3d_{3/2}^{-3/2}$		- 0.4714	- 0.4502	
$3d_{5/2}^{5/2}$	-0.5469	- 0.4970	- 0.4671	-0.53
$3d_{5/2}^{3/2}$		- 0.4662	- 0.4442	
$3d_{5/2}^{1/2}$		- 0.4353	- 0.4314	
$4s_{1/2}^{1/2}$	-0.2544	- 0.2848	- 0.2768	-0.29
$4s_{1/2}^{-1/2}$		- 0.2448	- 0.2437	

a - Referência 34

b - Cálculo sem relaxação

c - Cálculo com relaxação

d - Referência 35

2) Manganês duas vezes ionizado

A fim de compararmos os resultados do modelo com os valores experimentais dados pelo gráfico na Figura 1, realizamos o cálculo do íon de manganês duplamente ionizado. A Tabela III mostra os resultados para energia de ionização dos níveis $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ do Mn^{2+}, com e sem relaxação.

TABELA III

Energia de ionização (em Hartree) para o nível 2p do Mn^{2+}

ESTADO	ESTE TRABALHO[a]	ESTE TRABALHO[b]
$2p^{1/2}_{1/2}$	-25.0402	-24.9861
$2p^{-1/2}_{1/2}$	-25.0600	-25.0024
$2p^{3/2}_{3/2}$	-24.6715	-24.5937
$2p^{1/2}_{3/2}$	-24.6560	-24.6381
$2p^{-1/2}_{3/2}$	-24.6357	-24.6216
$2p^{-3/2}_{3/2}$	-24.6107	-24.5429

a - Cálculo sem relaxação
b - Cálculo com relaxação

A experiência a que nos referimos foi realizada em uma matriz de MnF_2, sendo a energia de ionização considerada a partir do topo da banda de valência do cristal. Portanto, devemos observar duas questões: 1ª) O manganês encontra-se em um cristal, ou seja, está submetido à interação de outros átomos via campo cristalino, que para os níveis 2p não é muito relevante; 2ª) Como a referência dos valores experimentais é o topo da banda de valência não podemos compará-los, em termos absolutos, com nos-

sos resultados.

Na Figura 5, para efeito de comparação relativa, dispusemos nossos resultados para a energia de ionização (cálculo com relaxação) do nível 2p do Mn e Mn^{++} juntamente com o gráfico da Figura 1. Fizemos coincidir, arbitrariamente, na mesma vertical o pico de máxima intensidade com o estado de menor energia que calculamos.

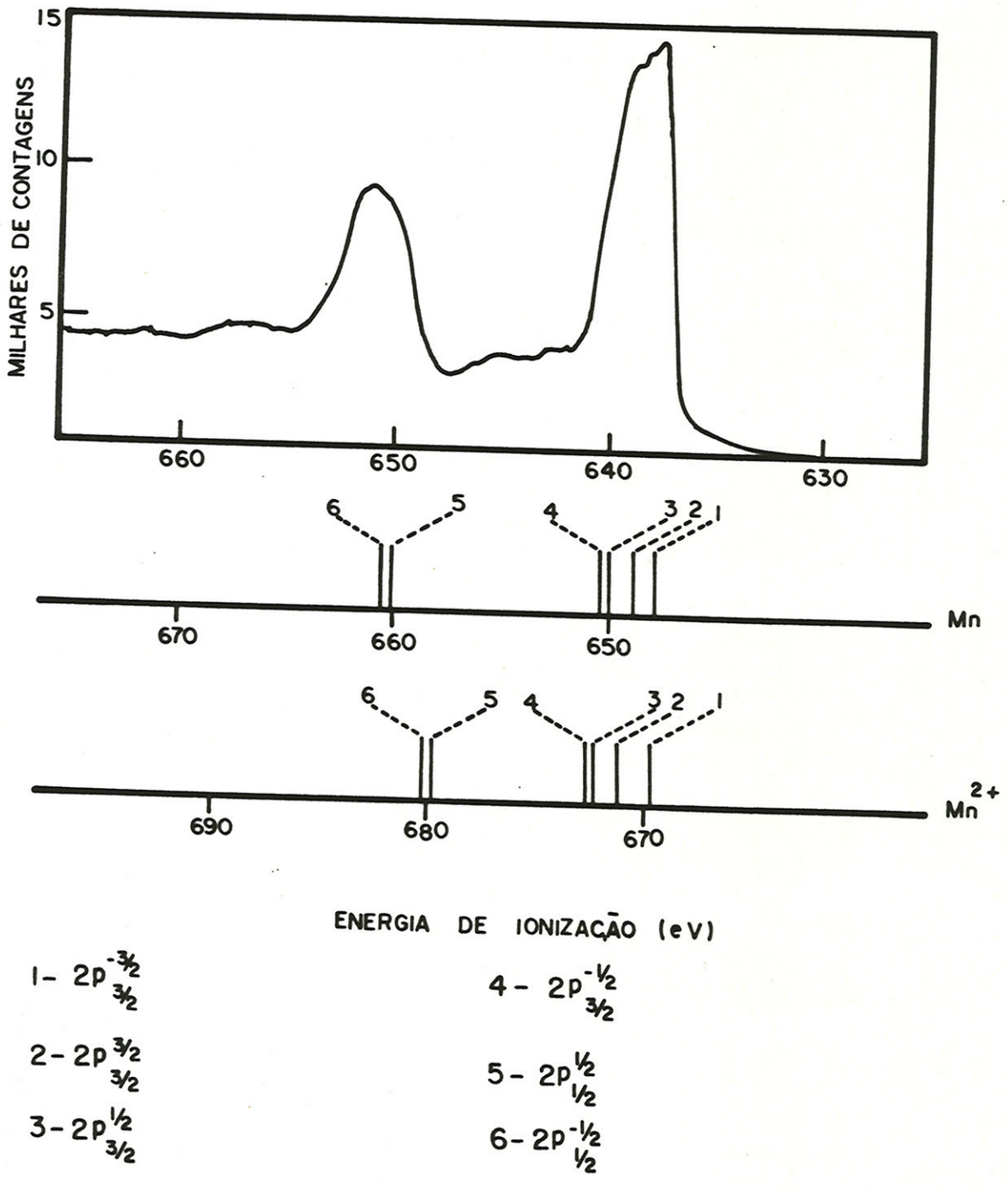


FIGURA 5. *Análise do nível 2p do manganês.*

3) Argônio Neutro

Um teste interessante para o modelo é o cálculo de um sistema atômico com camadas fechadas. Escolhemos para teste o átomo de argônio. Na Tabela IV exibimos nossos resultados para a energia de ionização, sem levar em conta a relaxação, valores obtidos pelo formalismo Dirac-Fock[34] e resultados experimentais[35]. Como esse átomo tem suas camadas totalmente preenchidas (fechadas), é de se esperar que todos os estados em uma dada camada sejam degenerados. Entretanto, notamos um pequeno desdobramento nas camadas $2p_{3/2}$ e $3p_{3/2}$. Observamos que, cada uma dessas camadas desdobra-se levemente em duas, permanecendo degenerados os estados com o mesmo valor absoluto do número quântico μ. Os potenciais de "exchange" magnético e de retardamento são os responsáveis por esse desdobramento.

TABELA IV

Energia de ionização (em Hartree) para o átomo de argônio

ESTADO	DF[a]	ESTE TRABALHO[b]	EXPERIMENTAL[c]
$1s^{1/2}_{1/2}$	-119.1266	-116.5477	-117.82
$1s^{-1/2}_{1/2}$		-116.5477	
$2s^{1/2}_{1/2}$	-12.4116	-11.4996	-11.99
$2s^{-1/2}_{1/2}$		-11.4996	
$2p^{1/2}_{1/2}$	-9.6319	-9.1639	-9.21
$2p^{-1/2}_{1/2}$		-9.1639	

TABELA IV

(continuação)

ESTADO	DF[a]	ESTE TRABALHO[b]	EXPERIMENTAL[c]
$2p_{3/2}^{3/2}$	-9.5470	-9.0739	-9.14
$2p_{3/2}^{1/2}$		-9.0751	
$2p_{3/2}^{-1/2}$		-9.0751	
$2p_{3/2}^{-3/2}$		-9.0739	
$3s_{1/2}^{1/2}$	-1.2866	-1.0612	-1.07
$3s_{1/2}^{-1/2}$		-1.0612	
$3p_{1/2}^{1/2}$	-0.5954	-0.5377	-0.58
$3p_{1/2}^{-1/2}$		-0.5377	
$3p_{3/2}^{3/2}$	-0.5878	-0.5301	-0.58
$3p_{3/2}^{1/2}$		-0.5302	
$3p_{3/2}^{-1/2}$		-0.5302	
$3p_{3/2}^{-3/2}$		-0.5301	

a - Referência 34

b - Cálculo sem relaxação

c - Referência 35

4) Urânio Neutro

No capítulo II realizamos uma estimativa da densidade máxima a partir da qual, nossa aproximação até ordem da constante de estrutura fina deixa de ser válida. A densidade eletrônica no átomo de urânio encontra-se dentro do limite de validade dessa aproximação. Entretanto, na obtenção do Hamiltoniano efetivo de interação, desprezamos termos de ordem superior a v^2/c^2.

Portanto, para átomos pesados (grande número atômico) essa outra aproximação torna-se crítica, principalmente para orbitais muito internos. Assim sendo, o cálculo da estrutura eletrônica do urânio revela-se um bom teste para essa aproximação.

O estado fundamental para o átomo de urânio possui a configuração: $5f^3\ 6d^1\ 7s^2$. Em cálculos relativísticos utiliza-se normalmente a configuração: $5f^3_{5/2}\ 6d^1_{3/2}\ 7s^2_{1/2}$, onde o índice superior indica a ocupação. Com o intuito de comparação de nossos cálculos com os realizados por outros autores, utilizamos a configuração: $5\bar{f}^{-5/2}_{5/2}\ 5\bar{f}^{-3/2}_{5/2}\ 5\bar{f}^{-1/2}_{5/2}\ 6d^{-3/2}_{3/2}\ 7s^{1/2}_{1/2}\ 7s^{-1/2}_{1/2}$, apesar da configuração $5f^{7/2}_{7/2}\ 5f^{5/2}_{7/2}\ 5f^{3/2}_{7/2}\ 6d^{5/2}_{5/2}\ 7s^{1/2}_{1/2}\ 7s^{-1/2}_{1/2}$ fornecer um valor médio do spin maior. A Tabela V mostra nossos resultados, os resultados obtidos por Das *et alii*[36] utilizando o modelo proposto por Rajagopal[27], valores obtidos pelo formalismo Dirac-Fock[34] e resultados experimentais segundo a referência 36.

TABELA V

Energia de ionização (em Hartree) para o átomo de urânio

ESTADO	DF[a]	DRR[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$1s^{1/2}_{1/2}$	-4279.233	-4223.351	-4213.420	-4248.660
$1s^{-1/2}_{1/2}$			-4213.420	
$2s^{1/2}_{1/2}$	-806.1592	-789.455	-791.7265	-799.722
$2s^{-1/2}_{1/2}$			-791.7256	
$2p^{1/2}_{1/2}$	-776.3734	-761.336	-770.3979	-769.955
$2p^{-1/2}_{1/2}$			-770.3980	

TABELA V

(continuação)

ESTADO	DF[a]	DRR[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$2p_{3/2}^{3/2}$	-635.5705	-622.817	-628.0139	-631.039
$2p_{3/2}^{1/2}$			-628.4015	
$2p_{3/2}^{-1/2}$			-628.4012	
$2p_{3/2}^{-3/2}$			-628.0131	
$3s_{1/2}^{1/2}$	-206.6098	-199.413	-201.0033	-204.001
$3s_{1/2}^{-1/2}$			-200.9960	
$3p_{1/2}^{1/2}$	-193.0996	-186.646	-189.8568	-190.513
$3p_{1/2}^{-1/2}$			-189.8590	
$3p_{3/2}^{3/2}$	-160.3225	-154.686	-156.8238	-158.283
$3p_{3/2}^{1/2}$			-156.9215	
$3p_{3/2}^{-1/2}$			-156.9189	
$3p_{3/2}^{-3/2}$			-156.8159	
$3d_{3/2}^{3/2}$	-139.0184	-134.524	-137.1925	-137.115
$3d_{3/2}^{1/2}$			-137.1086	
$3d_{3/2}^{-1/2}$			-137.1098	
$3d_{3/2}^{-3/2}$			-137.1961	
$3d_{5/2}^{5/2}$	-132.4188	-128.000	-130.2904	-130.647
$3d_{5/2}^{3/2}$			-130.3348	
$3d_{5/2}^{1/2}$			-130.3564	

T A B E L A V

(continuação)

ESTADO	DF[a]	DRR[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$3d^{-1/2}_{5/2}$	-132.4188	-128.000	-130.3551	-130.647
$3d^{-3/2}_{5/2}$			-130.3310	
$3d^{-5/2}_{5/2}$			-130.2841	
$4s^{1/2}_{1/2}$	-54.3241	-50.782	-51.6879	-53.104
$4s^{-1/2}_{1/2}$			-51.6821	
$4p^{1/2}_{1/2}$	-48.1942	-45.030	-46.3488	-46.893
$4p^{-1/2}_{1/2}$			-46.3508	
$4p^{3/2}_{3/2}$	-39.5413	-36.683	-37.6680	-38.514
$4p^{1/2}_{3/2}$			-37.6959	
$4p^{-1/2}_{3/2}$			-37.6941	
$4p^{-3/2}_{3/2}$			-37.6625	
$4d^{3/2}_{3/2}$	-29.7337	-27.524	-28.5863	-28.776
$4d^{1/2}_{3/2}$			-28.5677	
$4d^{-1/2}_{3/2}$			-28.5689	
$4d^{-3/2}_{3/2}$			-28.5900	
$4d^{5/2}_{5/2}$	-28.1306	-25.981	-26.9337	-27.232
$4d^{3/2}_{5/2}$			-26.9463	
$4d^{1/2}_{5/2}$			-26.9520	
$4d^{-1/2}_{5/2}$			-26.9507	
$4d^{-3/2}_{5/2}$			-26.9426	
$4d^{-5/2}_{5/2}$			-26.9275	

TABELA V

(continuação)

ESTADO	DF[a]	DRR[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$4f^{5/2}_{5/2}$	-15.2045	-13.885	-14.7936	-14.516
$4f^{3/2}_{5/2}$			-14.7886	
$4f^{1/2}_{5/2}$			-14.7867	
$4f^{-1/2}_{5/2}$			-14.7879	
$4f^{-3/2}_{5/2}$			-14.7922	
$4f^{-5/2}_{5/2}$			-14.7997	
$4f^{7/2}_{7/2}$	-14.7923	-13.481	-14.3462	-14.112
$4f^{5/2}_{7/2}$			-14.3517	
$4f^{3/2}_{7/2}$			-14.3549	
$4f^{1/2}_{7/2}$			-14.3560	
$4f^{-1/2}_{7/2}$			-14.3548	
$4f^{-3/2}_{7/2}$			-14.3514	
$4f^{-5/2}_{7/2}$			-14.3457	
$4f^{-7/2}_{7/2}$			-14.3378	
$5s^{1/2}_{1/2}$	-12.5963	-11.301	-11.6719	-12.017
$5s^{-1/2}_{1/2}$			-11.6423	
$5p^{1/2}_{1/2}$	-10.1279	-9.064	-9.5014	-9.665
$5p^{-1/2}_{1/2}$			-9.5119	

TABELA V

(continuação)

ESTADO	DF[a]	DRR[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$5p^{3/2}_{3/2}$	-8.0928	-7.077	-7.4385	-7.277
$5p^{1/2}_{3/2}$			-7.4383	
$5p^{-1/2}_{3/2}$			-7.4255	
$5p^{-3/2}_{3/2}$			-7.4000	
$5d^{3/2}_{3/2}$	-4.3514	-3.807	-4.1066	-3.969
$5d^{1/2}_{3/2}$			-4.1177	
$5d^{-1/2}_{3/2}$			-4.1264	
$5d^{-3/2}_{3/2}$			-4.1327	
$5d^{5/2}_{5/2}$	-4.0416	-3.512	-3.8170	-3.638
$5d^{3/2}_{5/2}$			-3.8164	
$5d^{1/2}_{5/2}$			-3.8116	
$5d^{-1/2}_{5/2}$			-3.8026	
$5d^{-3/2}_{5/2}$			-3.7893	
$5d^{-5/2}_{5/2}$			-3.7719	
$5f^{-1/2}_{5/2}$	-0.3470	-0.168	-0.3314	———
$5f^{-3/2}_{5/2}$			-0.3346	
$5f^{-5/2}_{5/2}$			-0.3336	
$6s^{1/2}_{1/2}$	-2.1380	-1.770	-1.9155	-2.720
$6s^{-1/2}_{1/2}$			-1.8626	

TABELA V

(continuação)

ESTADO	DF[a]	DRR[b]	ESTE TRABALHO[c]	EXPERIMENTAL[d]
$6p^{1/2}_{1/2}$	-1.3431	-1.126	-1.2357	-1.691
$6p^{-1/2}_{1/2}$			-1.2529	
$6p^{3/2}_{3/2}$	-0.9847	-0.804	-0.9082	-1.323
$6p^{1/2}_{3/2}$			-0.9069	
$6p^{-1/2}_{3/2}$			-0.8906	
$6p^{-3/2}_{3/2}$			-0.8591	
$6d^{-3/2}_{3/2}$	-0.1927	-0.141	-0.1760	-0.257
$7s^{1/2}_{1/2}$	-0.2023	-0.203	-0.2195	———
$7s^{-1/2}_{1/2}$			-0.1972	

a - Referência 34
b - Referência 36
c - Cálculo sem relaxação
d - Referência 36

Nos cálculos que realizamos, consideramos a chamada correção de Latter[37], ou seja, para pontos muito distantes do núcleo o elétron deve perceber um potencial da forma

$$V_L(r) = \frac{Z - N+1}{r} \qquad (V\text{-}3)$$

onde N é o número de elétrons no sistema.

Finalmente, merece comentário o fato que, devido aos fatores de probabilidade, que utilizamos para a orientação do spin, o potencial de interação entre elétrons não é o mesmo para

elétrons que possuem mesmos números quânticos κ e μ e números quânticos principais diferentes. Mais especificamente, esse fato ocorre pela inclusão nos fatores de probabilidade da contribuição da pequena componente. Como resultado temos uma pequena superposição entre os estados acima especificados. A Tabela VI mostra os valores das integrais de superposição para esses estados no átomo de manganês. Uma maneira de contornar esse problema seria eliminarmos a contribuição da pequena componente nos fatores de probabilidade, o que não seria conveniente em átomos pesados, onde a pequena componente atinge valores razoavelmente grandes. Uma outra forma seria utilizarmos um procedimento de ortogonalização desses estados, o que traria uma complicação considerável, do ponto de vista computacional, para um problema que não se apresenta de uma forma muito aguda.

TABELA VI

Integrais de superposição para o átomo de manganês

ESTADOS	INTEGRAL DE SUPERPOSIÇÃO
$2s^{1/2}_{1/2} - 1s^{1/2}_{1/2}$	-4.82×10^{-4}
$2s^{-1/2}_{1/2} - 1s^{-1/2}_{1/2}$	-4.83×10^{-4}
$3s^{1/2}_{1/2} - 1s^{1/2}_{1/2}$	1.71×10^{-4}
$3s^{1/2}_{1/2} - 2s^{1/2}_{1/2}$	-1.35×10^{-4}
$3s^{-1/2}_{1/2} - 1s^{-1/2}_{1/2}$	1.70×10^{-4}
$3s^{-1/2}_{1/2} - 2s^{-1/2}_{1/2}$	-1.19×10^{-4}
$3p^{1/2}_{1/2} - 2p^{1/2}_{1/2}$	7.25×10^{-5}

TABELA VI

(continuação)

ESTADOS	INTEGRAL DE SUPERPOSIÇÃO
$3p^{-1/2}_{1/2} - 2p^{-1/2}_{1/2}$	7.29×10^{-5}
$3p^{3/2}_{3/2} - 2p^{3/2}_{3/2}$	$- 3.64 \times 10^{-4}$
$3p^{1/2}_{3/2} - 2p^{1/2}_{3/2}$	$- 3.37 \times 10^{-4}$
$3p^{-1/2}_{3/2} - 2p^{-1/2}_{3/2}$	$- 3.29 \times 10^{-4}$
$3p^{-3/2}_{3/2} - 2p^{-3/2}_{3/2}$	$- 3.37 \times 10^{-4}$
$4s^{1/2}_{1/2} - 1s^{1/2}_{1/2}$	$- 4.70 \times 10^{-5}$
$4s^{1/2}_{1/2} - 2s^{1/2}_{1/2}$	5.54×10^{-5}
$4s^{1/2}_{1/2} - 3s^{1/2}_{1/2}$	$- 1.32 \times 10^{-4}$
$4s^{-1/2}_{1/2} - 1s^{-1/2}_{1/2}$	$- 4.08 \times 10^{-5}$
$4s^{-1/2}_{1/2} - 2s^{-1/2}_{1/2}$	4.85×10^{-5}
$4s^{-1/2}_{1/2} - 2s^{-1/2}_{1/2}$	$- 6.91 \times 10^{-5}$

V-2. CONCLUSÕES

A observação das tabelas de resultados, que apresentamos, revela uma concordância satisfatória entre os resultados do presente trabalho e valores obtidos experimentalmente. A maior divergência ocorre principalmente para elétrons que se encontram nos níveis mais externos. Esse fato justifica-se, pois para pontos distantes do núcleo atômico a densidade eletrônica é baixa e, nesse caso, a aproximação local do sistema por um gás de elétrons livres não é apropriada.

Voltamos a reiterar as limitações do Hamiltoniano efetivo que utilizamos. Para sistemas com densidades muito altas (superior a 10^{26} elétrons/cm^3), a aproximação para a interação entre as partículas como a soma de interações aos pares deixa de ser válida, pois certamente nesse caso as interações de três, quatro, etc, partículas passam a desempenhar um papel importante. A fortiori utilizar uma aproximação, para o sistema, como um gás de elétrons livres homogêneo nesses limites deve ser considerada com mais cautela. Note-se também que no limite ultra-relativístico um gás de elétrons de baixa densidade passa a ter um caráter puramente clássico, eliminando efeitos de "exchange", ou seja, o potencial de "exchange" deve anular-se nesse limite. Esses problemas não são discutidos por autores como Das *et alii*[36].

REFERÊNCIAS

1) S.A. BEARDEN and A.F. BURR, Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967).

2) S.P. KOWALCZYK, L. LEY, F.R. McFEELY and D.A. SHIRLEY, Phys. Rev. B 11, 1721 (1975).

3) C.S. FADLEY and D.A. SHIRLEY, Phys. Rev. A 2, 1109 (1970).

4) R.P. GUPTA and S.K. SEN, Phys. Rev. B 10, 71 (1974).

5) D.C. FROST, C.A. McDOWELL and I.S. WOOLSEY, Molecular Phys. 27, 1473 (1974).

6) D.D. KOELLING and B.N. HARMON, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 3107 (1977).

7) L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ, The Classical Theory of Fields, Pergamon Press Ltd., Oxford (1975).

8) DARWIN, Phil. Mag. 39, 537 (1920).

9) G. BREIT, Phys. Rev. 34, 553 (1929).

10) J. SCHWINGER, Quantum Electrodynamics, Dover Publ. Inc., New York (1958).

11) E.E. SALPETER and H.A. BETHE, Phys. Rev. 84, 1232 (1951).

12) G.E. BROWN, Phil. Mag. 43, 467 (1952).

13) M.A. BRAUN and A.V. SHIROKOV, Bull. Acad. Sci. USSR - Phys. Ser. 41 - Nº 12, 109 (1977).

14) L.L. FOLDY, Phys. Rev. 122, 275 (1961).

15) V.B. BERESTETSKII, E.M. LIFSHITZ and L.P. PITAEVSKII, Relativistic Quantum Theory Part 1, Pergamon Press Ltd, Oxford (1971).

16) K.N. HUANG, Phys. Rev. A 18, 1119 (1978).

17) J.B. MANN and W.R. JOHNSON, Phys. Rev. A 4, 41 (1971).

18) A.I. AKHIEZER and V.B. BERESTETSKII, Quantum Electrodynamics, Interscience Publishers, New York (1965).

19) H. PRIMAKOFF, Phys. Rev. 55, 1218 (1939).

20) M.H. MITTLEMAN, Phys. Rev. A 4, 893 (1971) and Phys. Rev. A 5, 2395 (1972).

21) B. SWIRLES, Proc. Roy. Soc. A 152, 625 (1935).

22) I.P. GRANT, Proc. Roy. Soc. A 262, 555 (1961).

23) J.P. DESCLAUX, D.F. MAYERS and F. O'BRIEN, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 4, 631 (1971).

24) A.L. FETTER and J.D. WALECKA, Quantum Theory of Many-Particle Systems, MsGraw-Hill, Inc., New York (1971).

25) J.J. SAKURAI, Advanced Quantum Mechanics, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading (1967).

26) J.C. SLATER, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

27) A.K. RAJAGOPAL, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, L943 (1978).

28) P. HOHENBERG and W. KOHN, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

29) A. MESSIAH, Mécanique Quantique Tome 2, Dunod, Paris (1964).

30) P.M. MORSE and H. FESHBACH, Methods of Theoretical Physics Part 1, McGraw-Hill, Inc., New York (1953).

31) A. AGOSTINHO NETO, Tese de Doutoramento, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (1975).

32) G.N. WATSON, A Treatise on the Theory of Bessel Functions, Cambridge University Press, London (1966).

33) R. COURANT and D. HILBERT, Methods of Mathematical Physics Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York (1953).

34) J.P. DESCLAUX, Atomic Data and Nuclear Data Tables 12, 311 (1973).

35) D.A. SHIRLEY, R.L. MARTIN, S.P. KOWALCZYK, F.R. McFEELY and L. LEY, Phys. Rev. B 15, 544 (1977).

36) M.P. DAS, M.V. RAMANA and A.K. RAJAGOPAL, Phys. Rev. A 22, 9 (1980).

37) R. LATTER, Phys. Rev. 99, 510 (1955).