Seinho Lépine

C. Tapi

José Roberto Sert

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

ANÁLISE SISTEMÁTICA DO CAMPO HIPERFINO DE CONTACTO EM ÁTOMOS LIVRES

LUCY VITÓRIA CREDIDIO ASSALI

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
580
INSTITUTO DE FÍSICA

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

SBI-IFUSP
305M810T0580

SÃO PAULO

1982

AOS MEUS QUERIDOS

RANA E TATIANA

... E o que é o saber expresso em palavras, senão a sombra do saber sem palavras?

Khalil Gibran

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

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof.Dr. José Roberto Leite, pela orientação segura e amiga.

Ao Prof.Dr. Armando Corbani Ferraz, pelas valiosas discussões e sugestões e pelos auxílios computacionais.

Ao amigo Marco Aurélio Pinheiro Lima pelo apoio, interesse e colaboração.

À Dayse Duarte Caliò, pelo capricho no trabalho datilográfico.

Ao Aivar Cafagne, pelas figuras.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelas bolsas de estudo concedidas.

À todos os amigos que me apoiaram e incentivaram, tornando este trabalho gratificante.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

INTRODUÇÃO 1

1. *INTERAÇÕES HIPERFINAS*

1-1. Introdução 3

1-2. Interação Hiperfina Eletrostática 3

1-3. Interação Hiperfina Magnética 6

1-3.1 Interação com o Momento Magnético Orbital ... 6

1-3.2 Interação com o Spin Eletrônico 8

2. *SISTEMAS DE MUITAS PARTÍCULAS*

2-1. Introdução 14

2-2. Noções de Segunda Quantização 15

2-3. Modelo de Hartree e Fock 19

2-4. Análise do Termo de Exchange 28

3. *APROXIMAÇÕES PARA O POTENCIAL DE EXCHANGE DE HARTREE-FOCK*

3-1. Introdução 30

3-2. Aproximação do Gás de Elétrons Livres 30

3-3. Aproximação de Slater 36

3-4. Aproximação de Robinson et al 41

3-5. Aproximação de Kohn e Sham 49

3-5.1 Formalismo de Hohenberg e Kohn 50

3-5.2 Inclusão dos Efeitos de Exchange e Correlação nas Equações Auto-Consistentes devida à Kohn e Sham - Formalismo de Partícula Única 53

3-6. Aproximação de Liberman 67

3-7. Outras Aproximações 68

4. *APROXIMAÇÃO DERIVADA DO OPERADOR DE MASSA*

4-1. Introdução 71

4-2. Definições 72

4-3. Operador de Massa 76

4-4. Equação de Onda Efetiva e Excitações Elementares .. 80

4-5. Aproximações para o Operador de Massa 82

4-6. Aproximação Local para o Potencial de Exchange-Correlação 89

4-7. Comentários sobre a Teoria 93

5. *RESULTADOS E COMENTÁRIOS*

5-1. Introdução 94

5-2. Resultados para os Elementos Alcalinos 95

5-3. Análise Sistemática da Qualidade da Função de Onda. 102

6. *CONCLUSÕES* 106

Apêndice I

ESQUEMA PARA SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK COM EXCHANGE DEPENDENTE DA ENERGIA CINÉTICA DOS ELÉTRONS E COM POLARIZAÇÃO DE SPIN 107

Apêndice II

CONSTANTE DIELÉTRICA EM RPA 112

Apêndice III

CORREÇÃO DE LATTER 121

REFERÊNCIAS 122

R E S U M O

Estudamos, de uma maneira sistemática, o campo hiperfino de contacto em átomos livres a fim de analisar a qualidade das funções de onda obtidas a partir da aproximação do operador de massa, da teoria de muitos corpos. O campo de contacto depende diretamente da função de onda dos elétrons s na origem e a aproximação utilizada para calculá-lo leva em conta tanto a dependência do exchange com a energia cinética do elétron quanto a inclusão da correlação coulombiana eletrônica, sem necessidade de parâmetros ajustáveis.

Observamos que os resultados encontrados para tais campos, com o esquema proposto, são competitivos com os de Hartree-Fock e por ser um esquema mais simples pode substituí-lo na obtenção de grandezas físicas relacionadas com as funções de onda dos sistemas a serem estudados.

A B S T R A C T

The hyperfine contact field for free atoms has been calculated within the framework of the mass operator approximation for various atoms, in order to analyze the quality of the electronic wave functions. The mass operator approximation takes into account the electron-correlation effects as well as the dependence of the exchange with the velocity of the electrons.

We found that the mass operator approximation to the exchange correlation effects yields values for the hyperfine contact field in good agreement with those obtained through the Hartree-Fock scheme. However, the mass operator approximation is simpler than the Hartree - Fock operator.

INTRODUÇÃO

A maioria dos sistemas físicos é constituída de muitas partículas e para descrevê-los precisamos incluir, na equação de Schroedinger, potenciais de interação entre elas. No entanto, a solução exata desse problema não é possível através das técnicas matemáticas disponíveis.

A aproximação mais comum para se obter a solução da equação de Schroedinger para esses sistemas é o modelo de uma partícula, que supõe cada uma se movendo em um campo criado por todas as outras. Uma aproximação muito utilizada, para sistemas eletrônicos, é a de Hartree e Fock, que descrevemos no Capítulo 2.

As equações de Hartree-Fock contêm um termo bastante complicado, não local, que provêm da antissimetria da função de onda, chamado termo de exchange. Como ele é muito complexo, a utilização do formalismo torna-se difícil. Assim surgiram, nos últimos trinta anos, várias aproximações para esse termo com o objetivo de simplificá-lo e, posteriormente, incluir na teoria os efeitos de correlação coulombiana eletrônica. As aproximações mais usuais são apresentadas no Capítulo 3.

No Capítulo 4 descrevemos o tratamento local para o potencial de exchange-correlação obtido a partir do operador de massa, derivado da teoria de muitos corpos, que leva em conta tanto a dependência do exchange com a energia cinética do elétron quanto a inclusão explícita da correlação coulombiana, não dependendo de parâmetros ajustáveis.

Neste trabalho estamos interessados em estudar esta aproximação e, para isso, calculamos o campo hiperfino de contacto,

que é o campo no núcleo do átomo e depende da função de onda dos elétrons s na origem. A descrição das interações hiperfinas encontra-se no Capítulo 1.

Como esse campo é mensurável, uma comparação de nossos resultados com os experimentais poderá nos dar uma estimativa da qualidade das funções de onda obtidas a partir da aproximação do operador de massa. Essa comparação e as conclusões que dela obtemos são apresentadas nos Capítulos 5 e 6.

A correlação coulombiana desempenha um papel fundamental na descrição das interações hiperfinas e o formalismo apresentado permite incluí-la na obtenção do campo hiperfino de uma maneira razoavelmente simples.

CAPÍTULO 1

INTERAÇÕES HIPERFINAS[1,2,3]

1-1. INTRODUÇÃO

O estudo das interações hiperfinas provém da ligação entre duas áreas disciplinares básicas: a estrutura eletrônica dos materiais (átomos, moléculas e sólidos) e a estrutura das partículas sub-atômicas (nucleons e outras partículas elementares). Quando estamos interessados no estudo da estrutura eletrônica, consideramos o núcleo como uma carga pontual e sua interação com os elétrons é a coulombiana. No entanto, se levarmos em conta o fato de o núcleo ter um tamanho finito assim como um momento magnético e que sua distribuição de carga não é esférica, então existirão interações adicionais entre ele e os elétrons chamadas "interações hiperfinas". Ainda que essas interações, quando comparadas com a coulombiana, sejam pequenas, seus efeitos são mensuráveis porque produzem desdobramentos nos níveis de energia, os quais não são encontrados quando levamos em conta somente o termo de Coulomb.

Estudaremos os princípios físicos envolvidos na teoria da estrutura hiperfina, através de uma descrição clássica das interações, dando ênfase especial às interações magnéticas e nos interessando principalmente pelo termo de contacto.

1-2. INTERAÇÃO HIPERFINA ELETROSTÁTICA

Sendo $\rho_N(\vec{r}_N)$ a densidade de carga no núcleo e $\rho_e(\vec{r}_e)$ a densidade de carga eletrônica, a energia de interação eletrostática entre o núcleo e os elétrons, no sistema MKS de unidades, será:

$$W_E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \iint \rho_e(\vec{r}_e)\ \rho_N(\vec{r}_N)\ \frac{1}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|}\ d^3r_e\ d^3r_N \qquad (1.1)$$

Expandindo $\frac{1}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|}$ em harmônicas esféricas temos:

$$W_E = \frac{1}{\varepsilon_o} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{1}{2\ell+1} \iint d^3r_e\ d^3r_N\ \frac{r_<^{\ell}}{r_>^{\ell+1}}\ Y^*_{\ell m}(\hat{r}_N)\ Y_{\ell m}(\hat{r}_e)\ \rho_e(\vec{r}_e)\ \rho_N(\vec{r}_N) \qquad (1.2)$$

Como a carga eletrônica, dentro do volume nuclear, é muito pequena, podemos escrever

$$W_E = W_E^{(1)} + W_E^{(2)}$$

com

$$W_E^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_o} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} q_{\ell m}\ A_{\ell m} \qquad (1.3)$$

$$W_E^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon_o} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{1}{2\ell+1} \int d^3r_N\ Y^*_{\ell m}(\hat{r}_N)\ \rho_N(\vec{r}_N)$$

$$\times \int_{r_e<r_N} d^3r_e\ Y_{\ell m}(\hat{r}_e)\ \rho_e(\vec{r}_e) \left\{ \frac{r_e^{\ell}}{r_N^{\ell+1}} - \frac{r_N^{\ell}}{r_e^{\ell+1}} \right\} \qquad (1.4)$$

onde

$$q_{\ell m} = \int d^3r_N\ r_N^{\ell}\ Y^*_{\ell m}(\hat{r}_N)\ \rho_N(\vec{r}_N) \qquad (1.5)$$

$$A_{\ell m} = \int d^3r_e\ \frac{1}{r_e^{\ell+1}}\ Y_{\ell m}(\hat{r}_e)\ \rho_e(\vec{r}_e) \qquad (1.6)$$

descrevem os momentos de multipolo de ordem ℓ.

O termo com $\ell = 0$ em $W_E^{(1)}$ é a interação coulombiana. Os outros termos em $W_E^{(1)}$ e $W_E^{(2)}$ são a "interação hiperfina".

O termo dipolar ($\ell = 1$) em $W_E^{(1)}$ pode ser tomado como

zero se o centro da carga nuclear for posto na origem. Assim, o primeiro termo hiperfino diferente de zero em $W_E^{(1)}$ é o termo quadrupolar ($\ell = 2$).

O único termo que tomamos diferente de zero em $W_E^{(2)}$ é aquele para o qual $\ell = 0$, pois os outros podem ser desprezados porque representam uma pequena correção nos já pequenos termos multipolares. Assim, com a restrição, $\ell = 0$, $W_E^{(2)}$ fica:

$$W_E^{(2)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \int_0^{\infty} dr_N \, r_N^2 \, \rho_N(r_N) \int_0^{r_N} dr_e \, r_e^2 \, \rho_e(r_e) \left[\frac{1}{r_N} - \frac{1}{r_e} \right] \tag{1.7}$$

onde $\rho_N(r_N)$ e $\rho_e(r_e)$ são as médias esféricas de $\rho_N(\vec{r}_N)$ e $\rho_e(\vec{r}_e)$.

Desse modo temos dois tipos de contribuição para a interação hiperfina eletrostática:

1) Contribuição multipolar em $W_E^{(1)}$, a qual depende de: a) momento de multipolo nuclear, dependendo assim do isótopo e do estado de excitação nuclear; b) estado eletrônico. Em muitos casos a contribuição de multipolo não existe, devido à simetria da densidade de carga nuclear ou eletrônica. Quando existe, ela produz desdobramentos nos níveis de energia da ordem de 10^{-8} eV ($\sim 10^{-4}$ cm^{-1}).

2) Contribuição de monopolo em $W_E^{(2)}$, a qual depende da distribuição de carga radial, dependendo portanto do isótopo e do estado de excitação nuclear. A contribuição monopolar não produz desdobramentos nos níveis de energia, mas sim uma translação dos níveis não perturbados, devidos à interação puramente coulombiana.

1-3. INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

A interação mais importante, nos casos em que os elétrons de um átomo ou íon têm um momento magnético eletrônico resultante, é a estrutura hiperfina magnética, que resulta da interação desse momento com o momento magnético nuclear. Podemos tratá-la como uma interação do campo magnético no núcleo - devido à nuvem eletrônica - com o momento magnético nuclear, ou como uma interação do campo magnético no núcleo - devido ao momento magnético nuclear - com o momento magnético eletrônico.

O momento magnético dos elétrons é devido parcialmente, ao seu movimento orbital e parcialmente, ao seu spin. Estudaremos, separadamente, esses dois casos.

1-3.1 Interação com o Momento Magnético Orbital

O potencial vetor devido ao momento magnético nuclear, $\vec{\mu}_I$, é dado por:

$$\vec{A} = \frac{\mu_o}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_I \times \vec{r}}{r^3} \right) \tag{1.8}$$

onde $\vec{r}$ é a coordenada do sistema com o núcleo na origem. A energia de interação com a densidade de corrente eletrônica, $\vec{J}_e$, é:

$$W_L = - \int \vec{A}.\vec{J}_e \, d^3r = - \frac{\mu_o}{4\pi} \int \frac{(\vec{\mu}_I \times \vec{r}).\vec{J}_e}{r^3} \, d^3r$$

$$= - \frac{\mu_o}{4\pi} \int \frac{\vec{\mu}_I.(\vec{r} \times \vec{J}_e)}{r^3} \, d^3r \tag{1.9}$$

onde a integração é sobre o volume ocupado pelos elétrons. O momento magnético nuclear pode ser tirado da integral e assim

$$W_L = - \frac{\mu_o}{4\pi} \vec{\mu}_I \cdot \int \frac{(\vec{r} \times \vec{v})}{r^3} \, dq \tag{1.10}$$

desde que $\vec{J}_e \, d^3r = \vec{v} \, dq$, onde $\vec{v}$ é a velocidade do elemento de carga dq. Para cada elétron a quantidade $(\vec{r} \times \vec{v})$ pode ser expressa em termos do momento orbital $m_o (\vec{r} \times \vec{v}) = \vec{\ell} \hbar$, o qual é constante ($m_o$ = massa do elétron). A integral pode ser trocada por uma soma sobre todos os elétrons, com valores médios apropriados para

$$- e < r_\ell^{-3} > = \int \frac{dq}{r^3} .$$

Temos então

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_i 2\beta \, (\vec{\mu}_I . \vec{\ell}_i) < r_\ell^{-3} >_i \qquad (1.11)$$

onde $\beta = \frac{e\hbar}{2m_o}$ é o magneton de Bohr. Como os elétrons em orbitais, com os mesmos números quânticos n, ℓ, têm o mesmo valor de $< r_\ell^{-3} >$ e o momento angular total de uma camada fechada é zero, só contribuem para W_L os elétrons que estão em camadas parcialmente ocupadas. Podemos escrever então:

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\beta \, (\vec{\mu}_I . \vec{L}) < r_\ell^{-3} > \qquad (1.12)$$

onde $\vec{L}$ é o momento angular total dos elétrons. Podemos escrever a equação (1.11) com o acoplamento LS da seguinte maneira:

$$W_L = \frac{\mu_o}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I} \right) (\vec{I} . \vec{L}) < r_\ell^{-3} > \qquad (1.13)$$

onde escrevemos o momento magnético $\vec{\mu}_I$ como $\left(\frac{\mu_I}{I} \right) \vec{I}$, sendo $\vec{I}$ o vetor nuclear de spin.

Em muitos sólidos, os átomos têm momento angular orbital zero e nesses casos W_L é zero e a interação hiperfina magnética é devida somente ao spin eletrônico.

1-3.2 Interação com o Spin Eletrônico

A densidade de magnetização eletrônica associada com o spin intrínseco é convenientemente expressa por:

$$\vec{M}_s = - g_s \beta \sum_i \vec{s}_i \rho_{s_i}(\vec{r}) \tag{1.14}$$

onde $\vec{s}_i$ é o spin do i-ésimo elétron e ρ_{s_i} é a densidade de spin (isto é, o quadrado da amplitude da função de onda no ponto $\vec{r}$). Esse campo origina uma densidade de corrente da magnetização da forma:

$$\vec{J}_s = \vec{\nabla} \times \vec{M}_s \tag{1.15}$$

Assim, a energia de interação entre o momento magnético nuclear e o spin eletrônico fica dada por:

$$W_s = - \int \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{M}_s \, d^3r = - \int \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \times \left[- g_s \beta \sum_i \vec{s}_i \rho_{s_i}(\vec{r}) \right] d^3r$$

$$= g_s \beta \sum_i \int \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \times \left[\vec{s}_i \rho_{s_i}(\vec{r}) \right] d^3r \tag{1.16}$$

Integrando por partes temos:

$$W_s = g_s \beta \sum_i \int \rho_{s_i}(\vec{r}) \, \vec{s}_i \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A} \, d^3r \tag{1.17}$$

Como

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{\mu_o}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_I \times \vec{r}}{r^3} \right) \tag{1.18}$$

Encontramos que

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[- \frac{\vec{\mu}_I}{r^3} + \frac{3(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r}) \, \vec{r}}{r^5} \right] \quad \text{se} \quad r \neq 0 \tag{1.19}$$

Se $r = 0$ devemos calcular o $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ integrando-o em uma pequena esfera centrada na origem. Efetuando essa integral encontramos que:

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_I \delta(\vec{r}) \qquad \text{se} \quad r = 0 \qquad (1.20)$$

Finalmente obtemos:

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[\frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_I \delta(\vec{r}) - \frac{\vec{\mu}_I}{r^3} + \frac{3(\vec{\mu}_I . \hat{r})\ \hat{r}}{r^3} \right] \qquad (1.21)$$

onde $\hat{r}$ é o vetor unitário na direção de $\vec{r}$.

Desse modo, a energia de interação pode ser escrita como:

$$W_s = \frac{\mu_o}{4\pi} g_s \beta \sum_i \left\{ \int \rho_{s_i}(\vec{r})\ \vec{s}_i \cdot \left[\frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_I \delta(\vec{r}) + \right. \right.$$

$$\left. \left. - \left(\frac{\vec{\mu}_I - 3(\vec{\mu}_I . \hat{r})\ \hat{r}}{r^3} \right) \right] d^3r \right\} \qquad (1.22)$$

ou ainda

$$W_s = - \vec{\mu}_I . \vec{B}_e$$

onde $\vec{B}_e$ é o campo magnético no núcleo devido ao spin eletrônico. Para simplificar consideraremos separadamente as contribuições para $\vec{B}_e$ "dentro" do núcleo e "fora" do núcleo. Para o último caso temos:

$$\vec{B}_e = \vec{H}_{SD} = \frac{\mu_o}{4\pi} g_s \beta \sum_i \left(\vec{s}_i - 3(\vec{s}_i . \hat{r})\ \hat{r} \right) < r_{SD}^{-3} >_i \qquad (1.23)$$

com

$$< r_{SD}^{-3} >_i = \int \frac{\rho_{s_i}(\vec{r})}{r^3}\ d^3r \qquad (1.24)$$

e g_s é o fator g do spin eletrônico.

Essa parte da interação magnética hiperfina, chamada contribuição spin-dipolar, assume a forma:

$$W_{SD} = -\frac{\mu_o}{4\pi} g_s \beta \left(\frac{\mu_I}{I}\right) \sum_i \left\{ \vec{s}_i . \vec{I} - 3(\vec{s}_i . \hat{r})(\hat{r} . I) \right\} < r_{SD}^{-3} >_i \qquad (1.25)$$

Nos casos em que a densidade de spin eletrônico tem simetria esférica, essa interação é nula, assim como para elétrons em camadas fechadas e também para camadas semi-cheias (no acoplamento LS). Em particular, ela é nula para um simples elétron s , mas nesse caso devemos considerar o campo magnético "dentro" do núcleo, pois os elétrons s são os únicos que têm probabilidade não nula de estar no núcleo (no tratamento não relativístico). Desse modo, o campo é dado por:

$$\vec{B}_e = \vec{H}_C = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_s \beta \vec{s} \rho(0) \qquad (1.26)$$

onde $\rho(0) = |\psi_s(0)|^2$ é a densidade eletrônica de spin no núcleo, que assumimos ser uniforme em todo volume nuclear. Assim, a interação hiperfina nessa região, conhecida como interação de contacto é escrita como:

$$W_C = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_s \beta (\vec{\mu}_I . \vec{s}) \rho(0) \qquad (1.27)$$

Como o elétron s não tem momento orbital e já vimos que a simetria esférica de magnetização fora do núcleo produz campo magnético nulo no núcleo, a equação (1.26) é uma interação que está presente somente para o elétron s .

Até agora estudamos a interação magnética hiperfina classicamente, mas os resultados obtidos são válidos no formalismo da Mecânica Quântica, se tratarmos o momento angular e componentes de outros vetores como operadores. As hamiltonianas hiperfinas são similares para as três interações magnéticas (W_L , W_C e W_{SD}), pelo fato de poderem ser escritas na forma:

$$H = \vec{J} \cdot \overleftrightarrow{A} \cdot \vec{I} \qquad (1.28)$$

De fato, quando consideramos uma perturbação nos níveis de multipleto, o teorema de Wigner-Eckart mostra que ambos, $\vec{L}$ e $\vec{S}$, são proporcionais a $\vec{J}$. Nos casos em que a densidade de spin é esfericamente simétrica, a interação spin-dipolar (W_{SD}) é zero, assim como a interação orbital (W_L) e o tensor $\overleftrightarrow{A}$ passa a ser diagonal. Desse modo, a hamiltoniana, para a interação hiperfina de contacto, pode ser escrita como:

$$H = A\,\vec{J}.\vec{I} = \frac{\mu_o}{4\pi}\,\frac{8\pi}{3}\,g_s\,\beta\,\frac{\mu_I}{I}\,(\vec{I}.\vec{S})\,\rho(0) \qquad (1.29)$$

Como $\vec{J}$ é um bom número quântico (acoplamento LS), então podemos projetar S em J e teremos:

$$H = \frac{\mu_o}{4\pi}\,\frac{8\pi}{3}\,g_s\,\beta\left(\frac{\mu_I}{I}\right)|\psi_s(0)|^2\,\frac{(\vec{S}.\vec{J})}{J(J+1)}\,(\vec{J}.\vec{I}) \qquad (1.30)$$

onde

$$\frac{(\vec{S}.\vec{J})}{J(J+1)} = \frac{\frac{1}{2}\{\,J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\,\}}{J(J+1)} = g_J - 1 \qquad (1.31)$$

com g_J sendo o fator de Landé.

Se substituirmos (1.31) em (1.30) e lembrarmos que estamos tratando de um elétron s, ou seja, que $L = 0$, $S = 1/2$ e $J = 1/2$, encontramos que:

$$A = \frac{\mu_o}{4\pi}\,\frac{8\pi}{3}\,g_s\,\beta\left(\frac{\mu_I}{I}\right)|\psi_s(0)|^2 \qquad (1.32)$$

Podemos reescrever essa expressão de outro modo se soubermos que:

$$\mu_I = \frac{e\hbar}{2m_p}\,I\,g_I = \beta\,I\,g_I\,\frac{m}{m_p} = I\,g_I\,\mu_N$$

com m = massa do elétron, m_p = massa do próton, μ_N = magneton nuclear.

Portanto:

$$A = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_s g_I \mu_N |\psi_s(0)|^2 = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_s \beta^2 g_I' |\psi_s(0)|^2 \quad (1.33)$$

com $g_I' = g_I \frac{m}{m_p}$

Se quizermos que A seja dado em unidades de frequência, precisamos dividí-lo por h (constante de Planck).

Até o momento, vimos que só o elétron s pode contribuir para o campo de contacto, $\vec{H}_C$, ou seja, a interação de contacto existe somente em átomos que possuem camadas s semi-cheias. Porém isto não é verdade, pois como veremos no próximo capítulo, existe uma polarização de spin devida ao termo de exchange que faz com que a probabilidade $\rho(0)$ para o elétron s com spin "up" possa ser diferente da probabilidade para o elétron s com spin "down". Assim, a polarização de spin produz uma densidade de spin efetiva no núcleo para cada camada fechada s, resultando em um campo hiperfino H_C que depende da superposição das contribuições de todos elétrons s, isto é:

$$\vec{H}_C = - \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_s \beta \vec{S} \sum_{ns} \left\{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right\} \quad (1.34)$$

onde $\vec{S}$ é o spin total do átomo, $|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2$ é a densidade de probabilidade no núcleo dos elétrons que se encontram em orbitais s com spin "up" e $|\psi_{ns\downarrow}(0)|^2$ é análogo ao anterior onde o spin é "down". Esse campo de contacto é um campo magnético produzido no núcleo atômico pela densidade de spin efetiva dos elétrons s, e a interação dele com o momento magnético nuclear produz desdobramento dos níveis de energia nucleares.

Uma outra maneira de se expressar esse campo de contacto é através da sugestão de Abragam e Pryce[4]:

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_{ns} \left\{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right\} \qquad (1.35)$$

com χ dado em unidades atômicas (u.a.). Para encontrarmos H_C em gauss precisamos multiplicar χ por $4{,}21 \times 10^4 \times 2S$.

Como ilustração, consideremos o átomo de fósforo (P) que possui a seguinte configuração eletrônica:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3 \qquad (1.36)$$

Apesar desse átomo possuir todas as camadas s preenchidas ele apresenta, experimentalmente, campo hiperfino de contacto. Isso ocorre porque esse átomo possui uma camada incompleta, ou seja, uma camada com um certo número de spins desemparelhados. Como veremos no formalismo de Hartree-Fock, com polarização de spin, existem equações diferentes para os elétrons com spin "up" e spin "down" devido ao termo de exchange. Porisso, apesar das camadas s estarem totalmente preenchidas, haverá uma densidade de spin no núcleo diferente de zero, dada por:

$$\rho_s(0) = \sum_{ns} \left\{ \rho_{ns\uparrow}(0) - \rho_{ns\downarrow}(0) \right\} \qquad (1.37)$$

A camada semi-cheia do átomo de fósforo (equação 1.36) tem elétrons com seus spins desemparelhados. Isso implica em que o momento angular orbital dos elétrons se cancelam e a densidade de spin tem simetria esférica. Assim, esse átomo não apresenta interação hiperfina eletrostática quadrupolar (L = 0), nem interação hiperfina magnética orbital dipolar (L = 0) e nem interação hiperfina dipolar de spin (densidade esférica de spin). Exceto pela possibilidade da interação eletrostática de monopolo (que não causa desdobramento nos níveis de energia), a única interação hiperfina que esse átomo apresenta é a de contacto.

CAPÍTULO 2

SISTEMAS DE MUITAS PARTÍCULAS

2-1. INTRODUÇÃO

O mundo físico consiste de sistemas de muitas partículas interagentes e para descrevê-los precisamente devemos incluir potenciais de interação inter-partículas na equação de Schroedinger. Porém, a solução exata desse problema não é possível através das técnicas matemáticas disponíveis. Essa limitação impõe-nos a necessidade do uso de aproximações.

A aproximação mais comum para se obter a solução da Equação de Schroedinger para esses sistemas é a aproximação ou modelo de uma partícula. Supõe-se, segundo esse modelo, que cada partícula se move em um campo externo criado por todas as outras. Para um sistema de elétrons (férmions) uma aproximação pioneira e ainda muito utilizada é a devida à Hartree e Fock[5]. Supondo o modelo de uma partícula, o esquema proposto por Hartree e Fock permite, em princípio, a determinação do "campo externo" mencionado acima. Como esse campo depende do estado de todas as outras partículas, sua determinação é de máxima relevância para se conhecer a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos, e é efetuada auto-consistentemente. Antes, porém, de deduzirmos as equações de Hartree-Fock, devemos introduzir um formalismo muito prático, que facilitará nossos cálculos, conhecido como método dos campos quantizados ou segunda quantização[6].

2-2. NOÇÕES DE SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

Um campo quantizado é um sistema caracterizado por um campo de operadores $\hat{\psi}(x)$ que são definidos para todos os valores da coordenada x e operam sobre um espaço de Hilbert. Um vetor nesse espaço corresponde a um estado desse campo quantizado.

Definiremos inicialmente um campo quantizado apropriado para descrever um sistema de muitos elétrons. Os operadores de campo nesse caso são definidos pelas seguintes regras de anticomutação:

$$\left[\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) \, , \, \hat{\psi}^+_{\sigma'}(\vec{r}') \right]_+ = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \, \delta_{\sigma\sigma'} \qquad (2.1a)$$

$$\left[\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) \, , \, \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}') \right]_+ = 0 \qquad (2.1b)$$

$$\left[\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r}) \, , \, \hat{\psi}^+_{\sigma'}(\vec{r}') \right]_+ = 0 \qquad (2.1c)$$

Nelas, $\hat{\psi}^+$ indica o conjugado hermiteano de $\hat{\psi}$; $\vec{r}$ designa coordenadas espaciais; σ coordenadas de spin. O operador $\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r})\hat{\psi}_\sigma(\vec{r})$ é o operador densidade de partículas para o qual a variável discreta tem o valor σ e coordenada $\vec{r}$.

Para completarmos a definição de campo quantizado admitiremos a existência de dois operadores hermiteanos: o operador número e o operador hamiltoniano. O operador número é dado por:

$$\hat{N} = \sum_\sigma \int \hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r}) \, \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) \, d^3r \qquad (2.2)$$

que tem como auto-valores, medidas do número total de partículas.

O operador hamiltoniano, por sua vez, é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \qquad (2.3)$$

onde

$$\hat{T} = \sum_{\sigma} \int \vec{\nabla}\hat{\psi}^{+}_{\sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}\hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r})\, d^3r \qquad (2.4)$$

$$\hat{V} = \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}^{+}_{\sigma}(\vec{r})\, v(\vec{r})\, \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r})\, d^3r \qquad (2.5)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \hat{\psi}^{+}_{\sigma}(\vec{r})\, \hat{\psi}^{+}_{\sigma'}(\vec{r}')\, w(\vec{r},\vec{r}')\, \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}')\, \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r})\, d^3r\, d^3r' \qquad (2.6)$$

onde $v(\vec{r})$ representa o potencial externo e $w(\vec{r},\vec{r}')$ o potencial de interação entre duas partículas. Em um átomo, por exemplo, $v(\vec{r}) = -\frac{2Z}{r}$ e $w(\vec{r},\vec{r}') = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$.

Das definições dos operadores número e hamiltoniano (equações 2.4 e 2.5) temos que:

$$\left[\hat{H}, \hat{N}\right]_{-} = 0 \qquad (2.7)$$

Isso significa que $\hat{H}$ e $\hat{N}$ podem ser diagonalizados simultaneamente, ou seja, existem estados $|E,N>$ sobre os quais os operadores de campo atuam tais que:

$$\hat{H}\,|E,N> = E\,|E,N> \qquad (2.8)$$

$$\hat{N}\,|E,N> = N\,|E,N> \qquad (2.9)$$

O estado $|0,0>$ é conhecido como "vácuo" e considerado único, possuindo as propriedades:

$$\hat{H}\,|0,0> = 0 \qquad (2.10)$$

$$\hat{N}\,|0,0> = 0 \qquad (2.11)$$

Um estado de n partículas, arbitrário, pode ser convenientemente representado pela função:

$$\phi_{E,N}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \ldots, \vec{r}_n\sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} <0,0|\, \hat{\psi}_{\sigma_1}(\vec{r}_1)\, \hat{\psi}_{\sigma_2}(\vec{r}_2) \ldots \hat{\psi}_{\sigma_n}(\vec{r}_n)\, |E,N> \qquad (2.12)$$

Evidentemente, pela permutação dos subescritos $1,2,\ldots,n$, a função $\phi_{E,N}$ é antissimétrica (equações 2.1). Além disso, podemos

observar que $\phi_{E,N}$ é normalizada; é só usarmos a definição do operador número e o fato do vetor $|E,N>$ ter norma unitária.

A ligação entre o campo quantizado e um sistema de N elétrons é fornecida pela demonstração do seguinte teorema:

$$H\,\phi_{E,N} = E\,\phi_{E,N} \tag{2.13}$$

onde, em unidades atômicas:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left[-\vec{\nabla}_i^{\,2} + v(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i\neq j=1}^{N} w(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \tag{2.14}$$

Por conveniência, vamos expandir os operadores de campo introduzindo um conjunto completo e ortonormal, $\{ u_\alpha(\vec{r},\sigma) \}$, de funções de partículas independentes da seguinte forma:

$$\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) = \sum_\alpha u_\alpha(\vec{r},\sigma)\,\hat{a}_\alpha \tag{2.15a}$$

$$\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r}) = \sum_\alpha u^*_\alpha(\vec{r},\sigma)\,\hat{a}^+_\alpha \tag{2.15b}$$

Os operadores $\hat{a}_\alpha$ e $\hat{a}^+_\alpha$ possuem as regras de anticomutação:

$$\left[\hat{a}_\alpha , \hat{a}^+_\beta \right]_+ = \delta_{\alpha\beta} \tag{2.16a}$$

$$\left[\hat{a}_\alpha , \hat{a}_\beta \right]_+ = 0 \tag{2.16b}$$

$$\left[\hat{a}^+_\alpha , \hat{a}^+_\beta \right]_+ = 0 \tag{2.16c}$$

Inversamente, temos que:

$$\hat{a}_\alpha = \sum_\sigma \int u_\alpha(\vec{r},\sigma)\,\hat{\psi}_\alpha(\vec{r})\,d^3r \tag{2.17a}$$

$$\hat{a}^+_\alpha = \sum_\sigma \int u^*_\alpha(\vec{r},\sigma)\,\hat{\psi}^+_\alpha(\vec{r})\,d^3r \tag{2.17b}$$

Com os operadores escritos sob essa forma, temos que

a função de onda correspondente ao estado $\hat{a}_\alpha^+ \mid 0,0 >$ é dada por:

$$u_\alpha(\vec{r},\sigma) = < 0,0 \mid \hat{\psi}_\sigma(\vec{r})\ \hat{a}_\alpha^+ \mid 0,0 >$$

$$= \sum_{\sigma'} \int d^3r'\ u_\alpha(\vec{r}',\sigma') < 0,0 \mid \hat{\psi}_\sigma(\vec{r})\ \hat{\psi}_{\sigma'}^+(r') \mid 0,0 > \tag{2.18}$$

assim, podemos dizer que o operador $\hat{a}_\alpha^+$ cria um elétron no estado de partícula independente, descrito pela função de onda $u_\alpha(\vec{r},\sigma)$.

Com isso temos que os operadores $\hat{H}$ é $\hat{N}$ nessa nova representação ficam dados por:

$$\hat{N} = \sum_\alpha \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha = \sum_\alpha \hat{n}_\alpha \tag{2.19}$$

$$\hat{H} = \sum_{\alpha,\beta} \hat{a}_\alpha^+ < \alpha \mid -\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) \mid \beta > \hat{a}_\beta +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta^+ < \alpha\beta \mid w(\vec{r},\vec{r}') \mid \gamma\delta > \hat{a}_\delta\ \hat{a}_\gamma \tag{2.20}$$

onde

$$<\alpha| -\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) |\beta> = \sum_\sigma \int d^3r\ u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \left[-\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) \right] u_\beta(\vec{r},\sigma) = h_{\alpha\beta} \tag{2.21}$$

$$< \alpha\beta \mid w(\vec{r},\vec{r}') \mid \gamma\delta > = \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \iint d^3r\, d^3r' \left[u_\alpha^*(\vec{r},\sigma)\ u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \right.$$

$$\left. \times\ w(\vec{r},\vec{r}')\ u_\gamma(\vec{r},\sigma)\ u_\delta(\vec{r}',\sigma') \right] = w_{\alpha\beta\gamma\delta} \tag{2.22}$$

Com essas expressões podemos passar à dedução do modelo de Hartree e Fock.

2-3. MODELO DE HARTREE E FOCK

De acordo com a aproximação de Hartree-Fock, o estado de N elétrons pode ser escrito em função de N estados de um elétron. Como as partículas são férmions, o estado deve ser construído antissimetricamente, por permutação de pares, através do determinante de Slater:

$$\psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} u_1(x_1) & u_2(x_1) & \cdots\cdots & u_N(x_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_1(x_N) & u_2(x_N) & \cdots\cdots & u_N(x_N) \end{vmatrix} \qquad (2.23)$$

onde as funções $\{ u_\alpha(x_j) \}$ são funções de partículas independentes e α_i denota o estado em que se encontra o j-ésimo elétron como função das suas coordenadas espaciais e de spin (x_j).

Devemos notar que a função de onda assim expressa, além de levar em conta a antissimetria, também explicita o princípio de exclusão de Pauli pois, se tivermos $\alpha_i = \alpha_j$, quaisquer que sejam i e j, temos $\psi = 0$. Entretanto, a obtenção de valores médios e de outras funções de relevância para a descrição do sistema, através dessa função de onda, é bastante complicada. No entanto, se utilizarmos o formalismo da segunda quantização, que apresentamos no item anterior, esses cálculos tornam-se muito mais simples. O estado fornecido pelo determinante de Slater pode ser escrito como:

$$| \text{DET} > = \prod_{i=1}^{N} \hat{a}^+_{\alpha_i} | 0,0 > \qquad (2.24)$$

Desse modo, podemos obter o valor médio do operador hamiltoniano (equação 2.20) para o estado dado por (2.24):

$$\langle DET \mid \hat{H} \mid DET \rangle = \sum_{\alpha,\beta} \langle DET \mid \hat{a}^{+}_{\alpha} h_{\alpha\beta} \hat{a}_{\beta} \mid DET \rangle + \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \langle DET \mid \hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}^{+}_{\beta} w_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{a}_{\delta} \hat{a}_{\gamma} \mid DET \rangle \quad (2.25)$$

Assim temos:

$$\sum_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} \langle DET \mid \hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}_{\beta} \mid DET \rangle = \sum_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} \langle 0,0 \mid \hat{a}_1 \ldots \hat{a}_N \hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}_{\beta} \hat{a}^{+}_{N} \ldots \hat{a}^{+}_{1} \mid 0,0 \rangle \quad (2.26)$$

Pelas regras de anticomutação (2.16) observamos que:

$$\hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}_{\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \hat{a}_{\beta} \hat{a}^{+}_{\alpha} \quad (2.27)$$

Dessa maneira, a contribuição do termo $\hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}_{\beta}$ resulta nula para os casos: $\alpha \neq \beta$ e $\alpha = \beta \leq N$, portanto, temos que a expressão (2.26) resulta em:

$$\sum_{\alpha=1}^{N} h_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N} \langle \alpha \mid -\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) \mid \alpha \rangle \quad (2.28)$$

Vamos agora analisar o termo de interação entre dois elétrons:

$$\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} w_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle DET \mid \hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}^{+}_{\beta} \hat{a}_{\delta} \hat{a}_{\gamma} \mid DET \rangle =$$

$$= \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} w_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle 0,0 \mid \hat{a}_1 \ldots \hat{a}_N \hat{a}^{+}_{\alpha} \hat{a}^{+}_{\beta} \hat{a}_{\delta} \hat{a}_{\gamma} \hat{a}^{+}_{N} \ldots \hat{a}^{+}_{1} \mid 0,0 \rangle \quad (2.29)$$

Podemos verificar que a contribuição desse termo é nula, a menos que:

(1) $\delta \neq \gamma$ e $\alpha = \gamma$ e $\beta = \delta$ (2.30)

(2) $\delta \neq \gamma$ e $\alpha = \delta$ e $\beta = \gamma$ (2.31)

Vamos analisar cada um dos casos em separado. No primeiro caso temos:

$$\sum_{\alpha,\beta} \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta^+ \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha = \sum_{\alpha,\beta} \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \tag{2.32}$$

Analogamente, no segundo caso teremos:

$$\sum_{\alpha,\beta} \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\beta^+ \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta = - \sum_{\alpha,\beta} \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \tag{2.33}$$

Como os elétrons são férmions devemos ter que:

$$\begin{aligned} n_\alpha &= n_\beta = 1 \quad \text{se} \quad \alpha,\beta \leq N \\ n_\alpha &= n_\beta = 0 \quad \text{se} \quad \alpha,\beta > N \end{aligned} \tag{2.34}$$

Devemos notar que quando:

$$\alpha = \beta \leq N \Longrightarrow n_\alpha^2 = n_\alpha \tag{2.35}$$

e a contribuição é nula.

Assim, a contribuição do termo de interação entre dois elétrons (equação 2.29) fica dada por:

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\neq\beta=1}^{N} \left[< \alpha\beta \mid w(\vec{r},\vec{r}') \mid \alpha\beta > - < \alpha\beta \mid w(\vec{r},\vec{r}') \mid \beta\alpha > \right] \tag{2.36}$$

A condição $\alpha \neq \beta$ é devida à condição (2.35). No entanto, quando $\alpha = \beta$ as duas parcelas em (2.36) se cancelam e, dessa forma, omitiremos essa restrição.

Finalmente, temos que o valor médio do operador hamiltoniano, dado em (2.25) resulta em:

$$\begin{aligned} < DET \mid \hat{H} \mid DET > = & \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\sigma} \int d^3r \; u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; h(\vec{r}) \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \; + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \, d^3r' \; u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \; u_\beta(\vec{r}',\sigma') \; + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \, d^3r' \; u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r}',\sigma') \; u_\beta(\vec{r},\sigma) \end{aligned} \tag{2.37}$$

Precisamos agora determinar o conjunto de funções $\{ u_\alpha(x_j) \}$ de maneira a minimizar o valor médio do hamiltoniano. Essa condição é expressa por:

$$\delta < DET \mid \hat{H} \mid DET > \; = \; 0$$

sendo que essa variação é feita sobre as funções de um elétron de forma independente para cada uma delas.

Desse modo temos:

$$\begin{aligned}
\delta < DET \mid \hat{H} \mid DET > \; = \; & \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\sigma} \int d^3r \; \delta u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; h(\vec{r}) \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \; + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \; d^3r' \; \delta u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \; u_\beta(\vec{r}',\sigma') \; + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \; d^3r' \; u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; \delta u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \; u_\beta(\vec{r}',\sigma') \; + \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \; d^3r' \; \delta u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r}',\sigma') \; u_\beta(\vec{r},\sigma) \; + \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \; d^3r' \; u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; \delta u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r}',\sigma') \; u_\beta(\vec{r},\sigma) \; + \\
& + \; c.c. \qquad (2.38)
\end{aligned}$$

onde c.c. denota a parcela complexa conjugada da expressão (2.38), que ignoraremos, já que as variações das funções de onda são independentes.

Se trocarmos α por β e $(\vec{r},\sigma)$ por $(\vec{r}',\sigma')$ nos segundo e quinto termos do lado direito da expressão (2.38), ficamos com:

$$\begin{aligned}
< DET \mid \hat{H} \mid DET > \; = \; & \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\sigma} \int d^3r \; \delta u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) \; h(\vec{r}) \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \; + \\
& + \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \; d^3r' \; \delta u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) u_\beta(\vec{r}',\sigma') \; + \\
& - \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \sum_{\sigma,\sigma'} \iint d^3r \; d^3r' \; \delta u_\alpha^*(\vec{r},\sigma) u_\beta^*(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r}',\sigma') u_\beta(\vec{r},\sigma) \\
& \qquad (2.39)
\end{aligned}$$

Como o conjunto $\{ u_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j) \}$ é normalizado, isto é:

$$\sum_{\sigma_j} \int d^3r_j \; u^*_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j) \; u_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j) \;=\; 1 \qquad (2.40)$$

temos que:

$$\sum_{\sigma_j} \int d^3r_j \; \delta u^*_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j) \; u_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j) \;=\; 0 \qquad (2.41)$$

Pelo princípio variacional, a condição de mínimo é imposta por:

$$\delta\left[< \mathrm{DET} \mid \hat{H} \mid \mathrm{DET} > \; - \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha \sum_{\sigma} \int d^3r \; u^*_\alpha(\vec{r},\sigma) \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \right] \;=\; 0 \qquad (2.42)$$

sendo que ε_α é um multiplicador de Lagrange.

Escrevendo essa condição explicitamente temos:

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\sigma} \int d^3r \; \delta u^*_\alpha(\vec{r},\sigma) \left[h(\vec{r}) \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \;+\right.$$

$$+ \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\sigma'} \int d^3r' \; u^*_\beta(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\beta(\vec{r}',\sigma') \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \;+$$

$$\left. - \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\sigma'} \int d^3r' \; u^*_\beta(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\beta(\vec{r},\sigma) u_\alpha(\vec{r}',\sigma') \; - \; \varepsilon_\alpha \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \right] = 0 \qquad (2.43)$$

Como as variações $\delta u^*_\alpha(\vec{r},\sigma)$ são totalmente arbitrárias, então:

$$h(\vec{r}) \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) + \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\sigma'} \int d^3r' \; u^*_\beta(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\beta(\vec{r}',\sigma') \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) +$$

$$- \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{\sigma'} \int d^3r' \; u^*_\beta(\vec{r}',\sigma') \; w(\vec{r},\vec{r}') \; u_\alpha(\vec{r}',\sigma') \; u_\beta(\vec{r},\sigma) \;=\; \varepsilon_\alpha \; u_\alpha(\vec{r},\sigma) \qquad (2.44)$$

A expressão (2.44) é um conjunto de N equações (uma para cada elétron), conhecida como equações de Hartree-Fock, sendo que as funções que a satisfazem minimizam o valor esperado do operador hamiltoniano. O multiplicador de Lagrande ε_α pode ser

interpretado como a energia de ionização do elétron α, de acordo com o teorema de Koopmans[7].

Para que a relação (2.44) assuma a forma de uma equação de Schroedinger, vamos multiplicar o terceiro termo do membro esquerdo de (2.44) pela expressão:

$$\frac{u_\alpha^*(\vec{r},\sigma)\ u_\alpha(\vec{r},\sigma)}{u_\alpha^*(\vec{r},\sigma)\ u_\alpha(\vec{r},\sigma)} = 1 \qquad (2.45)$$

e o resultado é:

$$h(\vec{r})\ u_\alpha(\vec{r},\sigma) + \left[\sum_{\beta=1}^{N}\sum_{\sigma'}\int d^3r'\ u_\beta^*(\vec{r}',\sigma')\ w(\vec{r},\vec{r}')\ u_\beta(\vec{r}',\sigma')\right] u_\alpha(\vec{r},\sigma) +$$

$$-\left[\sum_{\beta=1}^{N}\sum_{\sigma'}\int d^3r'\ \frac{u_\beta^*(\vec{r}',\sigma')\ u_\alpha^*(\vec{r},\sigma)\ w(\vec{r},\vec{r}')\ u_\beta(\vec{r},\sigma)\ u_\alpha(\vec{r}',\sigma')}{u_\alpha^*(\vec{r},\sigma)\ u_\alpha(\vec{r},\sigma)}\right] u_\alpha(\vec{r},\sigma) =$$

$$= \varepsilon_\alpha\ u_\alpha(\vec{r},\sigma) \qquad (2.46)$$

Se considerarmos que o hamiltoniano $\hat{H}$ não contém operadores de spin, temos que cada uma das funções $\{u_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j)\}$ pode ser desdobrada em um produto de uma função que só depende das coordenadas espaciais por uma função dependente das coordenadas de spin. Podemos escrever, portanto:

$$u_{\alpha_i}(\vec{r}_j,\sigma_j) = \phi_{\alpha_i}(\vec{r}_j)\ \chi_{\alpha_i}(\sigma_j) \qquad (2.47)$$

Dessa maneira, reescrevendo a equação (2.46), temos:

$$h(\vec{r})\ \phi_\alpha(\vec{r}) + \left[\sum_{\beta=1}^{N}\sum_{\sigma'}\chi_\beta^*(\sigma')\ \chi_\beta(\sigma')\int d^3r'\ \phi_\beta^*(\vec{r}')\ w(\vec{r},\vec{r}')\ \phi_\beta(\vec{r}')\right]\phi_\alpha(\vec{r}) +$$

$$-\left[\sum_{\beta=1}^{N}\sum_{\sigma'}\chi_\beta^*(\sigma')\ \chi_\alpha(\sigma')\int d^3r'\ \frac{\phi_\beta^*(\vec{r}')\ \phi_\alpha^*(\vec{r})\ w(\vec{r},\vec{r}')\ \phi_\beta(\vec{r})\ \phi_\alpha(\vec{r}')\ \chi_\beta(\sigma)}{\phi_\alpha^*(\vec{r})\ \phi_\alpha(\vec{r})\ \chi_\alpha(\sigma)}\right]\phi_\alpha(\vec{r})$$

$$= \varepsilon_\alpha\ \phi_\alpha(\vec{r}) \qquad (2.48)$$

Considerando a ortogonalidade das funções de spin:

$$\sum_{\sigma} \chi_i^*(\sigma)\, \chi_j(\sigma) = \delta(\sigma_i,\sigma_j) \tag{2.49}$$

podemos escrever

$$h(\vec{r})\, \phi_\alpha(\vec{r}) + \left[\sum_{\beta=1}^{N} \int d^3r'\, \phi_\beta^*(\vec{r}')\, w(\vec{r},\vec{r}')\, \phi_\beta(\vec{r}') \right] \phi_\alpha(\vec{r}) +$$

$$- \left[\sum_{\beta=1}^{N} \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta) \int d^3r'\, \frac{\phi_\beta^*(\vec{r}')\phi_\alpha^*(\vec{r})\, w(\vec{r},\vec{r}')\, \phi_\beta(\vec{r})\phi_\alpha(\vec{r}')}{\phi_\alpha^*(\vec{r})\, \phi_\alpha(\vec{r})} \right] \phi_\alpha(\vec{r}) =$$

$$= \varepsilon_\alpha\, \phi_\alpha(\vec{r}) \tag{2.50}$$

Temos, portanto, um sistema de equações integro-diferenciais acopladas, chamado Hartree-Fock restrito. Essa aproximação só é válida para elétrons não relativísticos.

Na expressão (2.50) notamos que o campo auto-consistente do modelo de Hartree-Fock para um elétron α tem um termo que representa a interação coulombiana (2º termo) e um termo bastante complicado (3º termo), que é comumente chamado potencial ou termo de exchange. Ele é negativo, não local, e provém da antissimetria do estado do sistema. Em outras palavras, é uma correção à energia da partícula devida ao rearranjo eletrostático de carga, produzido pelo fato de duas partículas (férmions) de mesmo spin não poderem ocupar o mesmo estado, ou seja, uma consequência do princípio de exclusão de Pauli[8].

Para aplicarmos o formalismo de Hartree-Fock em átomos, algumas aproximações são normalmente feitas:

a) O hamiltoniano H não contém operadores de spin, podendo a função de onda ser escrita como em (2.47);

b) A função dependente das coordenadas espaciais é con

siderada separável num produto de uma função radial por uma harmônica esférica, ou seja, $\phi_\alpha(\vec{r}) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi)$. Devemos notar que a função radial independe do índice m da harmônica esférica, o que equivale a dizer que os elétrons estão submetidos à um potencial esfericamente simétrico;

c) A função de onda radial independe do spin do elétron, ou seja, para um determinado orbital (grupo $n\ell$) a função de onda radial é a mesma, tanto para elétrons com spin "up" quanto para elétrons com spin "down".

O formalismo de Hartree-Fock com os vínculos relacionados acima é chamado Hartree-Fock restrito e as equações são dadas em (2.50). No entanto, o terceiro vínculo só pode ser aplicado quando estivermos tratando de átomos ou íons com todas as camadas preenchidas, isto é, quando o número de elétrons com spin "up" for igual ao número de elétrons com spin "down".

Se analisarmos a expressão (2.50), observamos que o termo de exchange está multiplicado pelo delta de Kronecker, indicando que a interação de exchange existe apenas entre elétrons de mesmo spin. Temos, portanto, que em átomos ou íons com camadas incompletas, elétrons em um mesmo orbital, porém com spins diferentes, estão sujeitos a termos de exchange diferentes. Em outras palavras, existirá, para cada partícula, um campo que depende do spin. Assim, as chamadas equações de Hartree-Fock com polarização de spin se escrevem:

$$\{ h_\alpha + V_c + V_{ex\uparrow} \}\, \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha\uparrow}\, \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}) \qquad (2.51a)$$

$$\{ h_\alpha + V_c + V_{ex\downarrow} \}\, \phi_{\alpha\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha\downarrow}\, \phi_{\alpha\downarrow}(\vec{r}) \qquad (2.51b)$$

onde

V_c - é o termo de Coulomb

$V_{ex\uparrow}$ - é o termo de exchange para um elétron que se encontra no orbital α com spin "up"

$V_{ex\downarrow}$ - análogo ao anterior, onde o spin é "down".

Como o termo de exchange, V_{ex}, depende do estado da partícula α e também do spin, teremos que resolver auto-consistentemente as equações acopladas (2.51).

Como vimos, o formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin é muito importante para descrever os fenômenos de polarização de spin nos átomos e íons na interação hiperfina.

Para concluirmos este item devemos ressaltar algumas observações:

a) O auto-valor ε_α coincide com a energia de ionização do elétron α, de acordo com o teorema de Koopmans[7];

b) Nas somatórias dos termos de Coulomb e de exchange, na expressão (2.50), não excluímos o caso $\alpha = \beta$ pois quando isso ocorre, o termo de exchange cancela o de Coulomb: quando $\alpha = \beta$ temos a chamada auto-energia (self-energy);

c) Para resolvermos as equações de Hartree-Fock devemos partir de um potencial inicial qualquer, obter os ϕ_α, obter o potencial coulombiano V_c e o termo de exchange V_{ex}. Este potencial é então comparado com o anterior segundo certo critério de auto-consistência (Programa de Herman e Skillman - Apêndice I). O processo é iterativo e em geral convergente[9];

d) Devemos notar que quando usamos um único determinante de Slater não estamos levando em conta todas as configurações que o sistema possa assumir. Esse tipo de problema é considerado no método de Interações de Configurações (C.I.);

e) O "exchange" é frequentemente chamado de correlação estatística devido ao fato de os elétrons obedecerem a estatística de Fermi-Dirac.

2-4. ANÁLISE DO TERMO DE EXCHANGE

Podemos interpretar o termo de exchange que comparece nas equações de Hartree-Fock, correspondente ao elétron descrito por $\phi_\alpha(\vec{r})$, como sendo o potencial no ponto $\vec{r}$ produzido por uma carga de exchange no ponto $\vec{r}'$, dada por:

$$\rho(\vec{r},\vec{r}') = -\sqrt{2} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \text{spin}\alpha=\text{spin}\beta}}^{N} \frac{\phi_\alpha^*(\vec{r})\ \phi_\beta^*(\vec{r}')\ \phi_\alpha(\vec{r}')\ \phi_\beta(\vec{r})}{\phi_\alpha^*(\vec{r})\ \phi_\alpha(\vec{r})} \qquad (2.52)$$

Essa densidade de carga de exchange possui duas propriedades importantes:

1ª) Quando $\vec{r}'$ tende a $\vec{r}$

$$\rho = -\sqrt{2} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \text{spin}\alpha=\text{spin}\beta}}^{N} \phi_\beta^*(\vec{r})\ \phi_\beta(\vec{r}) \qquad (2.53)$$

que é a densidade eletrônica produzida por elétrons com mesmo spin que o elétron α , no ponto $\vec{r}$;

2ª) Integrando essa densidade em d^3r' , e usando o fato que as funções de onda são ortogonais, encontramos:

$$\int \rho(\vec{r},\vec{r}')\ d^3r' = -\sqrt{2} \qquad (2.54)$$

ou seja, o resultado é igual à uma única carga eletrônica.

Da primeira propriedade podemos dizer que: no ponto $\vec{r}$ não existe densidade de carga de elétrons de mesmo spin que o elétron em questão. Isso ocorre porque a densidade de exchange, quando $\vec{r}'$ tende a $\vec{r}$, cancela o termo correspondente à densidade de carga de Coulomb. Essa análise é uma outra maneira de enunciar o princípio de Pauli. Essa ausência de carga de mesmo spin, em torno do elétron, é também conhecida como buraco de Fermi, cuja existência é devida ao princípio de antissimetria e não à repulsão en-

tre dois elétrons. Podemos interpretar essa ausência de carga (negativa) como uma espécie de "nuvem de carga" positiva envolvendo cada elétron; desse modo, a interação entre os elétrons fica blindada. Esse efeito de blindagem, que não é tratado no formalismo de Hartree-Fock (com um determinante de Slater), é chamado correlação coulombiana eletrônica e é muito importante em sistemas de baixa densidade eletrônica, devendo ser introduzido externamente ao modelo.

Da segunda propriedade podemos dizer que o elétron em questão move-se em um potencial produzido por N-1 elétrons. Podemos também estimar as dimensões do buraco de Fermi. Se fizermos a suposição de que a densidade de carga de exchange é praticamente constante, igual a n, e que o buraco de Fermi é esférico temos, pela segunda propriedade:

$$\frac{4}{3}\pi r_{ex}^3 n = \sqrt{2} \qquad (2.55)$$

Como $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$, onde k_F é o vetor de onda de Fermi, então:

$$r_{ex} = \frac{2,15}{k_F} \qquad (2.56)$$

Isso significa que o efeito do termo de exchange é importante em uma vizinhança muito próxima do elétron em questão, ou seja, as dimensões, nas quais o efeito do termo de exchange são grandes, são pequenas em relação às dos sistemas eletrônicos tratados (átomos, moléculas, cristais, etc...).

Devemos ressaltar ainda que, devido ao fenômeno de exchange, o elétron altera o sistema em suas vizinhanças, sendo importante, nesse caso, a "inércia" do sistema a tais rearranjos. Podemos, portanto, inferir que elétrons com maior energia cinética sofrem menor influência do potencial de exchange.

CAPÍTULO 3

APROXIMAÇÕES PARA O POTENCIAL DE EXCHANGE DE HARTREE-FOCK

3-1. INTRODUÇÃO

Como já ressaltamos anteriormente, o potencial de exchange de Hartree-Fock é bastante complexo, tornando difícil a utilização do formalismo. Assim sendo, surgiram aproximações para esse termo, as quais baseiam-se no uso de um potencial efetivo local nas equações de campo auto-consistente, para um elétron. O objetivo desses modelos era, inicialmente, simplificar o potencial de exchange das equações de Hartree-Fock e, posteriormente, incluir na teoria os efeitos de correlação coulombiana eletrônica.

Neste capítulo exporemos as aproximações mais usuais e dedicaremos um capítulo a parte para a aproximação do operador de massa, X_M, na qual estamos interessados.

3-2. APROXIMAÇÃO DO GÁS DE ELÉTRONS LIVRES

As aproximações mais comuns para o potencial de exchange de Hartree-Fock baseiam-se no modelo atômico de Thomas-Fermi. Em 1930 Dirac[10] calculou o termo de exchange para um gás de elétrons livres. Dessa teoria sabemos que a função de onda de um elétron, em um volume V, é dada por:

$$\phi_\alpha(\vec{r}_1) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_1} \qquad (3.1)$$

Substituindo essa função no termo de exchange de Hartree-Fock, que tem a expressão:

$$X_{HF} = - \sum_{\beta=1}^{N} \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta) \int d^3r' \frac{\phi_\beta^*(\vec{r}')\ \phi_\alpha^*(\vec{r})\ w(\vec{r},\vec{r}')\ \phi_\beta(\vec{r})\ \phi_\alpha(\vec{r}')}{\phi_\alpha^*(\vec{r})\ \phi_\alpha(\vec{r})} \tag{3.2}$$

com $w(\vec{r},\vec{r}') = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$; teremos o termo de exchange para o gás de elétrons livres (em unidades de Rydbergs) dado por:

$$X_{EL} = - \sum_{\beta=1}^{N} \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta) \frac{2}{V} \int d^3r_2 \frac{e^{i(\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta).(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \tag{3.3}$$

Para resolvermos essa integral faremos $\vec{r}_1 = 0$ e $\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta$ na direção do eixo $\hat{z}$. Assim sendo, a posição relativa entre os elétrons denominaremos r . Com isso temos a integral:

$$I = \frac{2}{V} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{i|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta| r\cos\theta} \frac{1}{r} r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi \tag{3.4}$$

Substituindo $\cos\theta$ por u e $\operatorname{sen}\theta\, d\theta$ por $-du$ e integrando em ϕ e u temos:

$$I = \frac{8\pi}{V} \int_0^{\infty} \frac{1}{|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta|} \operatorname{sen}\left(|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta|\, r \right) dr \tag{3.5}$$

Essa integral é a transformada de Fourier, em três dimensões, do potencial eletrostático $2/r$. No entanto ela não é convergente. Para resolvê-la devemos considerar a transformada de Fourier do potencial eletrostático blindado, $2/r\ e^{-Cr}$, e depois de realizada a integração fazer C tender a zero, para recairmos no potencial eletrostático simples.

Realizando esses passos temos:

$$I = \frac{8\pi}{V} \frac{1}{|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta|^2} \tag{3.6}$$

Substituindo (3.6) em (3.3) temos:

$$X_{EL} = - \sum_{\beta=1}^{N} \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta) \frac{8\pi}{V|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta|^2} \qquad (3.7)$$

Para calcularmos o termo de exchange propriamente dito trocaremos a somatória em β por uma integral, usando como elemento de volume: $\frac{V}{8\pi^3} d^3k$. Assim, a expressão (3.7) fica:

$$X_{EL} = - \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{|\vec{k}_\alpha - \vec{k}|^2} k^2 \operatorname{sen}\theta \, dk \, d\theta \, d\phi \qquad (3.8)$$

O termo $\delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta)$ não aparece mais, na expressão, porque estamos considerando que o gás de elétrons livres está a temperatura 0K, isto é, que todos os estados estão ocupados (metade dos elétrons tem spin "up" e metade spin "down"). O momento de Fermi, k_F, é definido, em função de n, que é a densidade do gás de elétrons livres, por:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \qquad (3.9)$$

Agora, se considerarmos que $\vec{k}_\alpha$ tem a mesma direção que o eixo $\hat{z}$, podemos escrever:

$$|\vec{k}_\alpha - \vec{k}|^2 = k_\alpha^2 + k^2 - 2k_\alpha k \cos\theta \qquad (3.10)$$

e o potencial de exchange fica:

$$X_{EL} = - \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{k^2 \operatorname{sen}\theta}{k_\alpha^2 + k^2 - 2k_\alpha k \cos\theta} \, dk \, d\theta \, d\phi \qquad (3.11)$$

Efetuando a mudanda de variável: $\cos\theta = u$ e $\operatorname{sen}\theta \, d\theta = -du$, encontramos:

$$X_{EL} = - \frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^{1} \frac{du}{k_\alpha^2 + k^2 - 2k_\alpha k u} =$$

$$= -\frac{2}{\pi}\int_0^{k_F} \frac{k}{2k_\alpha}\,\ell n\left[\frac{(k_\alpha + k)^2}{(k_\alpha - k)^2}\right] dk =$$

$$= -\frac{2}{\pi}\int_0^{k_F} \frac{k}{k_\alpha}\,\ell n\left[\frac{(k_\alpha + k)}{|k_\alpha - k|}\right] dk \qquad (3.12)$$

Para resolvermos a integral em k faremos outra mudança de variável: $\frac{k}{k_\alpha} = x$. Assim, o termo de exchange de Hartree-Fock para o gás de elétrons livres fica:

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi}\,k_\alpha \left\{ \int_0^{x_F} x\,\ell n(1+x)\,dx - \int_0^{x_F} x\,\ell n|1-x|\,dx \right\} \qquad (3.13)$$

onde $x_F = \frac{k_F}{k_\alpha}$. Como $x_F \geq 1$, a função que comparece na segunda integral da expressão (3.13) não está definida para $x_F = 1$ e, portanto, precisamos escrevê-la da seguinte maneira:

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi}\,k_\alpha \left\{ \int_0^{x_F} x\,\ell n(1+x)\,dx - \lim_{\varepsilon \to 0} \int_0^{1-\varepsilon} x\,\ell n(1-x)\,dx + \right.$$

$$\left. - \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{1+\varepsilon}^{x_F} x\,\ell n(x-1)\,dx \right\} \qquad (3.14)$$

As integrais a serem resolvidas são do tipo:

$$I_1 = \int x\,\ell n(1+x)\,dx = \int (y-1)\,\ell n\, y\, dy$$

$$I_2 = \int x\,\ell n(1-x)\,dx = -\int (1-z)\,\ell n\, z\, dz =$$

$$= \int (z-1)\,\ell n\, z\, dz = I_1 \qquad (3.15)$$

$$I_3 = \int x\,\ell n(x-1)\,dx = \int (w+1)\,\ell n\, w\, dw$$

Resolvendo cada uma delas por partes:

$$I_1 = \frac{(y-1)^2}{2} \ln y - \frac{1}{2} \int \frac{(y-1)^2}{y}\, dy =$$

$$= \frac{(y-1)^2}{2} \ln y - \frac{y^2}{4} - \frac{1}{2} \ln y + y$$

$$I_3 = \frac{(w+1)^2}{2} \ln w - \frac{1}{2} \int \frac{(w+1)^2}{w}\, dw =$$

$$= \frac{(w+1)^2}{2} \ln w - \frac{w^2}{4} - \frac{1}{2} \ln w - w$$

Portanto, temos:

$$I_1 = \frac{1}{2}(x^2-1) \ln(1+x) - \frac{(1+x)^2}{4} + (1+x)$$

$$I_2 = \frac{1}{2}(x^2-1) \ln(1-x) - \frac{(1-x)^2}{4} + (1-x) \qquad (3.16)$$

$$I_3 = \frac{1}{2}(x^2-1) \ln(x-1) - \frac{(x-1)^2}{4} - (x-1)$$

Substituindo (3.16) em (3.14) encontramos:

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi} k_\alpha \left\{ \left[\frac{1}{2}(x^2-1) \ln(1+x) - \frac{(1+x)^2}{4} + (1+x) \right]_0^{x_F} + \right.$$

$$- \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\frac{1}{2}(x^2-1) \ln(1-x) - \frac{(1-x)^2}{4} + (1-x) \right]_0^{1-\varepsilon} +$$

$$\left. - \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\frac{1}{2}(x^2-1) \ln(x-1) - \frac{(x-1)^2}{4} - (x-1) \right]_{1+\varepsilon}^{x_F} \right\} =$$

$$= -\frac{2}{\pi} k_\alpha \left\{ \frac{1}{2}({x_F}^2-1) \ln\left[\frac{(x_F+1)}{(x_F-1)}\right] + x_F + \right.$$

$$\left. - \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2}[\varepsilon^2 - 2\varepsilon] \ln \varepsilon + \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2}[\varepsilon^2 + 2\varepsilon] \ln \varepsilon \right\} \qquad (3.17)$$

Para calcularmos os limites que aparecem na equação (3.17) devemos aplicar a regra de L'Hopital e teremos:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} (\varepsilon^2 - 2\varepsilon) \ln \varepsilon = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\frac{1}{\varepsilon}}{\frac{2 - 2\varepsilon}{(\varepsilon^2 - 2\varepsilon)^2}} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\varepsilon^3 - 4\varepsilon^2 + 4\varepsilon}{2 - 2\varepsilon} = 0 \tag{3.18}$$

$$\lim_{\varepsilon \to 0} (\varepsilon^2 + 2\varepsilon) \ln \varepsilon = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\frac{1}{\varepsilon}}{\frac{-(2\varepsilon + 2)}{(\varepsilon^2 + 2\varepsilon)^2}} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{-\varepsilon^3 - 4\varepsilon^2 - 4\varepsilon}{2\varepsilon + 2} = 0$$

Portanto, o termo de exchange fica:

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi} k_\alpha \left\{ \frac{1}{2} (x_F^2 - 1) \ln \left[\frac{(x_F + 1)}{(x_F - 1)} \right] + x_F \right\} \tag{3.19}$$

Definindo $K = \frac{1}{x_F}$ podemos escrever:

$$X_{EL} = -\frac{4}{\pi} k_F F(K) \tag{3.20}$$

onde

$$F(K) = \frac{1}{2} + \frac{1 - K^2}{4K} \ln \left| \frac{1 + K}{1 - K} \right| \tag{3.21}$$

Para construírmos o gráfico de $F(K)$ devemos saber que:

$$\lim_{K \to 0} F(K) = 1 \; ; \quad \lim_{K \to 1} F(K) = \frac{1}{2} \; ; \quad \lim_{K \to \infty} F(K) = 0$$

Como, para um gás de elétrons livres à temperatura 0K, não podemos ter $k_\alpha > k_F$, o gráfico de $F(K)$ para $K > 1$ não tem significado físico. Além disso, podemos concluir que o exchange de um gás de elétrons livres é função de seu vetor de onda k_α e pode ser relacionado com a densidade n do gás através de $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

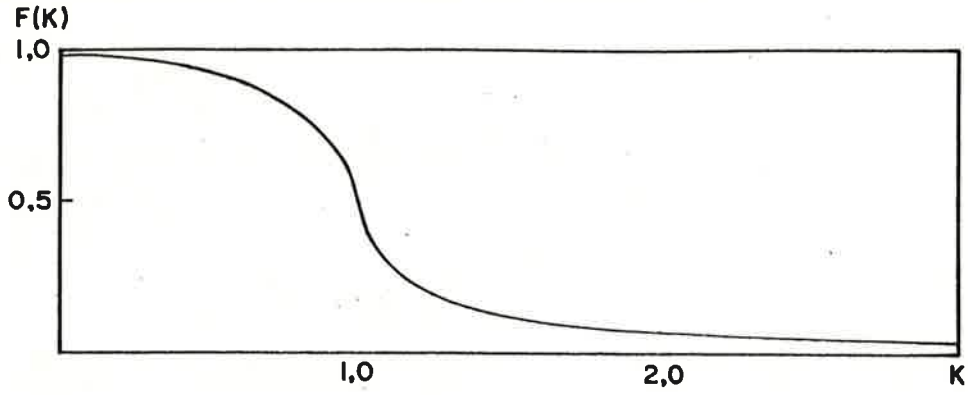


FIGURA 3-1. Gráfico de F(K) em função de K, de acordo com a equação (3.21).

3-3. APROXIMAÇÃO DE SLATER

Em 1951 Slater[11] obteve uma aproximação para o termo de exchange, das equações de Hartree-Fock, que se tornou clássica, principalmente pelas simplificações introduzidas na obtenção das soluções dessas equações. Sua proposição baseia-se em duas idéias básicas:

1ª) Para sistemas não homogêneos, tais como átomos, moléculas, cristais, etc.., Slater propôs que a densidade eletrônica em um dado ponto do sistema fosse igual à de um gás de elétrons livres homogêneo, ou seja:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\beta} \phi_{\beta}^{*}(\vec{r})\, \phi_{\beta}(\vec{r}) = n \qquad (3.22)$$

onde n é a densidade do gás de elétrons livres.

2ª) Todos os elétrons do sistema não homogêneo estariam submetidos a um mesmo potencial de exchange, isto é, os elétrons estariam submetidos a um potencial de exchange médio.

A aproximação, em si, consiste em fazer uma média, na esfera de Fermi, do exchange do gás de elétrons livres (equação 3.20). Dessa maneira, o exchange de Slater é:

$$X_S = \frac{\int_0^{k_F} X_{EL}\, d^3k_\alpha}{\int_0^{k_F} d^3k_\alpha} = -\frac{4}{\pi} k_F \frac{\int_0^{k_F} F(K)\, d^3k}{\int_0^{k_F} d^3k} =$$

$$= -\frac{4}{\pi} k_F \frac{4\pi \int_0^{k_F} F(K)\, k^2\, dk}{\frac{4}{3}\pi k_F^3} = -\frac{4}{\pi} k_F\, 3 \int_0^1 F(K)\, K^2\, dK \qquad (3.23)$$

onde $K = \frac{k}{k_F}$.

Substituindo a expressão de F(K) - equação (3.21) - temos:

$$X_S = -\frac{4}{\pi} k_F\, 3 \left\{ \frac{1}{2} \int_0^1 K^2\, dK + \int_0^1 K^2 \frac{(1-K^2)}{4K} \ell n \left| \frac{1+K}{1-K} \right| dK \right\} =$$

$$= -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \left[\int_0^1 K \ell n \left| \frac{1+K}{1-K} \right| dK - \int_0^1 K^3 \ell n \left| \frac{1+K}{1-K} \right| dK \right] \right\} =$$

$$= -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \left[\int_0^1 K \ell n(1+K)\, dK - \lim_{\varepsilon \to 0} \int_0^{1-\varepsilon} K \ell n(1-K)\, dK + \right. \right.$$

$$\left. \left. - \int_0^1 K^3 \ell n(1+K)\, dK + \lim_{\varepsilon \to 0} \int_0^{1-\varepsilon} K^3 \ell n(1-K)\, dK \right] \right\} \qquad (3.24)$$

As integrais a serem resolvidas são do tipo:

$$I_1 = \int x \ell n(1+x)\, dx$$

$$I_2 = \int x \ell n(1-x)\, dx \qquad (3.25)$$

$$I_3 = \int x^3 \ell n(1+x)\, dx$$

$$I_4 = \int x^3 \ell n(1-x)\, dx$$

As integrais I_1 e I_2 já foram resolvidas anteriormente, equações (3.15) e (3.16). Precisamos, portanto, resolver I_3 e I_4:

$$I_3 = \int x^3 \ln(1+x)\, dx = \int (y-1)^3 \ln y\, dy$$
$$I_4 = \int x^3 \ln(1-x)\, dx = -\int (1-y)^3 \ln y\, dy \qquad (3.26)$$

Resolvendo-as por partes temos:

$$I_3 = \frac{(y-1)^4}{4} \ln y - \int \frac{(y-1)^4}{4} \frac{1}{y}\, dy =$$
$$= \frac{(y-1)^4}{4} \ln y - \frac{y^4}{16} + \frac{1}{3} y^3 - \frac{3}{4} y^2 + y - \frac{1}{4} \ln y \qquad (3.27)$$

$$I_4 = \frac{(1-y)^4}{4} \ln y - \int \frac{(1-y)^4}{4} \frac{1}{y}\, dy =$$
$$= \frac{(1-y)^4}{4} \ln y - \frac{y^4}{16} + \frac{1}{3} y^3 - \frac{3}{4} y^2 + y - \frac{1}{4} \ln y$$

Portanto:

$$I_3 = \frac{1}{4} [x^4 - 1] \ln(1+x) - \frac{(1+x)^4}{16} + \frac{(1+x)^3}{3} - \frac{3}{4} (1+x)^2 + (1+x) \qquad (3.28)$$
$$I_4 = \frac{1}{4} [x^4 - 1] \ln(1-x) - \frac{(1-x)^4}{16} + \frac{(1-x)^3}{3} - \frac{3}{4} (1-x)^2 + (1-x)$$

Substituindo os resultados dessas integrais na equação (3.24) e calculando-as em seus extremos encontramos:

$$X_S = -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{4} + 1 - \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2} [(1-\varepsilon)^2 - 1] \ln \varepsilon + 1 - \frac{8}{3} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + 3 - 2 - \frac{1}{16} + \frac{1}{3} - \frac{3}{4} + 1 + \frac{1}{16} - \frac{1}{3} + \frac{3}{4} - 1 + \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{4} [(1-\varepsilon)^4 - 1] \ln \varepsilon \right] \right\} =$$
$$= -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \lim_{\varepsilon \to 0} [\varepsilon^2 - 2\varepsilon] \ln \varepsilon + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{4} \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\varepsilon^4 - 4\varepsilon^3 + 6\varepsilon^2 - 4\varepsilon\right] \ln \varepsilon \right] \right\} \qquad (3.29)$$

O primeiro limite que aparece nessa expressão já foi calculado anteriormente - equação (3.18) - assim só precisamos calcular:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left[\varepsilon^4 - 4\varepsilon^3 + 6\varepsilon^2 - 4\varepsilon \right] \ell n\, \varepsilon \qquad (3.30)$$

Se aplicarmos a regra de L'Hopital neste limite encontramos:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{(\varepsilon^4 - 4\varepsilon^3 + 6\varepsilon^2 - 4\varepsilon)^2}{-4(\varepsilon^3 - 3\varepsilon^2 + 3\varepsilon - 1)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\varepsilon(\varepsilon^3 - 4\varepsilon^2 + 6\varepsilon - 4)^2}{-4(\varepsilon^3 - 3\varepsilon^2 - 3\varepsilon - 1)} = 0 \qquad (3.31)$$

Portanto, o exchange de Slater fica:

$$X_S = -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{3} \right\} = -\frac{3}{\pi} k_F \qquad (3.32)$$

Como o vetor de onda de Fermi, para um gás de elétrons livres, com número de spins "up" igual ao número de spins "down" (gás à temperatura OK) é definido por:

$$k_F = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \qquad (3.33)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade local do sistema não homogêneo; dessa maneira, a aproximação de Slater, para o termo de exchange de Hartree-Fock, pode ser expressa em termos de $\rho(\vec{r})$ por:

$$X_S = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \qquad (3.34)$$

Denominam-se normalmente equações de Hartree-Fock-Slater as equações onde substituímos o potencial de exchange de Hartree-Fock pela aproximação de Slater.

A equação (3.34) é uma expressão local para o potencial de exchange, dependendo diretamente da densidade $\rho(\vec{r})$.

Para estudarmos sistemas cujo número de elétrons com spin "up" e "down" é diferente, aproximamos o exchange, do siste-

ma, ao de dois gases com spins diferentes, definindo dois momentos de Fermi:

$$k_{F\uparrow} = \left[6\pi^2 \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad \text{(elétrons de spin "up")} \qquad (3.35a)$$

$$k_{F\downarrow} = \left[6\pi^2 \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad \text{(elétrons de spin "down")} \qquad (3.35b)$$

onde $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ é a densidade de spins "up" e $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ a densidade de spins "down". O exchange de Slater é obtido fazendo-se a média desde $k = 0$ até $k = k_{F\uparrow}$ no primeiro caso e até $k = k_{F\downarrow}$ no segundo caso. Desse modo, a expressão (3.34) se desdobra em:

$$X_{S\uparrow} = -\frac{3}{\pi} k_{F\uparrow} = -6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \qquad (3.36a)$$

$$X_{S\downarrow} = -\frac{3}{\pi} k_{F\downarrow} = -6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \qquad (3.36b)$$

As densidades de carga e de spin serão dadas por:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad \text{e} \quad \rho_s(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \qquad (3.37)$$

Quando não houver desequilíbrio de spins, teremos:

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{2} \qquad (3.38)$$

e

$$k_{F\uparrow} = k_{F\downarrow} = k_F = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \qquad (3.39)$$

As equações de Hartree-Fock-Slater, com polarização de spin ficam:

$$\left\{ h_\alpha + V_c - 6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \right\} \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha\uparrow} \phi_{\alpha\uparrow}(\vec{r}) \qquad (3.40a)$$

$$\left\{ h_\alpha + V_c - 6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \right\} \phi_{\alpha\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha\downarrow} \phi_{\alpha\downarrow}(\vec{r}) \qquad (3.40b)$$

O exchange proposto por Slater, apesar de simples do

ponto de vista prático, resulta em um grande erro por excesso, quando comparado com o de Hartree-Fock. Além disso, o teorema de Koopmans não é verificado.

Podemos salientar ainda que, do ponto de vista físico, existem duas falhas na aproximação de Slater: existência de um único exchange para todos os elétrons e a não inclusão da correlação coulombiana eletrônica.

3-4. APROXIMAÇÃO DE ROBINSON ET AL

Em 1962 Robinson et al[12] propuseram uma correção para o potencial de exchange de Slater.

Aproveitando a idéia da aproximação local, baseada no modelo do gás de elétrons livres de Thomas-Fermi, eles obtiveram uma aproximação para o potencial de exchange que levasse em conta, aproximadamente, também a correlação coulombiana eletrônica. Para um gás de elétrons livres uniforme, a inclusão da correlação eletrônica é essencial e nos leva à uma interação de exchange blindada.

Portanto, o que devemos fazer é substituir a interação coulombiana, no termo de exchange de Hartree-Fock, com aproximação de um gás de elétrons livres (equação 3.3), por um potencial blindado, tal que:

$$X_{ELB} = - \sum_{\beta=1}^{N} \delta(\sigma_\alpha,\sigma_\beta) \frac{2}{V} \int e^{i(\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta).(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \frac{e^{-k_{FT}|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d^3r_2 \tag{3.41}$$

onde k_{FT} é o fator de blindagem de Thomas-Fermi, derivado da teoria da constante dielétrica em RPA (Apêndice II).

Para resolvermos a integral da equação (3.41) faremos as seguintes suposições: $\vec{r}_1 = 0$ e $\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta$ na direção do eixo

$\hat{z}$. Desse modo a posição relativa entre os elétrons denominaremos r. Com isso temos:

$$I = \frac{2}{V} \int e^{i|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta| r \cos\theta} \frac{e^{-k_{FT} r}}{r} r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr \, d\theta \, d\phi \qquad (3.42)$$

A integral nos ângulos já foi resolvida quando deduzimos a aproximação de Dirac (equações 3.4 e 3.5), e portanto encontramos:

$$I = \frac{8\pi}{V|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta|} \int_0^\infty e^{-k_{FT} r} \operatorname{sen}\left(|\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta| \, r \right) dr \qquad (3.43)$$

Essa integral é a transformada de Fourier, em três dimensões, do potencial $\frac{2}{r} e^{-k_{FT} r}$ e, desse modo, seu resultado é:

$$I = \frac{8\pi}{V\left(k_{FT}^2 + |\vec{k}_\alpha - \vec{k}_\beta|^2 \right)} \qquad (3.44)$$

Substituindo esse valor na equação (3.41) e trocando a somatória em β por uma integral, com elemento de volume $\frac{V}{8\pi^3} d^3k$, ficamos com:

$$X_{ELB} = -\frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{k_{FT}^2 + |\vec{k}_\alpha - \vec{k}|^2} k^2 \operatorname{sen}\theta \, dk \, d\theta \, d\phi \qquad (3.45)$$

Da mesma maneira que na dedução do exchange para o gás de elétrons livres, o termo $\delta(\sigma_\alpha, \sigma_\beta)$ desaparece.

Se dissermos que $\vec{k}_\alpha$ tem a mesma direção que o eixo $\hat{z}$, poderemos escrever:

$$X_{ELB} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^{\pi} \frac{\operatorname{sen}\theta \, d\theta}{k_{FT}^2 + k_\alpha^2 + k^2 - 2k_\alpha k \cos\theta} =$$

$$= -\frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^{1} \frac{du}{k_{FT}^2 + k_\alpha^2 + k^2 - 2k_\alpha k u} =$$

$$= -\frac{1}{\pi k_\alpha}\int_0^{k_F} k\ \ell n\left[\frac{k_{FT} + (k_\alpha + k)^2}{k_{FT} + (k_\alpha - k)^2}\right] dk$$

e portanto

$$X_{ELB} = -\frac{1}{\pi k_\alpha}\int_0^{k_F} k\ \ell n\left[\frac{\left(\frac{k_{FT}}{k_\alpha}\right)^2 + \left(1 + \frac{k}{k_\alpha}\right)^2}{\left(\frac{k_{FT}}{k_\alpha}\right)^2 + \left(1 - \frac{k}{k_\alpha}\right)^2}\right] dk \qquad (3.46)$$

Para resolvermos a integral que comparece na equação (3.46) faremos:

$$\frac{k_{FT}}{k_\alpha} = C \quad , \quad \frac{k}{k_\alpha} = x$$

e teremos:

$$X_{ELB} = -\frac{k_\alpha}{\pi}\left\{\int_0^{\frac{k_F}{k_\alpha}} x\ \ell n\left[C^2 + (1+x)^2\right] dx - \int_0^{\frac{k_F}{k_\alpha}} x\ \ell n\left[C^2 + (1-x)^2\right] dx\right\} \qquad (3.47)$$

Sejam:

$$I_1 = \int_0^{\frac{k_F}{k_\alpha}} x\ \ell n\left[C^2 + (1+x)^2\right] dx \qquad (3.48a)$$

$$I_2 = \int_0^{\frac{k_F}{k_\alpha}} x\ \ell n\left[C^2 + (1-x)^2\right] dx \qquad (3.48b)$$

Façamos as seguintes mudanças:

em (3.46a): $1 + x = y$

em (3.46b): $1 - x = z$

Com isso, as integrais ficam:

$$I_1 = \int_1^{1+\frac{k_F}{k_\alpha}} (y - 1)\ \ell n\left[C^2 + y^2\right] dy \qquad (3.49a)$$

$$I_2 = \int_1^{1-\frac{k_F}{k_\alpha}} -(1-z)\,\ell n\left[C^2 + z^2\right] dz \qquad (3.49b)$$

Resolvendo essas duas integrais por partes:

$$I_1 = \frac{(y-1)^2}{2}\,\ell n(C^2+y^2)\Big|_1^{1+\frac{k_F}{k_\alpha}} - \int_1^{1+\frac{k_F}{k_\alpha}} \frac{(y-1)^2}{2}\,\frac{2y}{C^2+y^2}\,dy \qquad (3.50a)$$

$$I_2 = \frac{(1-z)^2}{2}\,\ell n(C^2+z^2)\Big|_1^{1-\frac{k_F}{k_\alpha}} - \int_1^{1-\frac{k_F}{k_\alpha}} \frac{(1-z)^2}{2}\,\frac{2z}{C^2+z^2}\,dz \qquad (3.50b)$$

Se fizermos a divisão dos polinômios que comparecem nas integrais I_1 e I_2, das equações (3.50), encontraremos:

$$I_1 = \frac{(y-1)^2}{2}\,\ell n(C^2+y^2) - \frac{y^2}{2} + 2y - \frac{(1-C^2)}{2}\,\ell n(C^2+y^2) + - 2C\,tg^{-1}\left(\frac{y}{C}\right)\Big|_1^{1+\frac{k_F}{k_\alpha}} \qquad (3.51a)$$

$$I_2 = \frac{(1-z)^2}{2}\,\ell n(C^2+z^2) - \frac{z^2}{2} + 2z - \frac{(1-C^2)}{2}\,\ell n(C^2+z^2) + - 2C\,tg^{-1}\left(\frac{z}{C}\right)\Big|_1^{1-\frac{k_F}{k_\alpha}} \qquad (3.51b)$$

Calculando essas integrais em seus extremos e substituindo-as na equação (3.47) encontramos a aproximação do gás de elétrons livres blindado para o termo de exchange:

$$X_{ELB}(k_\alpha) = -\frac{2}{\pi}\left\{\frac{k_{FT}^2 + k_F^2 - k_\alpha^2}{4k}\,\ell n\left[\frac{k_{FT}^2 + (k_\alpha + k_F)^2}{k_{FT}^2 + (k_\alpha - k_F)^2}\right] + k_F + - k_{FT}\left[tg^{-1}\left(\frac{k_\alpha + k_F}{k_{FT}}\right) - tg^{-1}\left(\frac{k_\alpha - k_F}{k_{FT}}\right)\right]\right\} \qquad (3.52)$$

onde $k_{FT}^2 = \frac{4k_F}{\pi}$ e $k_F = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{1/3}$.

Se fizermos uma média na esfera de Fermi da equação (3.52) encontramos a aproximação, para o potencial de exchange, de Robinson et al, que basicamente é:

$$X_R = \frac{\int_0^{k_F} X_{ELB}(k_\alpha)\, d^3k_\alpha}{\int_0^{k_F} d^3k_\alpha} \qquad (3.53)$$

Vamos resolver as integrais da equação (3.53) separadamente. O denominador será:

$$D = \int_0^{k_F}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} k_\alpha^2 \operatorname{sen}\theta\, dk_\alpha\, d\theta\, d\phi = \frac{4}{3}\pi k_F^3 \qquad (3.54)$$

O numerador será:

$$N = -\frac{2}{\pi}\left[(I_1 + I_2) + (I_3 - I_4) \right] \qquad (3.55)$$

onde

$$I_1 = \int \frac{k_{FT}^2 + k_F^2 - k_\alpha^2}{4k_\alpha} \ln\left[\frac{k_{FT}^2 + (k_\alpha + k_F)^2}{k_{FT}^2 + (k_\alpha - k_F)^2} \right] d^3k_\alpha \qquad (3.56a)$$

$$I_2 = \int k_F\, d^3k_\alpha \qquad (3.56b)$$

$$I_3 = \int k_{FT}\, tg^{-1}\left(\frac{k_\alpha - k_F}{k_{FT}} \right) d^3k_\alpha \qquad (3.56c)$$

$$I_4 = \int k_{FT}\, tg^{-1}\left(\frac{k_\alpha + k_F}{k_{FT}} \right) d^3k_\alpha \qquad (3.56d)$$

Resolução de I_1:

$$I_1 = \pi (k_{FT}^2 + k_F^2) \int_0^{k_F} k_\alpha \ln\left[\frac{\left(\frac{k_{FT}}{k_F} \right)^2 + \left(\frac{k_\alpha}{k_F} + 1 \right)^2}{\left(\frac{k_{FT}}{k_F} \right)^2 + \left(\frac{k_\alpha}{k_F} - 1 \right)^2} \right] dk_\alpha +$$

$$- \pi \int_0^{k_F} k_\alpha^3 \, \ell n \left[\frac{\left(\frac{k_{FT}}{k_F} \right)^2 + \left(\frac{k_\alpha}{k_F} + 1 \right)^2}{\left(\frac{k_{FT}}{k_F} \right)^2 + \left(\frac{k_\alpha}{k_F} - 1 \right)^2} \right] dk_\alpha \qquad (3.57)$$

Sejam:

$$\frac{k_{FT}}{k_F} = A \quad \text{e} \quad \frac{k_\alpha}{k_F} = w$$

então:

$$I_1 = \pi \left(k_{FT}^2 \, k_F^2 + k_F^4 \right) I_1' - \pi \, k_F^4 \, I_1'' \qquad (3.58)$$

onde

$$I_1' = \int_0^1 w \, \ell n \left[A^2 + (w+1)^2 \right] dw - \int_0^1 w \, \ell n \left[A^2 + (w-1)^2 \right] dw$$

$$I_1'' = \int_0^1 w^3 \, \ell n \left[A^2 + (w+1)^2 \right] dw - \int_0^1 w^3 \, \ell n \left[A^2 + (w-1)^2 \right] dw \qquad (3.59)$$

Resolvendo as integrais, em (3.59), por partes e fazendo a divisão dos polinômios encontrados, obtemos, através da substituição em (3.58), a expressão:

$$I_1 = \pi \, k_F^4 \left\{ \left[\frac{(A^2+1) \, A^2}{2} - \frac{(6 - A^2) \, A^2}{2} \right] \ell n \left(\frac{A^2 + 4}{A^2} \right) + 5A^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{3} - 4A^3 \, tg^{-1} \left(\frac{2}{A} \right) \right\} \qquad (3.60)$$

Resolução de I_2:

$$I_2 = k_F \int_0^{k_F} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} k_\alpha^2 \, \text{sen}\theta \, dk_\alpha \, d\theta \, d\phi = \frac{4}{3} \pi \, k_F^4 \qquad (3.61)$$

Resolução de I_3:

$$I_3 = 4\pi \, k_{FT} \int_0^{k_{FT}} k_\alpha^2 \, tg^{-1} \left(\frac{k_\alpha}{k_{FT}} - \frac{k_F}{k_{FT}} \right) dk_\alpha \qquad (3.62)$$

Sejam:

$$\frac{k_F}{k_{FT}} = B = \frac{1}{A} \quad e \quad \frac{k_\alpha}{k_{FT}} = u \tag{3.63}$$

então

$$I_3 = 4\pi\, k_{FT}^4 \int_0^B u^2\, tg^{-1}\,(u - B)\, du \tag{3.64}$$

Resolvendo a integral I_3, dada em (3.64), por partes e fazendo a divisão dos polinômios encontrados chegamos à:

$$I_3 = \frac{4\pi\, k_{FT}^4}{3} \left\{ \frac{(3B^2 - 1)}{2}\, \ell n(B^2 + 1) - \frac{5}{2} B^2 + \right.$$

$$\left. + (B^3 - 3B)\, tg^{-1}\,(-B) \right\} \tag{3.65}$$

Resolução de I_4:

$$I_4 = 4\pi\, k_{FT} \int_0^{k_F} k_\alpha^2\, tg^{-1} \left(\frac{k_\alpha}{k_{FT}} + \frac{k_F}{k_{FT}} \right) dk_\alpha \tag{3.66}$$

Fazendo as mesmas mudanças que em I_3 (equação 3.63) temos:

$$I_4 = 4\pi\, k_{FT}^4 \int_0^B u^2\, tg^{-1}\,(u + B)\, du \tag{3.67}$$

Resolvendo (3.67) por partes e fazendo a divisão dos polinômios encontrados, a solução para I_4 é:

$$I_4 = \frac{4\pi\, k_{FT}^4}{3} \left\{ \frac{(3B^2 - 1)}{2}\, \ell n \left(\frac{1 + B^2}{1 + 4B^2} \right) + \frac{3}{2} B^2 + \right.$$

$$\left. + (2B^3 - 3B)\, tg^{-1}\,(2B) + (3B - B^3)\, tg^{-1}\,(B) \right\} \tag{3.68}$$

Substituindo as equações (3.60), (3.61), (3.65) e (3.67) em (3.55) e lembrando que $B = \frac{1}{A}$ e que $tg^{-1}(x) = -\, tg^{-1}(-x)$ encontramos a expressão para o numerador:

$$N = -2\,k_F^4 \left\{ \frac{A^4}{12}\,\ell n\left[\frac{A^2+4}{A^2}\right] + A^2\,\ell n\left[\frac{A^2+4}{A^2}\right] - \frac{A^2}{3} + \right.$$

$$\left. + 2 - \frac{8A}{3}\,tg^{-1}\left(\frac{2}{A}\right) \right\} \qquad (3.69)$$

Substituindo os resultados (3.54) e (3.69) em (3.53) encontramos a aproximação de Robinson et al para o termo de exchange:

$$X_R = -\frac{2k_F}{\pi} \left\{ \frac{A^4}{16}\,\ell n\left[1+\frac{4}{A^2}\right] + \frac{3}{4}A^2\,\ell n\left[1+\frac{4}{A^2}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2} - \frac{A^2}{4} - 2A\,tg^{-1}\left(\frac{2}{A}\right) \right\} = X_S\,F(A) \qquad (3.70)$$

com

$$F(A) = 1 - \frac{4}{3}A\,tg^{-1}\left(\frac{2}{A}\right) + \frac{1}{2}A^2\,\ell n\left(1+\frac{4}{A^2}\right) +$$

$$- \frac{1}{6}A^2\left[1 - \frac{1}{4}A^2\,\ell n\left(1+\frac{4}{A^2}\right)\right] \qquad (3.70a)$$

onde

$$A = \frac{k_{FT}}{k_F} = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{k_F} = 0.646\left[\rho(\vec{r})\right]^{-1/6}$$

Devemos notar que para $k_{FT} = 0$, o qual corresponde a não haver blindagem, o fator $F(A)$ é unitário e a aproximação de Robinson et al se reduz à de Slater. No limite de blindagem completa ($k_{FT} \to \infty$), $F(A)$ é zero.

Este exchange representa, em síntese, uma correção ao exchange de Slater. Esta aproximação continua sendo prática, pois temos um único exchange para todos os elétrons, dependendo da densidade local $\rho(\vec{r})$ do sistema. Desde que $A = 0.646\,[\rho(\vec{r})\cdot]^{-1/6}$, a redução do potencial de Slater por um fator de correlação $F(A)$, é dependente da densidade e se torna muito severo com o decréscimo da mesma, como mostra a Figura 3-2.

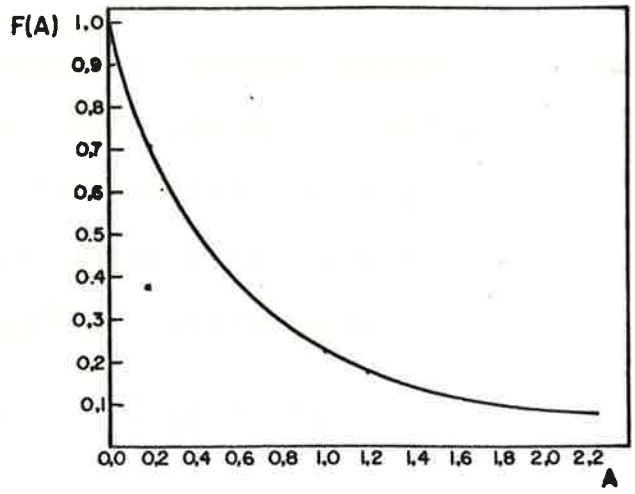


FIGURA 3-2. *Gráfico de F(A) em função de A, de acordo com a equação (3.70a).*

Os próprios autores admitem uma suavização de suas correções de blindagem através de parâmetros empíricos.

3-5. APROXIMAÇÃO DE KOHN E SHAM

Logo depois da sugestão de Slater para aproximar o termo de exchange de Hartree-Fock, Gaspar[13] mostrou que a aplicação do método variacional na minimização da energia total, usando uma expressão estatística para a energia, resultava em um potencial de exchange menor que aquele obtido por Slater. No entanto, Gaspar não conseguiu efetuar os cálculos auto-consistentes necessários para mostrar os méritos relativos dos dois potenciais de exchange.

Em 1965, Kohn e Sham[14] repetiram a dedução de Gaspar. Eles utilizaram as propriedades de um gás de elétrons homogêneo para estudos teóricos de sistemas não homogêneos, usando o formalismo de Hohenberg e Kohn[15], para obterem um conjunto de equações auto-consistentes, o qual incluía, de maneira aproximada, efeitos de exchange e correlação.

3-5.1 Formalismo de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn demonstraram que a energia total de um gás eletrônico interagente, no estado fundamental, é funcional exclusivamente da densidade de carga, em um potencial externo $v(\vec{r})$. Eles provaram também a existência de um funcional universal da densidade, $F[\rho(\vec{r})]$, independente de $v(\vec{r})$, tal que a energia

$$E_v \equiv \int \rho(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \qquad (3.71)$$

é mínima e igual a energia do estado fundamental, quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental.

Essas afirmações podem ser expressas por dois teoremas:

Teorema 1: O potencial externo, $v(\vec{r})$, que atua sobre um sistema eletrônico, no estado fundamental não degenerado, é funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: Existe o funcional $E_v[\rho(\vec{r})]$ - energia do estado fundamental - que é mínimo quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental do sistema eletrônico, sob a influência do potencial externo $v(\vec{r})$.

Para demonstrarmos esses dois teoremas necessitamos das definições de operadores de campo, assim como do operador hamiltoniano de um sistema eletrônico sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$, que foram definidos no Capítulo 2 pelas expressões (2.15) e (2.3).

Se denominarmos $|\theta>$, o estado fundamental de $\hat{H}$, podemos expressar a densidade eletrônica do sistema por:

$$\rho(\vec{r}) = <\theta|\ \hat{\rho}\ |\theta> \qquad (3.72)$$

onde $\hat{\rho}$ é o operador densidade eletrônica definido por:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \hat{\psi}^{+}_{\sigma}(\vec{r})\, \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) \qquad (3.73)$$

Para demonstrarmos o teorema 1 vamos supor que existam dois sistemas eletrônicos, sujeitos aos potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ (tais que $v(\vec{r}) \neq v'(\vec{r}) + cte$), mas com a mesma densidade de carga $\rho(\vec{r})$. Desse modo teremos dois estados fundamentais diferentes $|\theta>$ e $|\theta'>$ correspondentes aos operadores hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ e auto-valores não degenerados E e E'. Com isso teremos, pela propriedade de mínimo do valor esperado com relação a variações no estado do sistema, as desigualdades:

$$E = <\theta|\hat{H}|\theta> < <\theta'|\hat{H}|\theta'> = <\theta'|\hat{H}'|\theta'> + <\theta'|\hat{V}-\hat{V}'|\theta'> \qquad (3.74)$$

$$E' = <\theta'|\hat{H}'|\theta'> < <\theta|\hat{H}'|\theta> = <\theta|\hat{H}|\theta> + <\theta|\hat{V}'-\hat{V}|\theta'> \qquad (3.75)$$

Como

$$\hat{V} = \int v(\vec{r})\,\rho(\vec{r})\,d\vec{r} \quad \text{e} \quad \hat{V}' = \int v'(\vec{r})\,\rho(\vec{r})\,d\vec{r}$$

então (3.74) e (3.75) podem ser expressas por:

$$E < E' + \int \left[v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r})\,d\vec{r} \qquad (3.76)$$

e

$$E' < E + \int \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r})\,d\vec{r} \qquad (3.77)$$

Somando as inequações (3.76) e (3.77) chegamos ao absurdo

$$E + E' < E' + E$$

que nos leva à conclusão de que $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade de carga.

Portanto, como consequência desse teorema, temos que, fixada a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, este estado fica definido, pois $\hat{H}$ fica totalmente conhecido. Com

isso, o valor esperado de $\hat{H}$ também é funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle = \int v(\vec{r})\, \rho(\vec{r})\, d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \qquad (3.78)$$

onde

$$F[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \theta | \hat{T} + \hat{V} | \theta \rangle \qquad (3.79)$$

Precisamos agora demonstrar o teorema 2. Para isso vamos supor o funcional

$$E_v[\rho'(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\, \rho'(\vec{r})\, d\vec{r} + F[\rho'(\vec{r})] \qquad (3.80)$$

onde $v(\vec{r})$ e $\rho'(\vec{r})$ são funções arbitrárias e $F[\rho'(\vec{r})]$ é dado por:

$$F[\rho'(\vec{r})] = \langle \theta' | \hat{T} + \hat{U} | \theta' \rangle \qquad (3.81)$$

onde $|\theta'\rangle$ é o estado fundamental do operador hamiltoniano

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \qquad (3.82)$$

com

$$\hat{V}' = \int v'(\vec{r})\, \rho(\vec{r})\, d\vec{r} \qquad (3.83)$$

Aqui, $v'(\vec{r})$ é definido pelo funcional $v[\rho'(\vec{r})]$ e é o potencial externo que age sobre o sistema eletrônico no estado fundamental $|\theta'\rangle$ com hamiltoniano dado por (3.82).

Provaremos, então, que $E_v[\rho'(\vec{r})]$ é mínimo se $\rho'(\vec{r}) = \rho[v(\vec{r})]$.

$$E_v[\rho'(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\, \rho'(\vec{r})\, d\vec{r} + F[\rho'(\vec{r})] =$$

$$= \langle \theta' | \hat{V} | \theta' \rangle + \langle \theta' | \hat{T} + \hat{U} | \theta' \rangle = \langle \theta' | \hat{H} | \theta' \rangle \qquad (3.84)$$

Como $|\theta\rangle$ é o estado fundamental de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$, então

$$E_v[\rho'(\vec{r})] = \langle \theta' | \hat{H} | \theta' \rangle > \langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle = E_v[\rho(\vec{r})] \qquad (3.85)$$

ou ainda

$$E_v[\rho(v(\vec{r}))] < E_v[\rho'(v(\vec{r}))] \qquad (3.86)$$

para qualquer $\rho' \neq \rho$.

3-5.2 Inclusão dos Efeitos de Exchange e Correlação nas Equações Auto-Consistentes devida à Kohn e Sham - Formalismo de Partícula Única

Como foi visto anteriormente, podemos escrever a energia do estado fundamental para um gás de elétrons não homogêneo interagente, em um potencial externo $v(\vec{r})$, por:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\,\rho(\vec{r})\,d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \qquad (3.87)$$

onde o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ deve conter a energia cinética dos elétrons e toda e qualquer energia coulombiana que exprima interação entre elétrons.

Queremos, agora, calcular a densidade de carga de um sistema eletrônico no estado fundamental, sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$. Para isso desenvolveremos um formalismo, cujo procedimento baseia-se na possibilidade de separar o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ em três termos:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_o + U_c + E_{xc} \qquad (3.88)$$

onde T_o exprime a energia cinética de um sistema de N partículas independentes, em um potencial externo $v_{ind}(\vec{r})$, com densidade de carga eletrônica equivalente a do sistema de N partículas interagentes. A parcela U_c é um funcional único da densidade de carga, definido pela energia de interação eletrostática coulombiana:

$$U_c[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\,\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}' \qquad (3.89)$$

A parcela E_{xc} representa a energia de exchange e correlação, que pode ser interpretada como uma correção nos termos T_o e $U_c[\rho(\vec{r})]$, já que estamos tratando de um sistema não homogêneo interagente e essas parcelas são definidas para sistemas homogêneos não interagentes, ou seja, E_{xc} representa toda ignorância sobre o sistema.

Como $F[\rho(\vec{r})]$, $U_c[\rho(\vec{r})]$ e $E_v[\rho(\vec{r})]$ são funcionais de $\rho(\vec{r})$, isto é, dado $\rho(\vec{r})$, eles ficam univocamente definidos, precisamos provar que T_o também é funcional de $\rho(\vec{r})$, ou seja, que a energia cinética de um sistema de elétrons independentes, sob a influência de um potencial externo $v_{ind}(\vec{r})$, é um funcional único da densidade de carga eletrônica, para que E_{xc} seja um funcional de $\rho(\vec{r})$.

O operador hamiltoniano de um sistema de elétrons independentes, sujeito a um potencial externo $v_{ind}(\vec{r})$ é:

$$\hat{H}_{ind} = \hat{T}_o + \hat{V}_{ind} \qquad (3.90)$$

onde

$$\hat{T}_o = \sum_\sigma \int \vec{\nabla}\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}\hat{\psi}_\sigma(\vec{r})\, d\vec{r} \qquad (3.91)$$

$$\hat{V}_{ind} = \sum_\sigma \int v_{ind}(\vec{r})\, \hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r})\, \hat{\psi}_\sigma(\vec{r})\, d\vec{r} \qquad (3.92)$$

Para esse sistema, $v_{ind}(\vec{r})$ é funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, no estado fundamental. Por conseguinte, o hamiltoniano $\hat{H}_{ind}$ fica devidamente definido, assim como o estado fundamental $|\theta_{ind}\rangle$. Consequentemente, podemos concluir que a energia cinética, definida por:

$$T_o[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \theta_{ind} | \hat{T}_o | \theta_{ind} \rangle \qquad (3.93)$$

é funcional único da densidade de carga eletrônica no estado fundamental.

Portanto, podemos dizer que sendo $F[\rho(\vec{r})]$, $T_o[\rho(\vec{r})]$ e $U_c[\rho(\vec{r})]$ funcionais <u>únicos</u> da densidade de carga eletrônica, o termo de exchange e correlação também será um funcional deste tipo.

Até agora, o conjunto completo de funções $\{u_\alpha(\vec{r},\sigma)\}$ que define os operadores de campo $\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r})$ e $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r})$ é absolutamente arbitrário; assim construiremos estes operadores de campo com o conjunto completo de auto-funções do hamiltoniano do sistema de partículas independentes:

$$\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r}) = \sum_\alpha \phi^*_\alpha(\vec{r},\sigma)\,\hat{a}^+_\alpha$$
$$\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) = \sum_\alpha \phi_\alpha(\vec{r},\sigma)\,\hat{a}_\alpha \qquad (3.94)$$

onde $\phi_\alpha(\vec{r},\sigma)$ é solução da equação:

$$\left[-\vec{\nabla}^2 + v_{ind}(\vec{r})\right]\phi_\alpha(\vec{r},\sigma) = \varepsilon_\alpha\,\phi_\alpha(\vec{r},\sigma) \qquad (3.95)$$

Como definimos o sistema de N partículas independentes de maneira que sua densidade de carga fosse igual à do sistema de partículas interagentes e como os hamiltonianos dos dois sistemas são diferentes, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad \text{e} \quad \hat{H}_{ind} = \hat{T} + \hat{V} \qquad (3.96)$$

então a densidade de carga deles será:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_\sigma \langle\theta|\,\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r})\hat{\psi}_\sigma(\vec{r})\,|\theta\rangle = \sum_\sigma \langle\theta_{ind}|\,\hat{\psi}^+_\sigma(\vec{r})\hat{\psi}_\sigma(\vec{r})\,|\theta_{ind}\rangle \qquad (3.97)$$

onde $|\theta\rangle$ é o estado fundamental de $\hat{H}$ e $|\theta_{ind}\rangle$ é o estado fundamental de $\hat{H}_{ind}$.

Desse modo podemos escrever a densidade de carga dos

dois sistemas, em seus estados fundamentais, substituindo (3.94) em (3.97), da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma)\, \phi_{\beta}(\vec{r},\sigma) < \theta_{ind} \mid \hat{a}^{+}_{\alpha}\, \hat{a}_{\beta} \mid \theta_{ind} > \qquad (3.98)$$

Como

$$< \theta_{ind} \mid \hat{a}^{+}_{\alpha}\, \hat{a}_{\beta} \mid \theta_{ind} > = \delta_{\alpha\beta}\, \eta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\alpha}) \qquad (3.99)$$

com

$$\eta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\alpha}) = \begin{cases} 1 & \text{se} \quad \varepsilon_{\alpha} < \varepsilon_F \\ 0 & \text{se} \quad \varepsilon_{\alpha} > \varepsilon_F \end{cases} \qquad (3.100)$$

e ε_F é a energia de Fermi. Então

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha=1}^{N} \phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma)\, \phi_{\alpha}(\vec{r},\sigma) \qquad (3.101)$$

Assim, como pudemos escrever a densidade de carga em termos das funções ϕ_{α}, também podemos escrever o funcional $T_o[\rho(\vec{r})]$ (equação 3.91) em termos dessas funções, ou seja:

$$T_o[\,\rho(\vec{r})\,] = < \theta_{ind} \mid \hat{T}_o \mid \theta_{ind} > =$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{\alpha,\beta} \int \vec{\nabla}\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma).\vec{\nabla}\phi_{\beta}(\vec{r},\sigma) < \theta_{ind} \mid \hat{a}^{+}_{\alpha}\hat{a}_{\beta} \mid \theta_{ind} > d\vec{r} =$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{\alpha=1}^{N} \int \vec{\nabla}\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma).\vec{\nabla}\phi_{\alpha}(\vec{r},\sigma)\, d\vec{r} \qquad (3.102)$$

Agora podemos escrever, a partir das equações (3.88), (3.89) e (3.102), a equação (3.87) da seguinte maneira:

$$E_v[\,\rho(\vec{r})\,] = \int v(\vec{r})\, \rho(\vec{r})\, d\vec{r} + \sum_{\sigma} \sum_{\alpha=1}^{N} \int \vec{\nabla}\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma).\vec{\nabla}\phi_{\alpha}(\vec{r},\sigma)\, d\vec{r}$$

$$+ \iint \frac{\rho(\vec{r})\, \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}' + E_{xc}[\,\rho(\vec{r})\,] \qquad (3.103)$$

Para determinar a energia global de um sistema eletrô-

nico (equação 3.103), precisamos conhecer as funções $v(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ e $\phi_\alpha(\vec{r},\sigma)$, além da forma do funcional $E_{xc}[\,\rho(\vec{r})\,]$.

De uma maneira geral, quando estamos calculando a energia de um sistema eletrônico, já temos informações necessárias sobre o potencial externo que age sobre ele, como por exemplo, o potencial que age sobre os elétrons de um átomo, quando consideramos o núcleo uma carga pontual, é dado por:

$$v(\vec{r}) = -\frac{2Z}{r} \quad ,$$

com Z sendo o número atômico.

Para conhecermos a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ basta conhecer as funções $\phi_\alpha(\vec{r},\sigma)$, mas, por outro lado, essas funções são soluções da equação (3.95) que, por sua vez, só pode ser resolvida se conhecermos o potencial $v_{ind}(\vec{r})$.

Portanto, para calcularmos a energia global do sistema precisamos conhecer o potencial $v_{ind}(\vec{r})$ e a forma do funcional $E_{xc}[\,\rho(\vec{r})\,]$.

Podemos determinar o potencial $v_{ind}(\vec{r})$ com o auxílio do teorema 2 da seção 3-5.1, ou seja, precisamos encontrar $\rho(\vec{r})$ tal que $E_v[\,\rho(\vec{r})\,]$ seja mínimo. Como precisamos, também, garantir que o número de partículas N seja mantido constante, introduziremos um multiplicador de Lagrange, ε, e consideraremos as variações:

$$\delta\left[E_v[\,\rho(\vec{r})\,] - \varepsilon\int\rho(\vec{r})\,d\vec{r}\right] = 0 \qquad (3.104)$$

onde

$$\hat{N} = \int\rho(\vec{r})\,d\vec{r} \qquad (3.105)$$

Se substituirmos na equação (3.104) a expressão de $E_v[\,\rho(\vec{r})\,]$, dada por (3.103), teremos:

$$\int d\vec{r} \left\{ \frac{\delta \left[\sum_{\sigma} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma).\vec{\nabla}\phi_{\alpha}(\vec{r},\sigma) \right]}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \right.$$

$$\left. + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \varepsilon \right\} \delta\rho(\vec{r}) = 0 \qquad (3.106)$$

Se utilizarmos a equação (3.101), podemos variar $\rho(\vec{r})$ variando independentemente a parte real e a parte imaginária das funções ϕ_α, ou seja, podemos variar independentemente ϕ_α e ϕ^{*}_{α}. Assim,

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \delta\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma)\, \phi_\alpha(\vec{r},\sigma) \qquad (3.107)$$

então:

$$\delta \left[\sum_{\sigma} \sum_{\alpha=1}^{N} \int \vec{\nabla}\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma).\vec{\nabla}\phi_\alpha(\vec{r},\sigma)\, d\vec{r} \right] =$$

$$= \sum_{\sigma} \int \vec{\nabla}\left[\delta\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma) \right].\vec{\nabla}\phi_\alpha(\vec{r},\sigma)\, d\vec{r} =$$

$$= \sum_{\sigma} \int d\vec{S}\, \delta\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma).\vec{\nabla}\phi_\alpha(\vec{r},\sigma) - \sum_{\sigma} \int d\vec{r}\, \delta\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma)\, \vec{\nabla}^2\phi_\alpha(\vec{r},\sigma) \qquad (3.108)$$

O termo de superfície é nulo em todos os casos de interesse, isto é, ou temos que ϕ_α é nulo no infinito ou temos condições periódicas de contorno.

Assim, a minimização da energia nos leva a:

$$\sum_{\sigma} \int d\vec{r}\, \delta\phi^{*}_{\alpha}(\vec{r},\sigma) \left\{ -\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + \right.$$

$$\left. + \frac{\delta E_{xc}[\,\rho\,]}{\delta\rho} - \varepsilon \right\} \phi_\alpha(\vec{r},\sigma) = 0 \qquad (3.109)$$

Como as variações $\delta\phi^{*}_{\alpha}$ são arbitrárias, as funções ϕ_α devem satisfazer a equação:

$$\left\{ -\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \right\} \phi_\alpha(\vec{r},\sigma) = \varepsilon \phi_\alpha(\vec{r},\sigma) \tag{3.110}$$

Essa equação é exata, porém não podemos atribuir qualquer significado às funções de onda ϕ_α e aos auto-valores ε. As auto-funções dessa equação servem para determinarmos a densidade eletrônica do estado fundamental. Podemos ainda identificá-la com a equação (3.94), fazendo:

$$v_{ind}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \tag{3.111}$$

Tendo encontrado o potencial $v_{ind}(\vec{r})$, basta determinarmos o funcional de exchange e correlação $E_{xc}[\rho]$, para calcularmos a energia global de um sistema eletrônico.

Como a forma exata deste funcional não é conhecida, trataremos de um aproximante desenvolvido por Kohn e Sham, para este termo. Eles obtiveram uma expressão cuja vantagem é a de ser simples, embora seja desprezada a energia de correlação. Eles assumiram, para uma variação bem lenta de ρ, que:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\, d\vec{r} \tag{3.112}$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho]$, função da densidade de carga, é a energia de exchange e correlação, por elétron, de um gás homogêneo e uniforme com densidade ρ.

O termo $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}$, da equação (3.105), fica definido por um potencial local, dado por:

$$\mu_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} = \frac{d}{d\rho}\left[\rho\, \varepsilon_{xc}(\rho)\right] \tag{3.113}$$

que é a contribuição do termo de exchange-correlação para o poten

cial químico de um gás de densidade uniforme ρ e funcionará como potencial local efetivo na equação de Schroedinger.

Antes de mostrarmos como se calcula μ_{xc}, faremos algumas considerações à respeito do formalismo desenvolvido até aqui:

1. O procedimento pode ser generalizado para $T \neq 0$ [16,17]. Neste caso a densidade de carga fica dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha} \frac{\phi^*_\alpha(\vec{r},\sigma)\ \phi_\alpha(\vec{r},\sigma)}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}$$

onde ε_α são os autovalores da equação de Schroedinger e μ é o potencial químico. A condição de mínimo, agora, deve ser imposta ao potencial grande canônico, para dados T e μ, ou seja:

$$\delta\Omega_v\ [\rho(\vec{r})] = \delta\left[\int \rho(\vec{r})\, v(\vec{r})\, d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}' + T[\rho(\vec{r})] + \right.$$

$$\left. - TS[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \mu \int \rho(\vec{r})\, d\vec{r}\right] = 0 \cdot$$

onde $T[\rho]$ e $S[\rho]$ são respectivamente funcionais da energia cinética e da entropia no problema de partículas livres.

2. O procedimento também pode ser generalizado para estados excitados pertencentes à representações irredutíveis do grupo de simetria, que serão diferentes da representação irredutível do estado fundamental. Para cada representação irredutível o procedimento só é aplicável ao estado de energia mais baixa e a energia de excitação é a diferença entre as energias globais do estado excitado e do estado fundamental. Podemos extendê-lo também à sistemas com polarização de spin [18].

3. As energias ε_α, que são os auto-valores da equação de Sch-

roedinger, não são simples de se interpretar, pois não vale o teorema de Koopmans, muito embora toda termodinâmica seja desenvolvida como se os ε_α fossem as excitações do sistema, devido à generalização do procedimento para $T \neq 0$.

4. Podemos encontrar ainda a expressão para $\mu_{xc}[\rho]$ - contribuição do exchange-correlação para o potencial químico de um gás de densidade uniforme ρ - separando-o em duas parcelas, uma devido somente à energia de exchange ε_x e outra referente à energia de correlação ε_c. Desse modo a energia de exchange-correlação, por partícula, poderá ser escrita como:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]$$

O termo ε_x é obtido através da aproximação de Kohn-Sham. Para conhecermos μ_{xc} corretamente precisamos de ε_c. As expressões para ε_c dadas por Wigner[19] - regiões de baixas densidades - e por Gell-Mann e Bruecker[20] - regiões de altas densidades - são as que se acham melhor estabelecidas na literatura e também as que apresentam resultados mais próximos dos da experiência. Na região intermediária, cujo limite de descontinuidade é pequeno, foi sugerida uma interpolação numérica[21,22].

Dando continuidade ao formalismo, vamos calcular μ_{xc}. Como vimos, o potencial efetivo é:

$$\mu_{xc} = \frac{d}{d\rho}(\rho\,\varepsilon_{xc}) \qquad (3.109)$$

onde ε_{xc} é a energia de exchange-correlação por partícula, para um gás homogêneo de densidade ρ.

Assim, o termo de energia U, que é o valor esperado do operador de interação elétron-elétron de um sistema de partículas interagentes pode ser separado em duas parcelas:

$$U = U_c + U_x \qquad (3.110)$$

onde a primeira parcela representa a energia de interação coulombiana clássica e a segunda a energia de exchange, pois a correlação não é considerada.

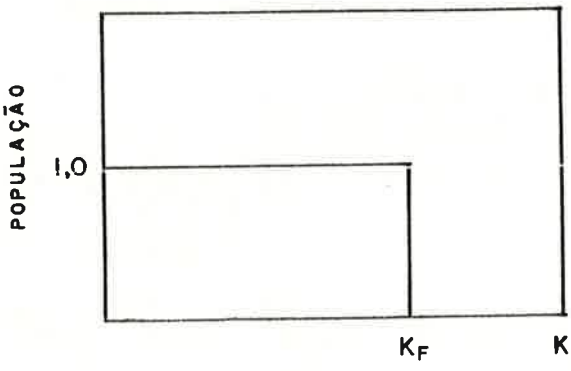
Devemos, portanto, calcular o valor esperado do operador $\hat{U}$ para um gás de elétrons homogêneo e uniforme, no estado fundamental de Hartree-Fock, a fim de reconhecer as duas parcelas de U, e definir o termo de exchange para o gás em questão.

Desse modo, recorrendo à teoria de Hartree-Fock, definimos os operadores de campo da seguinte maneira:

$$\hat{\psi}_m(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} \sum_{\vec{k},\sigma} e^{i\vec{k}.\vec{r}} \, \delta_{\sigma,m} \, \hat{a}_{\vec{k},\sigma} \qquad (3.111)$$

onde σ é o auto-vetor do operador de spin $\hat{\sigma}_z$, m é a variável de spin e V é o volume ocupado pelo gás.

O estado fundamental, nessa teoria, é caracterizado pela seguinte população de estados de uma partícula, para um dado valor de spin:



onde

$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \qquad (3.112)$$

O estado de Hartree-Fock é representado, para o estado fundamental de partículas independentes, por:

$$| \theta_{HF} > = | 1, 1, \ldots 1, 0, \ldots > \qquad (3.113)$$

onde os N primeiros estados de uma partícula são ocupados para $k < k_F$, tal que:

$$\hat{a}^{+}_{\vec{k},\sigma} \, \hat{a}_{\vec{k},\sigma'} \, | \theta_{HF} > = \eta(k_F - k) \, \delta_{\sigma\sigma'} \, | \theta_{HF} > \qquad (3.114)$$

onde η é a função degrau.

Podemos, agora, calcular U:

$$U = \langle \theta_{HF} | \hat{U} | \theta_{HF} \rangle =$$

$$= \langle \theta_{HF} | \sum_{mm'} \iint d\vec{r}\, d\vec{r}'\, \hat{\psi}^{+}_{m}(\vec{r})\hat{\psi}^{+}_{m'}(\vec{r}') \frac{2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \hat{\psi}_{m'}(\vec{r}')\hat{\psi}_{m}(\vec{r}) | \theta_{HF} \rangle \tag{3.115}$$

ou

$$U = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4}} \sum_{mm'} \delta_{\sigma_1,m}\, \delta_{\sigma_2,m'}\, \delta_{\sigma_3,m'}\, \delta_{\sigma_4,m}$$

$$\times \iint \frac{e^{-i\vec{k}_1.\vec{r}}\, e^{-i\vec{k}_2.\vec{r}'}\, e^{i\vec{k}_3.\vec{r}'}\, e^{i\vec{k}_4.\vec{r}}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}\, d\vec{r}'$$

$$\times \langle \theta_{HF} | \hat{a}^{+}_{\vec{k}_1,\sigma_1}\, \hat{a}^{+}_{\vec{k}_2,\sigma_2}\, \hat{a}_{\vec{k}_3,\sigma_3}\, \hat{a}_{\vec{k}_4,\sigma_4} | \theta_{HF} \rangle \tag{3.116}$$

Efetuando primeiro a soma em m e m' chegamos à $\delta_{\sigma_1,\sigma_4}\, \delta_{\sigma_2,\sigma_3}$. Depois, efetuando a soma em σ_3 e σ_4, obtemos:

$$U = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4 \\ \sigma_1\sigma_2}} \iint \frac{e^{-i\vec{k}_1.\vec{r}}\, e^{-i\vec{k}_2.\vec{r}'}\, e^{i\vec{k}_3.\vec{r}'}\, e^{i\vec{k}_4.\vec{r}}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}\, d\vec{r}'$$

$$\times \langle \theta_{HF} | \hat{a}^{+}_{\vec{k}_1,\sigma_1}\, \hat{a}^{+}_{\vec{k}_2,\sigma_2}\, \hat{a}_{\vec{k}_3,\sigma_2}\, \hat{a}_{\vec{k}_4,\sigma_1} | \theta_{HF} \rangle \tag{3.117}$$

Como os operadores $\hat{a}^{+}_{\vec{k},\sigma}$ e $\hat{a}_{\vec{k},\sigma}$ são os de criação e aniquilação de férmions, que se encontram em estados de uma partícula, caracterizados por $(\vec{k},\sigma)$, e sabendo que os estados de Hartree-Fock são ortonormais, então podemos concluir que o elemento de matriz da equação (3.117) só não será nulo para duas possibilidades:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_4 \quad \text{e} \quad \vec{k}_2 = \vec{k}_3$$

ou

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_3 \; ; \; \vec{k}_2 = \vec{k}_4 \quad e \quad \sigma_1 = \sigma_2$$

Portanto

$$U = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \\ \sigma_1 \sigma_2}} \iint d\vec{r}\, d\vec{r}\,' \, \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, \langle \theta_{HF} | \hat{a}^{+}_{\vec{k}_1,\sigma_1} \, \hat{a}^{+}_{\vec{k}_2,\sigma_2} \, \hat{a}_{\vec{k}_2,\sigma_2} \, \hat{a}_{\vec{k}_1,\sigma_1} | \theta_{HF} \rangle +$$

$$+ \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \\ \sigma_1}} \iint \frac{e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2).(\vec{r} - \vec{r}\,')}}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d\vec{r}\, d\vec{r}\,'$$

$$\times \langle \theta_{HF} | \hat{a}^{+}_{\vec{k}_1,\sigma_1} \, \hat{a}^{+}_{\vec{k}_2,\sigma_1} \, \hat{a}_{\vec{k}_1,\sigma_1} \, \hat{a}_{\vec{k}_2,\sigma_1} | \theta_{HF} \rangle \qquad (3.118)$$

Como os operadores $\hat{a}^{+}$ e $\hat{a}$ obedecem as regras de anti-comutação (2.16) e a aplicação (3.114), podemos escrever:

$$U = \frac{4}{V^2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \iint \frac{n(k_F - k_1) \, n(k_F - k_2)}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d\vec{r}\, d\vec{r}\,' +$$

$$- \frac{2}{V^2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \iint \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2).(\vec{r} - \vec{r}\,')}}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, n(k_F - k_1) \, n(k_F - k_2) \, d\vec{r}\, d\vec{r}\,' \qquad (3.119)$$

Como a primeira parcela do segundo membro da equação (3.119) corresponde ao termo coulombiano clássico, então a energia de exchange é a segunda parcela, ou seja:

$$E_x = - \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} n(k_F - k_1) n(k_F - k_2) \iint \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2).(\vec{r} - \vec{r}\,')}}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d\vec{r}\, d\vec{r}\,' \qquad (3.120)$$

Para calcularmos esse termo vamos substituir as somatórias em k por integrais, usando como elemento de volume $\frac{V}{8\pi^3} \, d^3k$.

Dessa forma temos:

$$E_x = -\frac{2}{(2\pi)^6}\iint d\vec{k}_1\, d\vec{k}_2\; \eta(k_F-k_1)\eta(k_F-k_2)\iint \frac{e^{-i(\vec{k}_1-\vec{k}_2).(\vec{r}-\vec{r}')}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}' \tag{3.121}$$

ou ainda, se $\vec{r}-\vec{r}' = \vec{r}$ temos:

$$E_x = -\frac{2V}{(2\pi)^6}\iint d\vec{k}_1\, d\vec{k}_2\; \eta(k_F-k_1)\eta(k_F-k_2)\int \frac{e^{-i(\vec{k}_1-\vec{k}_2).\vec{r}}}{|\vec{r}|}\, d\vec{r} \tag{3.122}$$

A integral em $\vec{r}$ tem como resultado:

$$\int \frac{e^{-i(\vec{k}_1-\vec{k}_2).\vec{r}}}{r}\, d\vec{r} = \frac{4\pi}{|\vec{k}_1-\vec{k}_2|^2} \tag{3.123}$$

O resultado da integral em $\vec{k}_2$ é:

$$\int d\vec{k}_2\; \eta(k_F-k_2)\,\frac{4\pi}{|\vec{k}_1-\vec{k}_2|^2} = (4\pi)^2\, k_F\, F(K) \tag{3.124}$$

onde

$$F(K) = \frac{1}{2} + \frac{1-K^2}{4K}\,\ell n\,\frac{|1+K|}{|1-K|} \quad \text{e} \quad K = \frac{k_1}{k_F} \tag{3.125}$$

Assim, o resultado da integral em $\vec{k}_1$ é:

$$\int d\vec{k}_1\; \eta(k_F-k_1)\,(4\pi)^2\, F(k_1/k_F) = 16\pi^3\, k_F{}^4 \tag{3.126}$$

Finalmente, a energia de exchange fica, substituindo a equação (3.126) em (3.122):

$$E_x = -\frac{V}{2\pi^3}\, k_F{}^4 \tag{3.127}$$

Das equações (3.127) e (3.112) obtemos a energia de exchange para o gás de elétrons em função da densidade:

$$E_x[\rho] = -3V\rho\left(\frac{3\rho}{8\pi}\right)^{1/3} \tag{3.128}$$

Podemos agora encontrar $\varepsilon_{xc}[\rho]$, que é a energia de

exchange por elétron de um gás homogêneo e uniforme com densidade ρ, ou seja:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \frac{E_{xc}[\rho]}{N} = -3\left[\frac{3\rho}{8\pi}\right]^{1/3} \qquad (3.129)$$

Desse modo, o termo de exchange de Kohn-Sham, dado pela equação (3.109), tem como resultado:

$$X_{KS} = \mu_{xc} = -4\left[\frac{3\,\rho(\vec{r})}{8\pi}\right]^{1/3} \qquad (3.130)$$

Se compararmos essa aproximação com a de Slater podemos escrever:

$$X_{KS} = \frac{2}{3} X_S \qquad (3.131)$$

ou seja, o potencial de exchange de Kohn-Sham resulta menor que o de Slater.

Podemos observar ainda que o resultado de Kohn-Sham equivale a tomarmos, simplesmente, a expressão do exchange do gás de elétrons livres (equação 3.20), para $k_\alpha = k_F$, ou seja, o valor deste exchange no topo da distribuição de Fermi.

Se quisermos estudar sistemas com diferentes números de spins "up" e "down", utilizamos o mesmo raciocínio exposto na aproximação de Slater.

Embora a aproximação de Kohn-Sham tenha o desejado efeito de reduzir o exchange de Slater, ainda resulta em uma expressão única para todos os elétrons do sistema e, como foi exposta, não inclui os efeitos de correlação coulombiana eletrônica.

3-6. APROXIMAÇÃO DE LIBERMAN

Em 1967 Liberman[23] propôs uma aproximação para o termo de exchange de Hartree-Fock. Ele, como Slater, considerou a densidade eletrônica local de um sistema não homogêneo igual à de um gás de elétrons livres homogêneo, mas negligenciou a aproximação de potencial médio, propondo que o vetor de onda do α-ésimo elétron, $k_\alpha(\vec{r})$, fosse dado semi-classicamente por:

$$k_\alpha(\vec{r}) = \left[E_\alpha - V(\vec{r}) \right]^{1/2} \qquad (3.132)$$

onde E_α é o auto-valor de energia do elétron e $V(\vec{r})$ é o potencial total, incluindo a contribuição do exchange ao qual o elétron está submetido.

Desse modo, a expressão para o termo de exchange na aproximação de Liberman é:

$$X_L = -\frac{4}{\pi} k_F \left[\frac{1}{2} + \frac{1 - K^2}{4K} \ell n \left| \frac{1 + K}{1 - K} \right| \right] \qquad (3.133)$$

onde $K = \dfrac{k_\alpha}{k_F}$ e k_α dado pela expressão (3.132).

Essa aproximação semi-clássica, resultando em um exchange dependente da energia cinética dos elétrons, pode ser considerada boa nas regiões onde os comprimentos de onda dos elétrons são pequenos comparados com a distância na qual o potencial sofre uma mudança substancial. Se estivermos tratando de átomos precisamos incluir as regiões muito próximas do núcleo e raios grandes. Para raios grandes (regiões muito distantes do núcleo), temos que:

$$k_\alpha^2 = \left[E_\alpha - V(\vec{r}) \right] < 0 \qquad (3.134)$$

que é classicamente inascessível, pois o potencial fica muito pequeno em módulo. Liberman propôs que, nesta região, usássemos na expressão do exchange: $k_\alpha = 0$, ou seja,

$$X_L(k_\alpha < 0) = X_L(k_\alpha = 0) = -\frac{4}{\pi} k_F \qquad (3.135)$$

Por outro lado, próximo ao núcleo atômico o potencial $V(\vec{r})$ fica muito grande em módulo, sendo que, podemos ter:

$$k_\alpha > k_F \qquad (3.136)$$

o que é inconsistente com a noção de que os elétrons possam ser considerados localmente como um gás de elétrons degenerados. Talvez fosse aconselhável o uso de $k_\alpha = k_F$ nessa região.

Como a sugestão de Liberman implica em um potencial de exchange dependente da energia cinética dos elétrons, a obtenção das soluções auto-consistentes das equações de Hartree-Fock tornam-se muito difíceis.

Os resultados da utilização do exchange de Liberman, para cálculos de energias globais, são surpreendentemente próximos àqueles obtidos pelo próprio exchange de Hartree-Fock. Isto mostra que a aproximação do gás de elétrons livres, com a aproximação semi-clássica, descreve muito bem o exchange de Hartree-Fock. Fisicamente, tal sugestão é muito importante pois torna evidente a dependência da blindagem estatística com a energia cinética dos elétrons. Entretanto isto é apenas parte dos fenômenos importantes em um sistema de elétrons.

3-7. OUTRAS APROXIMAÇÕES

Paralelamente às aproximações já citadas para o potencial de exchange, outras sugestões foram feitas. Recentemente tem sido muito utilizada uma aproximação que consiste em multiplicar a aproximação de Slater por um parâmetro α [24].

Com base no modelo atômico de Thomas-Fermi foram sugeridas, como já vimos, aproximações para o termo de exchange de Har

tree-Fock. No entanto, se a aproximação local do gás de elétrons livres é feita na expressão da energia total de Hartree-Fock do sistema e depois é feita a variação das auto-funções para obtenção da equação de auto-valores, encontramos o potencial de exchange de Kohn-Sham:

$$X_{KS} = -\frac{2}{3}\,6\left[\frac{3}{8\pi}\,\rho(\vec{r})\right]^{1/3}$$

Se primeiro fazemos a variação da expressão e depois aplicamos a aproximação, encontramos o potencial de exchange de Slater:

$$X_S = -\,6\left[\frac{3}{8\pi}\,\rho(\vec{r})\right]^{1/3}$$

Por outro lado, verificou-se que os resultados experimentais encontravam-se entre esses dois valores. Tentou-se então inserir um parâmetro ajustável α no termo de exchange, variando entre $\frac{2}{3}$ e 1, ou seja:

$$X_\alpha = \alpha\, X_S = -\,6\,\alpha\left[\frac{3}{8\pi}\,\rho(\vec{r})\right]^{1/3} \quad \text{com} \quad \frac{2}{3} \leq \alpha \leq 1$$

A escolha do α a ser utilizado no cálculo das propriedades de um átomo deve seguir um certo critério. Alguns métodos foram propostos e o mais utilizado é o proposto por Schwarz[25]. Ele busca um parâmetro α que produza um valor de energia total igual ao obtido pelo método de Hartree-Fock para o sistema atômico. Qualquer que seja o método adotado para a determinação de α verifica-se que ele tem dependência com o número atômico Z. A dependência $\alpha = \alpha(Z)$ cria problemas quando aplicamos o método $X\alpha$ ao estudo de sólidos ou moléculas.

Finalmente, cabe citar aqui a sugestão feita por Herman et al[26], em 1969, onde propõem uma correção adicional, inhomogênea, ao exchange de Kohn-Sham, dependente de dois parâmetros ajustáveis:

$$X_{\alpha\beta} = \left[\alpha + \beta\, G \right] X_S$$

onde G é uma função de ρ e de suas derivadas. Eles observaram também que fixando $\alpha = \frac{2}{3}$ e minimizando a energia total do sistema para determinar β, este exchange tem como resultado energias globais de átomos mais próximos daquele obtido com o exchange de Hartree-Fock, do que com outras aproximações. Verificaram também que o parâmetro β, para $\alpha = \frac{2}{3}$, é aproximadamente constante para os átomos.

CAPÍTULO 4

APROXIMAÇÃO DERIVADA DO OPERADOR DE MASSA

4-1. INTRODUÇÃO

Temos dado, até aqui, em linhas gerais, a situação do problema relacionado com o termo de exchange-correlação. Embora a aproximação de Liberman possa nos conduzir à bons resultados para os auto-valores de energia, com relação aos de Hartree-Fock, o problema de se propor uma aproximação prática para o termo de exchange permanece. Algumas aproximações apresentam resultados parcialmente bons em casos particulares e a que tem tido maior sucesso é a $X\alpha$. No entanto, não é necessário muita reflexão para se constatar sua pobreza do ponto de vista físico. Tornou-se portanto necessária uma aproximação onde os efeitos de correlação assim como a dependência com a energia cinética dos elétrons fosse tratada. Uma aproximação desse tipo foi proposta por Ferreira[27], que teve como idéia básica resolver, em RPA, o problema do auto-valor do operador de massa, para um gás de elétrons livres de mesma densidade local que o sistema em questão, para um estado de onda plana com energia cinética igual à da quase-partícula. Portanto a idéia é a mesma de Slater e a aproximação semi-clássica proposta por Liberman é mantida. Manipulando-se a equação de Dyson para as quase-partículas podemos justificar a substituição do operador de exchange de Hartree-Fock pelo operador de massa da teoria de muitos corpos.

Vamos então apresentar algumas definições de funções relacionadas com o problema assim como equações que a envolvem.

4-2. DEFINIÇÕES[28]

Nesta seção introduziremos o conceito de função de Green (ou propagador, como muitas vezes é chamada), a qual representa um papel fundamental no tratamento de sistemas de muitas partículas.

A função de Green de uma partícula é definida pela equação

$$i\, G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') \equiv \frac{\langle \psi_o \mid T\{\hat{\psi}_{H\alpha}(\vec{r}t)\,\hat{\psi}^{+}_{H\beta}(\vec{r}'t')\}\mid \psi_o\rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o\rangle} \qquad (4.1)$$

onde $|\psi_o\rangle$ é o estado fundamental de Heisenberg para um sistema interagente e satisfaz

$$\hat{H}\,|\psi_o\rangle = E\,|\psi_o\rangle \qquad (4.2)$$

e $\hat{\psi}_{H\alpha}(\vec{r}t)$ é o operador de campo de Heisenberg com a dependência temporal

$$\hat{\psi}_{H\alpha}(\vec{r}t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\,\hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r})\,e^{-i\hat{H}t/\hbar} \qquad (4.3)$$

e obedecem as regras de anticomutação (2.1). Os índices α e β designam os dois valores possíveis para o spin. Além disso, T é o operador que ordena cronologicamente os operadores de campo (operador cronológico de Dyson):

$$T\left\{\hat{\psi}_{H\alpha}(\vec{r}t)\,\hat{\psi}^{+}_{H\beta}(\vec{r}'t')\right\} = \begin{cases} \hat{\psi}_{H\alpha}(\vec{r}t)\,\hat{\psi}^{+}_{H\beta}(\vec{r}'t') & \text{se } t > t' \\ -\hat{\psi}^{+}_{H\beta}(\vec{r}'t')\,\hat{\psi}_{H\alpha}(\vec{r}t) & \text{se } t' > t \end{cases} \qquad (4.4)$$

A função de Green é o valor esperado dos operadores de campo; assim, ela é simplesmente uma função das variáveis $\vec{r}t$ e $\vec{r}'t'$. Se $\hat{H}$ é independente do tempo então G depende somente da diferença $t-t'$ e desse modo a equação (4.1), juntamente

com as equações (4.2), (4.3) e (4.4), escreve-se:

$$iG_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') = \begin{cases} e^{iE(t-t')/\hbar} \dfrac{\langle \psi_o \mid \hat{\psi}_\alpha(\vec{r})\, e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}\, \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}') \mid \psi_o \rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o \rangle} & \text{se } t > t' \\ -\, e^{-iE(t-t')/\hbar} \dfrac{\langle \psi_o \mid \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}')\, e^{i\hat{H}(t-t')/\hbar}\, \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \mid \psi_o \rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o \rangle} & \text{se } t' > t \end{cases} \tag{4.5}$$

Obteremos, agora, a relação da função de Green com observáveis. Consideremos o operador de uma partícula

$$\hat{O} = \int d^3r\, \hat{O}(\vec{r}) \tag{4.6}$$

onde

$$\hat{O}(\vec{r}) = \sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r})\, O_{\beta\alpha}(\vec{r})\, \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \tag{4.7}$$

O valor esperado desse operador no estado fundamental é dado por

$$\langle \hat{O}(\vec{r}) \rangle \equiv \frac{\langle \psi_o \mid \hat{O}(\vec{r}) \mid \psi_o \rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o \rangle} = \sum_{\alpha\beta} O_{\beta\alpha}(\vec{r})\, \frac{\langle \psi_o \mid \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r})\, \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \mid \psi_o \rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o \rangle} =$$

$$= \lim_{\vec{r}' \to \vec{r}} \sum_{\alpha\beta} O_{\beta\alpha}(\vec{r})\, \frac{\langle \psi_o \mid \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}')\, \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \mid \psi_o \rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o \rangle} =$$

$$= -i \lim_{\vec{r}' \to \vec{r}} \lim_{t' \to t^+} \sum_{\alpha\beta} O_{\beta\alpha}(\vec{r})\, G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t')$$

$$= -i \lim_{\vec{r}' \to \vec{r}} \lim_{t' \to t^+} \mathrm{tr}\left[O(\vec{r})\, G(\vec{r}t,\vec{r}'t') \right] \tag{4.8}$$

O símbolo t^+ significa que t' tende a um valor infinitesimamente maior que t. Isso é importante para que a ordem dos operadores de campo seja mantida, a qual é necessária para a definição da função de Green. O sinal negativo provém do fato dos operadores de campo anti-comutarem. A soma sobre os in

dices de spin pode ser trocada pelo traço do produto das matrizes OG, o qual denotamos por tr. Por exemplo, a densidade eletrônica $< \hat{n}(\vec{r}) >$, a densidade de spin $< \hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}) >$ e a energia cinética total $< \hat{T} >$ são encontrados literalmente por:

$$< \hat{n}(\vec{r}) > = - i \, tr \, G(\vec{r}t, \vec{r}t^+) \tag{4.9}$$

$$< \hat{\vec{\sigma}}(\vec{r}) > = - i \, tr \left[\vec{\sigma} \, G(\vec{r}t, \vec{r}t^+) \right] \tag{4.10}$$

$$< \hat{T} > = - i \int d^3r \lim_{\vec{r} \to \vec{r}'} \left[- \vec{\nabla}^2 \, tr \, G(\vec{r}t, \vec{r}'t^+) \right] \tag{4.11}$$

Estamos interessados agora no cálculo da energia do estado fundamental, cujo hamiltoniano é:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{\Omega} \tag{4.12}$$

onde

$$\hat{T} = \sum_\alpha \int \vec{\nabla}\hat{\psi}^+_\alpha(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \, d^3r \tag{4.13}$$

$$\hat{V} = \sum_\alpha \int v(\vec{r}) \, \hat{\psi}^+_\alpha(\vec{r}) \, \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \, d^3r \tag{4.14}$$

$$\hat{\Omega} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \iint \hat{\psi}^+_\alpha(\vec{r}) \, \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}') \, w(\vec{r}, \vec{r}') \, \hat{\psi}_\beta(\vec{r}') \, \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \, d^3r \, d^3r' \tag{4.15}$$

Como $\hat{T}$ e $\hat{V}$ (Eqs. (4.13) e (4.14)) são operadores de uma partícula, já sabemos como calcular seus valores esperados, mas não de $\hat{\Omega}$. Sabemos que, para qualquer operador $\hat{J}$, temos:

$$\frac{\partial \hat{J}}{\partial t} = - i \, [\hat{J}, \hat{H}]_- \tag{4.16}$$

A partir disso temos, pela equação (4.1), que:

$$\frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial t} = - \frac{< \psi_o \mid T \{ [\hat{\psi}_\alpha, \hat{H}]_- \hat{\psi}^+_\beta \} \mid \psi_o >}{< \psi_o \mid \psi_o >} \tag{4.17}$$

Para calcularmos o comutador que aparece nesta equa-

ção precisamos lembrar as regras de anti-comutação (2.1) e ainda que:

$$[A,BC]_- = [A,B]_-C - B[C,A]_- = [A,B]_+C - B[C,A]_+ \quad (4.18)$$

Portanto,

$$[\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}),\hat{H}]_- = [\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}),\hat{T}]_- + [\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}),\hat{V}]_- + [\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}),\hat{\Omega}]_- =$$

$$= -\vec{\nabla}^2\,\psi_\alpha(\vec{r}) + v(\vec{r})\,\psi_\alpha(\vec{r}) +$$

$$+ \sum_\gamma \int d^3r'\; w(\vec{r},\vec{r}')\;\hat{\psi}^+_\gamma(\vec{r}')\;\hat{\psi}_\gamma(\vec{r}')\;\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \quad (4.19)$$

onde $w(\vec{r},\vec{r}') = w(\vec{r}',\vec{r})$, pois a identidade das partículas do sistema requer que não haja mudança quando há uma troca de partículas.

Assim,

$$[\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}),\hat{H}]_- = [-\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r})]\;\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) +$$

$$+ \sum_\gamma \int d^3r'\; w(\vec{r},\vec{r}')\;\hat{\psi}^+_\gamma(\vec{r}')\;\hat{\psi}_\gamma(\vec{r}')\;\hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \quad (4.20)$$

Dessa forma, temos que:

$$\frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial t}(\vec{r}t,\vec{r}'t') = -i\,[\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r})]\;G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') - \sum_\gamma \int d^3r''\; w(\vec{r},\vec{r}'')$$

$$\times \frac{\langle \psi_o \mid T\{\hat{\psi}^+_\gamma(\vec{r}'',t)\;\hat{\psi}_\gamma(\vec{r}'',t)\;\hat{\psi}_\alpha(\vec{r},t)\;\hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}',t')\}\mid \psi_o\rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o\rangle} \quad (4.21)$$

Precisamos observar ainda o caso em que $t = t'$. Para isso calculemos

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}t'_+,\vec{r}'t') - G_{\alpha\beta}(\vec{r}t'_-,\vec{r}'t') =$$

$$= -i\,\frac{\langle \psi_o \mid \hat{\psi}_\alpha(\vec{r})\;\hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}')\mid \psi_o\rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o\rangle} - i\,\frac{\langle \psi_o \mid \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}')\;\hat{\psi}_\alpha(\vec{r})\mid \psi_o\rangle}{\langle \psi_o \mid \psi_o\rangle} =$$

$$= \int_{t'_-}^{t'_+} \frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial t}\,dt = -i\,\delta(\vec{r}-\vec{r}')\,\delta_{\alpha\beta} \quad (4.22)$$

Finalmente podemos escrever, a partir das Eqs. (4.21) e (4.22) que:

$$i \frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial t}(\vec{r}t,\vec{r}'t') = \left[-\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) \right] G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') +$$

$$- i \sum_{\gamma} \int \frac{d^3a}{|\vec{r} - \vec{a}|} \frac{\langle \psi_o | T \{ \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{a},t)\hat{\psi}_\gamma(\vec{a},t)\hat{\psi}_\alpha(\vec{r},t)\hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}',t') \} | \psi_o \rangle}{\langle \psi_o | \psi_o \rangle} +$$

$$+ \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\alpha\beta} \qquad (4.23)$$

onde fizemos

$$w(\vec{r},\vec{r}') = w(\vec{r},\vec{a}) = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{a}|}$$

4-3. OPERADOR DE MASSA[29]

Na equação (4.23) aparece um termo com quatro operadores de campo, o que a torna bastante complexa; portanto desenvolveremos a seguir um procedimento que terá como objetivo final simplificá-la.

Consideremos que exista uma densidade de carga externa $\rho(\vec{r},t)$ que se anula para $t = -\infty$ e $t = +\infty$. O potencial criado por ela é da forma

$$w(\vec{r},t) = \int \frac{\rho(\vec{r}',t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \qquad (4.24)$$

Desse modo, aparece um termo adicional no Hamiltoniano que, em segunda quantização, se escreve:

$$\hat{W}(t) = \sum_{\gamma} \int \frac{d^3r' \, d^3r}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}',t) \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{r},t) \hat{\psi}_\gamma(\vec{r},t) \qquad (4.25)$$

Devemos notar que a descrição da evolução temporal dos operadores

de campo é dada por $\hat{H}$ sem o termo $\hat{W}$, que deve ser encarado como uma perturbação.

Supondo que o estado fundamental $|\psi_0>$ não seja degenerado e que a perturbação $\rho(\vec{r},t)$ é pequena, podemos escrever:

$$|+\infty> = T \exp\left\{ -i \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{W}(t)\, dt \right\} |-\infty> = TS|-\infty> \qquad (4.26)$$

ou seja, o estado fundamental em $t = +\infty$ coincide com o estado em $t = -\infty$, a menos de um fator de fase.

Definiremos agora a função de Green modificada

$$i\, G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t'|\rho) = \frac{<-\infty|\ T\ \{\ \hat{\psi}_\alpha(\vec{r},t)\ \hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}',t')\ S\ \}\ |-\infty>}{<-\infty|\ TS\ |-\infty>} \qquad (4.27)$$

obviamente $G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t'|0) = G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t')$.

Efetuando a derivada funcional da função de Green modificada, Eq. (4.27), com relação a $\rho(\vec{a},\tau)$ e tomando o valor desta derivada em $\rho = 0$, obtemos:

$$i\,\frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\delta\rho}(\vec{r}t,\vec{r}'t'|\vec{a}\tau) = i < \int \frac{d^3b}{|\vec{b}-\vec{a}|} \sum_\gamma \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{b},\tau)\hat{\psi}_\gamma(\vec{b},\tau) > i\, G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') +$$

$$- i < T\left\{ \hat{\psi}_\alpha(\vec{r},t)\hat{\psi}^+_\beta(\vec{r}',t') \sum_\gamma \int \frac{d^3b}{|\vec{b}-\vec{a}|}\, \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{b},\tau)\hat{\psi}_\gamma(\vec{b},\tau) \right\} > \qquad (4.28)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (4.28) é o potencial coulombiano produzido pelos próprios elétrons

$$\phi(\vec{r}) = \int \frac{d^3b}{|\vec{r}-\vec{b}|} \sum_\gamma < \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{b})\ \hat{\psi}_\gamma(\vec{b}) > \qquad (4.29)$$

Se, no segundo termo do lado direito da Eq. (4.28), fizermos $\vec{a} = \vec{r}$ e $\tau = t$ ele coincidirá com o termo de quatro o-

peradores da equação (4.23). Assim, podemos reescrever a equação (4.23) da seguinte forma:

$$\left[- \vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + \phi(\vec{r}) \right] G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') + i \frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial \rho} (\vec{r}t,\vec{r}'t'|\vec{r}t) +$$

$$- i \frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial t} (\vec{r}t,\vec{r}'t') + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t - t') = 0 \qquad (4.30)$$

que é a equação para a função de Green de uma partícula e descreve a propagação de uma perturbação provocada pela remoção (ou adição) de uma partícula no sistema de equilíbrio.

Seja a função de Green inversa $G^{-1}_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t')$ definida através da relação

$$\iint d^3r'' \, dt'' \sum_{\gamma} G_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''t'') \, G^{-1}_{\gamma\beta}(\vec{r}''t'',\vec{r}'t') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \, \delta(t-t') \, \delta_{\alpha\beta} \qquad (4.31)$$

As funções G e G^{-1} são funcionais de ρ e portanto temos:

$$\iint d^3r'' \, dt'' \sum_{\gamma} \frac{\delta G_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''t'')}{\delta\rho(\vec{r},t)} G^{-1}_{\gamma\beta}(\vec{r}''t'',\vec{r}'t') =$$

$$= - \iint d^3r'' \, dt'' \sum_{\gamma} G_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''t'') \frac{\delta G^{-1}_{\gamma\beta}(\vec{r}''t'',\vec{r}'t')}{\delta\rho(\vec{r}t)} \qquad (4.32)$$

Multiplicando esta expressão por $G_{\beta\delta}(\vec{r}'t',\vec{r}'''t''')$, integrando em $\vec{r}'$ e t' e somando em β obtemos:

$$\frac{\delta G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t')}{\delta\rho(\vec{r},t)} = - \iiiint d^3r'' \, dt'' \, d^3r''' \, dt''' \sum_{\gamma\delta} G_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''t'')$$

$$\times \frac{\delta G^{-1}_{\gamma\delta}(\vec{r}''t'',\vec{r}'''t''')}{\delta\rho(\vec{r}t)} G_{\delta\beta}(\vec{r}'''t''',\vec{r}'t') \qquad (4.33)$$

Definindo o operador de massa por:

$$M_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') \equiv - i \sum_{\gamma} \iint d^3r'' \, dt'' \, G_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''t'') \frac{\delta G^{-1}_{\gamma\beta}(\vec{r}''t'',\vec{r}'t')}{\delta\rho(\vec{r},t)} \qquad (4.34)$$

Através da equação (4.34) podemos reescrever (4.30) sob a forma:

$$\left[- i \frac{\partial}{\partial t} - \vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + \phi(\vec{r}) \right] G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') +$$

$$+ \sum_{\gamma} \iiint d^3r'' \, dt'' \, M_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''t'') \, G_{\gamma\beta}(\vec{r}''t'',\vec{r}'t') =$$

$$= - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \, \delta_{\alpha\beta} \, \delta(t - t') \qquad (4.35)$$

Definindo a transformada de Fourier da função de Green, dada na equação (4.5), por:

$$G_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} \, G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'0) \, dt \qquad (4.36)$$

podemos calcular a transformada de Fourier da expressão (4.35) e obtemos a equação de Dyson:

$$\left[- \vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + \phi(\vec{r}) - E \right] G_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') +$$

$$+ \sum_{\gamma} \int d^3r'' \, M_{\alpha\gamma E}(\vec{r},\vec{r}'') \, G_{\gamma\beta E}(\vec{r}'',\vec{r}') = - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \, \delta_{\alpha\beta} \qquad (4.37)$$

onde

$$M_{\alpha\gamma E}(\vec{r},\vec{r}'') = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} \, M_{\alpha\gamma}(\vec{r}t,\vec{r}''0) \, dt \qquad (4.38)$$

A função de Green é solução da equação de Dyson.

4-4. EQUAÇÃO DE ONDA EFETIVA E EXCITAÇÕES ELEMENTARES[30]

Seja o conjunto de funções $\{ \chi_n(\vec{r},\alpha,E) \}$, auto-funções com auto-valores $\varepsilon_n(E)$ da equação de onda efetiva:

$$\left[-\vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + \phi(\vec{r}) \right] \chi_n(\vec{r},\alpha,E) +$$

$$+ \sum_{\beta} \int d^3r' \, M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') \, \chi_n(\vec{r}',\beta,E) = \varepsilon_n(E) \, \chi_n(\vec{r},\alpha,E) \qquad (4.39)$$

As auto-funções (spin-orbitais) $\chi_n(\vec{r},\alpha,E)$ formam um conjunto completo e portanto podemos escrever

$$G_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{n} \chi_n(\vec{r},\alpha,E) \, c_n(\vec{r}',\beta,E) \qquad (4.40)$$

onde c_n são coeficientes à determinar.

Consideremos agora o conjunto $\{ \chi_n^+(\vec{r},\alpha,E) \}$, ortonormal ao conjunto $\{ \chi_n(\vec{r},\alpha,E) \}$, de maneira que:

$$\sum_{\alpha} \int d^3r \, \chi_n^+(\vec{r},\alpha,E) \, \chi_{n'}(\vec{r},\alpha,E) = \delta_{nn'} \qquad (4.41)$$

As funções χ_n^+ não são necessariamente as conjugadas complexas das funções χ_n. Além disso, essas funções satisfazem uma equação do tipo da (4.39), com a diferença que o operador de massa, nesse caso, fica transposto.

Substituindo a expansão de $G_{\alpha\beta E}$ (Eq. (4.40)) na equação de Dyson (4.37) obtemos:

$$\sum_{n} \left[\varepsilon_n(E) - E \right] \chi_n(\vec{r},\alpha,E) \, c_n(\vec{r}',\beta,E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \, \delta_{\alpha\beta} \qquad (4.42)$$

Multiplicando essa expressão por $\chi_n^+(\vec{r},\alpha,E)$, integrando em $\vec{r}$ e somando em α obtemos:

$$c_n(\vec{r}',\beta,E) = \frac{\chi_n^+(\vec{r}',\beta,E)}{E - \varepsilon_n(E)} \qquad (4.43)$$

Dessa maneira

$$G_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = \sum_n \frac{\chi_n(\vec{r},\alpha,E)\ \chi_n^+(\vec{r}',\beta,E)}{E - \varepsilon_n(E)} \qquad (4.44)$$

As soluções da equação

$$E - \varepsilon_n(E) = 0 \qquad (4.45)$$

fornecem os polos da função de Green, os quais são as energias das excitações elementares. O caso de interesse é aquele para o qual a parte imaginária da solução é muito pequena, pois assim o operador de massa pode ser considerado hermiteano, o que faz com que:

$$\chi_n^+ = (\chi_n)^* \qquad (4.46)$$

e $\varepsilon_n(E)$ seja real.

Podemos interpretar as funções χ_n e χ_n^+ como funções de onda efetivas de "partículas livres", determinando o valor médio de uma observável. Calculando a anti-transformada

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iEt}\, G_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}')\, dE \qquad (4.47)$$

Para $t < 0$ podemos fechar a integral por um semi-círculo no semi-plano superior E. O resultado é:

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}0_-,\vec{r}'0) = G_{\alpha\beta}(\vec{r}0,\vec{r}'0_+) =$$

$$= i \sum_{\substack{n \\ \text{estados} \\ \text{ocupados}}} \frac{\chi_n(\vec{r},\alpha,\varepsilon_n)\ \chi_n^+(\vec{r}',\beta,\varepsilon_n)}{1 - \dfrac{d\varepsilon_n}{dE}} \qquad (4.48)$$

na somatória, por estados ocupados, entendemos os polos no semi-plano superior. Essa denominação é devida à chamada representação espectral da função de Green; os estados vazios correspondem aos polos do semi-plano inferior.

Assim, o valor médio, de uma certa observável, é dado por:

$$< \hat{O}(\vec{r}) > = \sum_{\substack{n \\ \text{estados} \\ \text{ocupados}}} \sum_{\alpha,\beta} \chi_n^+(\vec{r},\beta,\varepsilon_n)\ \chi_n(\vec{r},\alpha,\varepsilon_n)\ \frac{O_{\beta\alpha}(\vec{r})}{1 - \dfrac{d\varepsilon_n}{dE}} \qquad (4.49)$$

onde o fator $\left[1 - \dfrac{d\varepsilon_n}{dE} \right]^{-1}$ pode ser interpretado como uma mudança na densidade de estados, por unidade de energia, sendo igual a 1 na maioria dos casos. Por esta fórmula (Eq. (4.49)) fica clara a interpretação de χ_n como função de onda efetiva de uma "partícula livre".

É conveniente notarmos que a relação de ortogonalidade (Eq. (4.41)) é válida se χ_n^+ e $\chi_{n'}$ são auto-funções pertencentes ao mesmo valor de E. Se pertencerem a valores diferentes, as funções deixam de ser ortogonais. Em particular

$$\sum_{\alpha} \int d^3r\ \chi_n^+(\vec{r},\alpha,\varepsilon_n)\ \chi_{n'}(\vec{r},\alpha,\varepsilon_{n'}) \neq 0 \quad \text{para} \quad n \neq n' \qquad (4.50)$$

No entanto, na expressão do valor médio de uma observável (Eq. (4.49)) procedemos como se as "partículas livres" ocupassem estados ortonormais, descritos pelas funções χ_n .

4-5. APROXIMAÇÕES PARA O OPERADOR DE MASSA[29]

Nosso objetivo é relacionar a derivada do potencial externo, aplicado ao sistema, com a derivada funcional que aparece na definição do operador de massa, expressão (4.34).

Através da equação (4.35) podemos escrever:

$$G^{-1}_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') = \left[-i \frac{\partial}{\partial t} + \vec{\nabla}^2 - v(\vec{r}) - \phi(\vec{r}) \right] \delta(\vec{r}-\vec{r}')\ \delta_{\alpha\beta}\ \delta(t-t') +$$

$$- M_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') \qquad (4.51)$$

Tomando a derivada funcional de G^{-1}, da expressão acima, com relação à ρ, desprezando M, encontramos:

$$\frac{\delta G^{-1}_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t')}{\delta\rho(\vec{a},\tau)} = -\frac{\delta\tilde{\phi}(\vec{r},t)}{\delta\rho(\vec{a},\tau)}\,\delta_{\alpha\beta}\,\delta(\vec{r}-\vec{r}')\,\delta(t-t') \qquad (4.52)$$

onde escrevemos no lugar de ϕ, $\tilde{\phi}$, para ressaltar que se trata de um funcional de ρ.

Podemos escrever, portanto, utilizando a Eq. (4.34):

$$M_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t') = i\,G_{\alpha\beta}(\vec{r}t,\vec{r}'t')\,\frac{\delta\tilde{\phi}(\vec{r}',t')}{\delta\rho(\vec{r},t)} \qquad (4.53)$$

Lembrando que as duas funções só dependem da diferença $t-t'$, a transformada de Fourier dessa expressão é:

$$M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{i}{2\pi}\int dw\; G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\delta\tilde{\phi}}{\delta\rho}\,(\vec{r}',\vec{r},w-E) \qquad (4.54)$$

Precisamos calcular a derivada funcional de $\tilde{\phi}$ e, para isso, necessitamos encontrar uma expressão para $\tilde{\phi}$. Procedendo de maneira análoga ao que fizemos nas expressões (4.28) e (4.29), só que com $\hat{W}(t)$ considerada até segunda ordem em ρ, ou seja:

$$\hat{W}(t) = \iint \frac{d^3r'\,d^3r}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,\rho(\vec{r}',t)\left[\sum_\gamma \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{r},t)\,\hat{\psi}_\gamma(\vec{r},t) + \rho(\vec{r},t)\right] \qquad (4.55)$$

encontramos a solução:

$$\tilde{\phi}(\vec{r},t) = \frac{1}{\langle -\infty|\ TS\ |-\infty\rangle}\int \frac{d^3b}{|\vec{b}-\vec{r}|}\,\langle -\infty|\ T\ \{\ \hat{n}(\vec{b},t) + \rho(\vec{b},t)\ S\ \}\ |-\infty\rangle \qquad (4.56)$$

onde

$$\hat{n}(\vec{b},t) = \sum_\gamma \hat{\psi}^+_\gamma(\vec{b},t)\,\hat{\psi}_\gamma(\vec{b},t) \qquad (4.57)$$

A derivada funcional resulta:

$$\frac{\delta\tilde{\phi}(\vec{r},t)}{\delta\rho(\vec{a},\tau)} = -i\,2\int\frac{d^3b}{|\vec{b}-\vec{a}|}\int\frac{d^3r'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\Big[<T\{\hat{n}(\vec{r}',t)\,\hat{n}(\vec{b},\tau)\}> + - <\hat{n}(\vec{r}',t)><\hat{n}(\vec{b},\tau)>\Big] + \frac{\delta(t-\tau)}{|\vec{a}-\vec{r}|} \qquad (4.58)$$

No entanto, o potencial verdadeiro não é $\tilde{\phi}$ e sim ϕ, pois o estado fundamental evolui com o tempo, devido à perturbação da carga externa ρ. Na representação das interações o estado fundamental em t é:

$$|t> = \hat{U}(t,-\infty)\,|-\infty> \qquad (4.59)$$

onde

$$\hat{U}(t,-\infty) = 1 - i\int_{-\infty}^{t}dt'\,\hat{W}(t') + (-i)^2\int_{-\infty}^{t}dt'\int_{-\infty}^{t'}dt''\,\hat{W}(t')\hat{W}(t'') + \cdots \qquad (4.60)$$

Dessa forma, o potencial verdadeiro em $(\vec{r},t)$ é dado por:

$$\phi(\vec{r},t) = \int\frac{d^3r'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\Big[<t|\,\hat{n}(\vec{r}',t)\,|t> + \rho(\vec{r}',t)\Big] \qquad (4.61)$$

A derivada funcional desse potencial verdadeiro resulta em:

$$\frac{\delta\phi(\vec{r},t)}{\delta\rho(\vec{a},\tau)} = -i\,2\int\frac{d^3b}{|\vec{b}-\vec{a}|}\int\frac{d^3r'}{|\vec{r}'-\vec{r}|}\,\theta(t-\tau)<\big[\hat{n}(\vec{r}',t),\hat{n}(\vec{b},\tau)\big]_->$$
$$+\ \frac{\delta(t-\tau)}{|\vec{a}-\vec{r}|} \qquad (4.62)$$

onde $\theta(t-\tau)$ é a função de Heaviside e é tal que:

$$\theta(t-\tau) = \begin{cases} 1 & \text{se} \quad t > \tau \\ 0 & \text{se} \quad t < \tau \end{cases} \qquad (4.63)$$

Queremos, agora, relacionar as derivadas funcionais de $\tilde{\phi}$ e ϕ e para isso vamos, inicialmente, relacionar:

$$P_c(\vec{r}',\vec{b},t) \equiv -i < T\{ \hat{n}(\vec{r}',t)\, \hat{n}(\vec{b},0) \} > - < \hat{n}(\vec{r}') >< \hat{n}(\vec{b}) > \tag{4.64}$$

e

$$P_R(\vec{r}',\vec{b},t) \equiv -i < \left[\hat{n}(\vec{r}',t), \hat{n}(\vec{b},0)\right]_- > \theta(t) \tag{4.65}$$

("c" significa causal e "R" retardado)

Se introduzirmos dois conjuntos completos, podemos escrever P_c da seguinte forma:

$$\begin{aligned} P_c = & -i \sum_j < f \mid \hat{n}(\vec{r}',t) \mid j > < j \mid \hat{n}(\vec{b},0) \mid f > \theta(t) + \\ & -i \sum_j < f \mid \hat{n}(\vec{b},0) \mid j > < j \mid \hat{n}(\vec{r}',t) \mid f > \theta(-t) + \\ & - < f \mid \hat{n}(\vec{r}') \mid f >< f \mid \hat{n}(\vec{b}) \mid f > \end{aligned} \tag{4.66}$$

onde $|f>$ é o estado fundamental. Considerando que ε_j seja a energia do estado excitado $|j>$, com relação ao estado fundamental, temos:

$$\begin{aligned} P_c = -i \sum_j{}' \Big\{ & e^{-i\varepsilon_j t} < f \mid \hat{n}(\vec{r}') \mid j >< j \mid \hat{n}(\vec{b}) \mid f > \theta(t) + \\ & + e^{i\varepsilon_j t} < f \mid \hat{n}(\vec{b}) \mid j >< j \mid \hat{n}(\vec{r}') \mid f > \theta(-t) \Big\} \end{aligned} \tag{4.67}$$

onde $\sum_j{}'$ significa que estamos excluindo o estado fundamental.

A transformada de Fourier da equação (4.67) é:

$$\tilde{P}_c(\vec{r}',\vec{b},w) = \sum_j{}' \left\{ \frac{< f \mid \hat{n}(\vec{r}') \mid j >< j \mid \hat{n}(\vec{b}) \mid f >}{w - \varepsilon_j + i\eta} + \right.$$

$$\left. - \frac{< f \mid \hat{n}(\vec{b}) \mid j >< j \mid \hat{n}(\vec{r}') \mid f >}{w + \varepsilon_j - i\eta} \right\} \tag{4.68}$$

Se procedermos de maneira análoga, encontramos:

$$\tilde{P}_R(\vec{r}',\vec{b},w) = \sum_j{}' \left\{ \frac{\langle f|\hat{n}(\vec{r}')|j\rangle\langle j|\hat{n}(\vec{b})|f\rangle}{w - \varepsilon_j + i\eta} + \right.$$

$$\left. - \frac{\langle f|\hat{n}(\vec{b})|j\rangle\langle j|\hat{n}(\vec{r}')|f\rangle}{w + \varepsilon_j + i\eta} \right\} \qquad (4.69)$$

Podemos estabelecer relações entre as transformadas de Fourier de P_c e P_R - expressões (4.68) e (4.69) - que são:

1º) Como ε_j é positivo então, para $w > 0$, temos:

$$\tilde{P}_c(\vec{r}',\vec{b},w>0) = \tilde{P}_R(\vec{r}',\vec{b},w>0) \qquad (4.70)$$

pois η pode ser desprezado nos segundos termos de $\tilde{P}_c$ e $\tilde{P}_R$.

$$2º)\quad \tilde{P}_c(\vec{r}',\vec{b},w) = \tilde{P}_c(\vec{r}',\vec{b},-w) \qquad (4.71)$$

$$3º)\quad \tilde{P}_R(\vec{r}',\vec{b},-w) = \tilde{P}_R^*(\vec{r}',\vec{b},w) \qquad (4.72)$$

Utilizando as expressões (4.54), (4.62) e (4.68), temos que:

$$M_{\alpha\beta E} = \frac{i}{2\pi} \int dw\, G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}') \left\{ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \right.$$

$$\left. + 2 \int \frac{d^3a}{|\vec{r}' - \vec{a}|} \int \frac{d^3b}{|\vec{r} - \vec{b}|} \tilde{P}_c(\vec{a},\vec{b},w-E) \right\} \qquad (4.73)$$

Agora, se considerarmos que:

$$\tilde{P}_c(\vec{a},\vec{b},w) \equiv \tilde{P}_c(\vec{b},\vec{a},\Omega) \qquad (4.74)$$

então, pelas relações (4.70), (4.71) e (4.72) temos:

$$\tilde{P}_c(\vec{a},\vec{b},\Omega) = \tilde{P}_R(\vec{a},\vec{b},\Omega) - i\,2\,\mathrm{Im}\left[\tilde{P}_R(\vec{a},\vec{b},\Omega)\right]\theta(-\Omega) \qquad (4.75)$$

Assim:

$$M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{i}{2\pi} \int dw\, G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}') \left\{ \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \right.$$

$$+ \quad 2 \int \frac{d^3a}{|\vec{r}' - \vec{a}|} \int \frac{d^3b}{|\vec{r}-\vec{b}|} \quad \tilde{P}_R(\vec{a},\vec{b},w-E) \Bigg\} \; +$$

$$+ \quad \frac{1}{\pi} \int dw \; G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}') \; 2 \int \frac{d^3a}{|\vec{r}' - \vec{a}|} \int \frac{d^3b}{|\vec{r}-\vec{b}|} \; Im\left[\tilde{P}_R(\vec{a},\vec{b},w-E) \right] \theta(E-w) \tag{4.76}$$

ou, de outra maneira:

$$M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') \;=\; \frac{i}{2\pi} \int dw \; G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}') \; \frac{\delta\phi}{\delta\rho} \; (\vec{r}',\vec{r},w-E) \; +$$

$$+ \quad \frac{1}{\pi} \int dw \; G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}') \; \theta(E-w) \; Im\left[\frac{\delta\phi}{\delta\rho} \; (\vec{r}',\vec{r},w-E) \right] \tag{4.77}$$

Vamos, agora, calcular a derivada funcional do potencial verdadeiro pela aproximação da constante dielétrica em RPA (Apêndice II). Uma variação da densidade de carga $\delta\rho(\vec{r},t)$ produz um potencial, em termos de componentes de Fourier, da forma:

$$\delta u(\vec{q},w) \;=\; \frac{8\pi}{q^2} \; \delta\rho(\vec{q},w) \tag{4.78}$$

Contudo, se levarmos em conta cargas de polarização, temos:

$$\delta\Phi(\vec{q},w) \;=\; \frac{8\pi}{q^2 \; \varepsilon(\vec{q},w)} \; \delta\rho(\vec{q},w) \tag{4.79}$$

Efetuando a transformada inversa encontramos:

$$\delta\Phi(\vec{r},w) \;=\; \int \frac{d^3q}{\pi^2 \; q^2} \; e^{i\vec{q}.\vec{r}} \; \frac{1}{\varepsilon(\vec{q},w)} \; \delta\rho(\vec{q},w) \;=$$

$$= \int d^3r' \; d^3q \; \frac{e^{i\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r}')}}{\pi^2 q^2} \; \frac{1}{\varepsilon(\vec{q},w)} \; \delta\rho(\vec{r}',w) \tag{4.80}$$

ou

$$\frac{\delta\phi}{\delta\rho} \; (\vec{r},\vec{r}',w) \;=\; \int d^3q \; \frac{e^{i\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r}')}}{\pi^2 q^2} \; \frac{1}{\varepsilon(\vec{q},w)} \tag{4.81}$$

Desse modo, precisamos, no primeiro termo de $M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}')$

(equação (4.77)), efetuar a integral em w :

$$\int dw\ G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}')\ \frac{1}{\varepsilon(\vec{q},w-E)} \tag{4.82}$$

Como $\varepsilon^{-1}(\vec{q},w)$ é analítica no semi-plano superior, podemos fechar o contorno da integral por um semi-círculo nesse plano; usando a relação (4.48) para G , essa integral fica:

$$2\pi\ i \sum_{\substack{n \\ \text{estados} \\ \text{ocupados}}} \frac{\chi_n(\vec{r},\alpha,\varepsilon_n)\ \chi_n^{+}(\vec{r}',\beta,\varepsilon_n)}{1 - \dfrac{d\varepsilon_n}{dE}}\ \frac{1}{\varepsilon(\vec{q},\varepsilon_n-E)} \tag{4.83}$$

Assim:

$$M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = -\frac{1}{\pi^2}\int d^3q\ \frac{e^{i\vec{q}.(\vec{r}'-\vec{r})}}{q^2} \sum_{\substack{n \\ \text{estados} \\ \text{ocupados}}} \frac{\chi_n(\vec{r},\alpha,\varepsilon_n)\ \chi_n^{+}(\vec{r}',\beta,\varepsilon_n)}{\varepsilon(\vec{q},\varepsilon_n-E)}\ \frac{1}{1 - \dfrac{d\varepsilon_n}{dE}(\varepsilon_n)} +$$

$$+ \frac{1}{\pi}\int dw\ G_{\alpha\beta w}(\vec{r},\vec{r}')\ \theta(E-w)\ \mathrm{Im}\left\{\int d^3q\ \frac{e^{i\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r}')}}{\pi^2 q^2}\ \frac{1}{\varepsilon(\vec{q},w-E)}\right\} \tag{4.84}$$

Devemos observar que se fizermos a constante dielétrica igual à unidade, ou seja, $\varepsilon = 1$, teremos:

$$\int d^3q\ \frac{e^{i\vec{q}.(\vec{r}'-\vec{r})}}{\pi^2 q^2} = \frac{2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \tag{4.85}$$

e, como M não depende de E , então $\dfrac{d\varepsilon_n}{dE} = 0$ e encontramos:

$$M_{\alpha\beta E}(\vec{r},\vec{r}') = -\sum_{\substack{n \\ \text{estados} \\ \text{ocupados}}} \chi_n(\vec{r},\alpha)\ \chi_n^{+}(\vec{r}',\beta)\ \frac{2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \tag{4.86}$$

que é o próprio exchange de Hartree-Fock (discutido anteriormente no Capítulo 2).

4-6. APROXIMAÇÃO LOCAL PARA O POTENCIAL DE EXCHANGE-CORRELAÇÃO[27]

Nas equações de onda efetiva (4.39), o termo devido ao operador de massa é dado pela integral

$$\int d^3r' \; M_{\varepsilon_o}(\vec{r},\vec{r}') \; \chi(\vec{r}',\varepsilon_o) \tag{4.87}$$

onde os índices de spins foram omitidos.

Como o operador de massa é de curto alcance[30], a integral (4.87) só depende das propriedades do gás eletrônico no ponto $\vec{r}$ e, portanto, depende somente da densidade eletrônica, podendo ser aproximada por:

$$\bar{M}(\varepsilon_o,\vec{r}) \; \chi_o(\vec{r},\varepsilon_o) \tag{4.88}$$

sendo que $\bar{M}(\varepsilon_o,\vec{r})$ é o auto-valor do operador de massa, calculado supondo-se que o gás possa ser tomado localmente como um gás de quase-partículas livres. Dessa forma temos que a função $\chi_o(\vec{r},\varepsilon_o)$ pode ser escrita como uma onda plana, com o vetor de onda calculado semi-classicamente

$$k^2 = \varepsilon_o - v(\vec{r}) - \phi(\vec{r}) \tag{4.89}$$

Como o operador de massa não é hermiteano, esse auto-valor será imaginário. Interpretaremos a parte real desse auto-valor como sendo a aproximação para os efeitos de exchange-correlação. Assim, a parte real do auto-valor é dada por:

$$\chi_M(k) = -\frac{1}{\pi^2}\int \frac{d^3q}{q^2}\,\theta(k_F^2 - |\vec{k}-\vec{q}|^2)\,\mathrm{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{q},E_{\vec{q}+\vec{k}} - k^2)}\right] +$$

$$+ \frac{1}{\pi^3}\int_{w\geq 0} dw \int \frac{d^3q}{q^2}\,\mathrm{Im}\left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{q},w)}\right]\,\mathrm{vp}\,\frac{1}{E_{\vec{q}+\vec{k}} - k^2 + w} \tag{4.90}$$

onde: $E_{\vec{k}} = k^2$, vp designa valor principal e k_F é o vetor de onda de Fermi.

Se utilizarmos a expressão para a constante dielétrica em RPA (Apêndice II), temos:

$$Re\left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{q},E_{\vec{q}+\vec{k}} - k^2)}\right] = \frac{1}{1 - \frac{k_{FT}^2}{q^2}} \qquad (4.91)$$

onde k_{FT} é o vetor de onda de Thomas-Fermi

$$k_{FT}^2 = \frac{4}{\pi} k_F \qquad (4.92)$$

Dessa forma podemos integrar o primeiro termo em (4.90), tendo como resultado a seguinte expressão:

$$X_{M1}(k) = -\frac{2}{\pi}\left\{ k_F + \frac{k_{FT}^2 + k_F^2 - k^2}{4k} \ell n\left[\frac{k_{FT}^2 + (k+k_F)^2}{k_{FT}^2 + (k-k_F)^2}\right] + \right.$$

$$\left. - k_{FT}\left[tg^{-1}\left(\frac{k+k_F}{k_{FT}}\right) - tg^{-1}\left(\frac{k-k_F}{k_{FT}}\right)\right]\right\} \qquad (4.93)$$

Podemos observar que algumas aproximações citadas, para o exchange de Hartree-Fock, são obtidas diretamente da expressão (4.90). Se fizermos $\varepsilon = 1$, no primeiro termo dessa equação, encontramos o exchange do gás de elétrons livres, $X_{EL}(k)$ e, consequentemente, os exchanges de Slater, de Kohn-Sham e de Liberman. A expressão (4.93) é exatamente a aproximação do gás de elétrons livres blindado e se fizermos uma média no primeiro termo do operador de massa encontramos a aproximação de Robinson et al, que chamaremos também de primeiro termo do operador de massa médio, ou seja:

$$\bar{X}_{M1} = X_R = -\frac{2}{\pi} k_F \left\{ \frac{k_{FT}^4}{16 k_F^4} \ell n\left[1 + \frac{4k_F^2}{k_{FT}^2}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{3k_{FT}^2}{k_F^2} \ell n\left[1 + \frac{4k_F^2}{k_{FT}^2}\right] + \frac{3}{2} - \frac{k_{FT}^2}{4k_F^2} - \frac{2k_{FT}}{k_F} tg^{-1}\left[\frac{2k_F}{k_{FT}}\right]\right\} \qquad (4.94)$$

O segundo termo de $X_M(k)$, que vem da parte imaginária da constante dielétrica, é bastante importante, especialmente em baixas densidades. A contribuição da parte imaginária da constante dielétrica, para o exchange derivado do operador de massa, é fundamental[27,31].

Foi determinada, numericamente, uma boa aproximação para esse termo - regiões de densidade que são importantes para problemas de átomos e sólidos - dada por:

$$X_{M2} = 0{,}054\, k_F\, \theta(129 - k_F)\, \ell n\left(\frac{k_F}{129} \right) \qquad (4.95)$$

Um resultado importante é que o segundo termo demonstrou ser fracamente dependente da energia cinética dos elétrons[32].

Se fizermos uma média no segundo termo da aproximação do operador de massa encontramos:

$$\bar{X}_{M2} = 0{,}114 \left(2{,}309 - \ell n \frac{k_F}{k_{FT}} \right) \qquad (4.96)$$

Desse modo, as aproximações para o potencial de exchange-correlação denominadas operador de massa e operador de massa médio, são:

$$X_M(k) = -\frac{2}{\pi} \left\{ k_F + \frac{k_{FT}^2 + k_F^2 - k^2}{4k} \ell n \left[\frac{k_{FT}^2 + (k + k_F)^2}{k_{FT}^2 + (k - k_F)^2} \right] + \right.$$

$$\left. - k_{FT} \left[tg^{-1}\left(\frac{k + k_F}{k_{FT}} \right) - tg^{-1}\left(\frac{k - k_F}{k_{FT}} \right) \right] \right\} +$$

$$+ 0{,}054\, k_F\, \theta(129 - k_F)\, \ell n\left(\frac{k_F}{129} \right) \qquad (4.97)$$

e

$$\bar{X}_M = -\frac{2}{\pi} k_F \left\{ \frac{k_{FT}^4}{16 k_F^4} \ell n \left[1 + \frac{4k_F^2}{k_{FT}^2} \right] + \right.$$

$$+ \frac{3k_{FT}^2}{k_F^2} \ell n\left[1 + \frac{4k_F^2}{k_{FT}^2}\right] + \frac{3}{2} - \frac{k_{FT}^2}{4k_F^2} - \frac{2k_{FT}}{k_F} tg^{-1}\left(\frac{2k_F}{k_{FT}}\right)\Bigg\} +$$

$$+ 0{,}114\left(2{,}309 - \ell n \frac{k_F}{k_{FT}}\right) \qquad (4.98)$$

Podemos generalizar essa teoria para levar em conta os efeitos de polarização de spin. Devemos, também aqui, considerar nosso sistema como sendo formado por dois gases, um de spin "up", com densidade $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$, e um com spin "down", com densidade $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$. As considerações a serem feitas são as mesmas apresentadas no Capítulo anterior, sendo que o segundo termo não é afetado, ou seja, a contribuição deste termo para o exchange de um elétron de spin "up" ou "down" é a mesma.

Podemos admitir, ainda, em segunda ordem, modificações também na blindagem, escrevendo a constante dielétrica na forma:

$$\varepsilon = \frac{(\varepsilon_{\uparrow} + \varepsilon_{\downarrow})}{2} \qquad (4.99)$$

e, o raio de blindagem efetivo:

$$k_{FT\,ef}^2 = \frac{1}{2}\left[k_{FT\uparrow}^2 + k_{FT\downarrow}^2\right] \qquad (4.100)$$

Assim,

$$\varepsilon_{ef} = 1 + \frac{1}{2q^2}\left[k_{FT\uparrow}^2 + k_{FT\downarrow}^2\right] \qquad (4.101)$$

Desse modo, o raio de blindagem a ser usado nos primeiro e segundo termos de $X_M(k)$, seria calculado por (4.101).

4-7. COMENTÁRIOS SOBRE A TEORIA

O primeiro termo da aproximação derivada do operador de massa, para o potencial de exchange-correlação, equação (4.97), depende da energia cinética do elétron, sendo que o vetor de onda k é calculado, como já dissemos anteriormente, através da aproximação semi-clássica

$$k = \left[E - V(r) \right]^{1/2} \qquad (4.102)$$

sendo que: E é o auto-valor do elétron e V(r) o potencial total, incluindo também a contribuição do exchange-correlação ao qual o elétron está submetido. A aproximação semi-clássica é considerada boa quando o comprimento de onda do elétron é pequeno, comparado com a distância na qual o potencial sofre uma mudança substancial. Dessa forma, devemos fazer considerações semelhantes àquelas salientadas no capítulo anterior, onde expusemos a proposta de Liberman.

Devido à aproximação (4.102) e da hipótese de que o sistema possa ser considerado localmente como um gás de quase-partículas livres, que se encontra a 0 K, podemos ter $k > k_F$. Visando corrigir isto, o primeiro termo da aproximação do operador de massa foi calculado usando um procedimento análogo ao utilizado por Leite et al[33] para o mesmo problema na aproximação de Liberman. Esse procedimento consiste em refazer os cálculos utilizando uma função distribuição diferente daquela à 0 K, mas não a verdadeira, e foi proposta por A. Antonelli e J.R. Leite[34]. No entanto, os autores chegaram à conclusão de que esse tipo de correção não é relevante e não a usaremos em nossos cálculos.

O segundo termo do operador de massa pode ser interpretado como o operador largura, pois fornece o amortecimento dos estados quase-estacionários das quase-partículas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E COMENTÁRIOS

5-1. INTRODUÇÃO

Ao analisarmos, anteriormente, o termo de exchange de Hartree-Fock vimos que a interação coulombiana, entre pares de elétrons, origina uma blindagem em torno de cada elétron. Esse efeito, também conhecido como correlação coulombiana, é muito importante em sistemas de baixa densidade eletrônica e, como não é inerente ao formalismo de Hartree-Fock, uma maneira apropriada de introduzí-lo é através do potencial blindado.

Como dissemos, várias tentativas foram feitas para se obter um potencial efetivo que descrevesse corretamente os efeitos de exchange-correlação. Em particular, estamos interessados nas aproximações X_M e $\overline{X}_M$ - equações (4.97) e (4.98). A aproximação do operador de massa tem sido aplicada desde 1971, com bastante sucesso, para obtenção dos auto-valores de energia[32-38].

Com o intuito de avaliarmos se a expressão para X_M é uma boa aproximação para obtenção das funções de onda, calculamos o campo hiperfino de contacto, que é o campo no núcleo do átomo e depende diretamente da função de onda dos elétrons s na origem. Esse parâmetro é importante, pois depende fortemente dos efeitos de exchange-correlação e, além disso, é mensurável experimentalmente.

Além de os cálculos terem sido feitos para analisarmos, de uma forma sistemática, a qualidade das funções de onda obtidas a partir do método X_M, também nos preocupamos em estudar os efeitos, no potencial, da correção proposta por Latter[39] (Apêndice III).

5-2. RESULTADOS PARA OS ELEMENTOS ALCALINOS

Primeiramente, calculamos o campo hiperfino de contacto, ou campo de Fermi, dos elementos alcalinos - Li, Na e K - em vários estados excitados, devido aos seguintes motivos:

a) existência de grande número de resultados experimentais[40-44];

b) nossos resultados são diretamente comparáveis com as experiências, pois estas foram feitas para átomos livres;

c) são elementos leves e portanto nos facilita a interpretação dos resultados, sem necessidade de introduzirmos efeitos relativísticos;

d) seus caroços são sistemas de camadas fechadas ($\vec{L} = 0$) e seus elétrons de valência têm a configuração ns^1; desse modo a única interação magnética hiperfina que apresentam é a de contacto.

Antes de passarmos à exposição dos resultados devemos observar que os valores experimentais do campo hiperfino de contacto, A, são geralmente expressos em unidades de MHz e os nossos valores teóricos, H_c, estão em kgauss. Devemos, portanto, relacionar essas unidades e para isso necessitamos dos valores dos fatores giromagnéticos nucleares[43] - g_I - para cada isótopo. Para encontrarmos A em MHz precisamos multiplicar H_c por $-2,77 \times 10^3 \times g_I$. Cada uma das tabelas que apresentaremos estará acompanhada da relação entre A e H_c.

Nas Tabelas 1, 2 e 3 são apresentados os valores para o campo hiperfino de contacto para os elementos lítio, sódio e potássio, respectivamente, em diversos estados de excitação. A Tabela 4 mostra os valores de χ (u.a.) para os estados fundamentais desses elementos.

TABELA 1

Campo hiperfino de contacto para o ^6Li e o ^7Li com H_c em kgauss, A em MHz e χ em u.a.

^6Li: A_1 (MHz) → 1,242 × H_c (kgauss)

^7Li: A_2 (MHz) → 3,280 × H_c (kgauss)

LÍTIO		X_M (c)	X_M (s)	$\overline{X}_M$ (c)	$\overline{X}_M$ (s)	EXP.(a)
$2^2S_{1/2}$	H_c	128,667	88,971	128,245	96,079	
	A_1	160,052	110,502	159,281	119,331	152,1368407(20)
	A_2	422,683	291,825	420,625	315,140	401,7520433(5)
	χ	3,06	2,11	3,05	2,28	2,91(b)
$3^2S_{1/2}$	H_c	29,185	20,402	29,716	21,862	
	A_1	36,248	25,340	36,907	27,152	
	A_2	95,728	66,919	97,467	71,707	
	χ	0,69	0,48	0,71	0,52	0,71(c)
$4^2S_{1/2}$	H_c	11,022	7,786	11,417	8,246	
	A_1	16,690	9,671	14,180	10,242	
	A_2	36,153	25,539	37,447	27,048	
	χ	0,26	0,19	0,27	0,20	
$5^2S_{1/2}$	H_c	5,332	3,795	5,538	3,987	
	A_1	6,622	4,714	6,878	4,952	
	A_2	17,488	12,714	18,164	13,077	
	χ	0,13	0,09	0,13	0,10	
$6^2S_{1/2}$	H_c	2,980	2,103	3,130	2,222	
	A_1	3,702	2,612	3,888	2,759	
	A_2	9,775	6,899	10,267	7,289	
	χ	0,07	0,05	0,07	0,05	

(a) Referência 43

(b) Referência 44

(c) Referência 40

TABELA 2

Campo hiperfino de contacto para o ^{23}Na com H_c em kgauss, A em MHz e χ em u.a.

$$A\ (MHz) \rightarrow 2{,}232 \times H_c\ (kgauss)$$

SÓDIO		X_M (c)	X_M (s)	$\overline{X}_M$ (c)	$\overline{X}_M$ (s)	EXP.(a)	HF(b)
$3^2S_{1/2}$	H_c	316,831	297,069	321,535	316,924	885,8130644(5)	758,9
	A	707,167	663,058	717,666	707,375		9,42(c)
	χ	7,53	7,06	7,64	7,53		
$4^2S_{1/2}$	H_c	88,026	69,231	91,796	74,032	202(3)	182,8
	A	196,474	154,524	204,888	165,240		
	χ	2,09	1,65	2,18	1,76		
$5^2S_{1/2}$	H_c	36,724	26,430	38,435	27,957	77,6(2)	70,5
	A	81,969	58,991	85,787	62,399		
	χ	0,87	0,63	0,91	0,66		
$6^2S_{1/2}$	H_c	17,681	12,901	19,066	12,972	39(3)	34,3
	A	39,465	28,795	42,555	28,952		
	χ	0,42	0,31	0,45	0,31		
$7^2S_{1/2}$	H_c	12,066	7,773	12,276	8,800	20,9(b)	19,3
	A	29,931	17,350	27,399	19,642		
	χ	0,29	0,19	0,29	0,21		

(a) Referência 43

(b) Referência 42

(c) Referência 44

TABELA 3

Campo hiperfino de contacto para ^{39}K, ^{40}K e ^{41}K com H_c em kgauss, A em MHz e χ em u.a.

^{39}K: A_1 (MHz) → 0,394 × H_c (kgauss)

^{40}K: A_2 (MHz) → -0,490 × H_c (kgauss)

^{41}K: A_3 (MHz) → 0,216 × H_c (kguass)

POTÁSSIO		X_M (c)	X_M (s)	$\overline{X}_M$ (c)	$\overline{X}_M$ (s)	EXP.[a]
$4^2S_{1/2}$	H_c	380,759	349,327	387,958	419,247	
	A_1	150,019	155,365	152,855	165,183	230,8598601(3)
	A_2	-186,572	-193,220	-190,099	-205,431	-285,7308(24)
	A_3	82,244	85,175	83,799	90,557	127,0069352(6)
	χ	9,04	9,37	9,22	9,96	13,91[b]
$5^2S_{1/2}$	H_c	123,284	98,977	128,806		
	A_1	48,574	38,997	50,750		55,50(60)
	A_2	-60,409	-48,499	-63,115		
	A_3	26,629	21,379	27,822		30,75(75)
	χ	2,93	2,35	3,06		
$6^2S_{1/2}$	H_c	55,173	39,642			
	A_1	21,738	15,619			21,81(18)
	A_2	-27,035	-19,425			
	A_3	11,917	8,563			12,03(40)
	χ	1,31	0,94			

(a) Referência 43

(b) Referência 44

TABELA 4

Campo hiperfino de contacto χ *para os estados fundamentais do Li, Na e K em u.a.*

	X_M (c)	X_M (s)	$\overline{X}_M$ (c)	$\overline{X}_M$ (s)	EXP.(a)	HF(a)
Li ($^2S_{1/2}$)	3,061	2,113	3,046	2,282	2,9062	2,823
Na ($^2S_{1/2}$)	7,526	7,056	7,637	7,527	9,42	8,136
K ($^2S_{1/2}$)	9,044	9,367	9,215	9,958	13,91	10,727

(a) Referência 44

Designamos $X_M(c)$ e $\overline{X}_M(c)$ se utilizamos no cálculo a aproximação, para o exchange-correlação, derivada do operador de massa com a correção de Latter[39] no potencial, e $X_M(s)$ e $\overline{X}_M(s)$ designa que não utilizamos a correção.

Se observarmos as Tabelas 2 e 4 e compararmos nossos resultados com os obtidos pelo formalismo de Hartree-Fock com polarização de spin, sem aproximações para o termo de exchange, podemos dizer que a aproximação X_M é competitiva com a de Hartree-Fock.

Através de uma análise detalhada das Tabelas 1, 2 e 3 chegamos à conclusão de que nossos resultados se aproximam mais da experiência se utilizarmos a correção de Latter, pois com ela a maioria dos resultados melhora. Uma possível explicação para esse fato é que essa correção é utilizada em grandes distâncias do núcleo, ou seja, coincide com a região classicamente inacessível, onde fazemos, na expressão derivada do operador de massa, $k_\alpha = 0$. Fazer $k_\alpha = 0$ constitui um procedimento que não resolve satisfatoriamente o problema e dessa maneira podemos dizer que cometemos menos erro quando utilizamos a correção de Latter.

Mostraremos, a seguir, os resultados típicos dos nossos cálculos, obtidos para o sódio. No gráfico da Figura 3 estão os valores de χ, em u.a., em função do estado de excitação s, desse elemento.

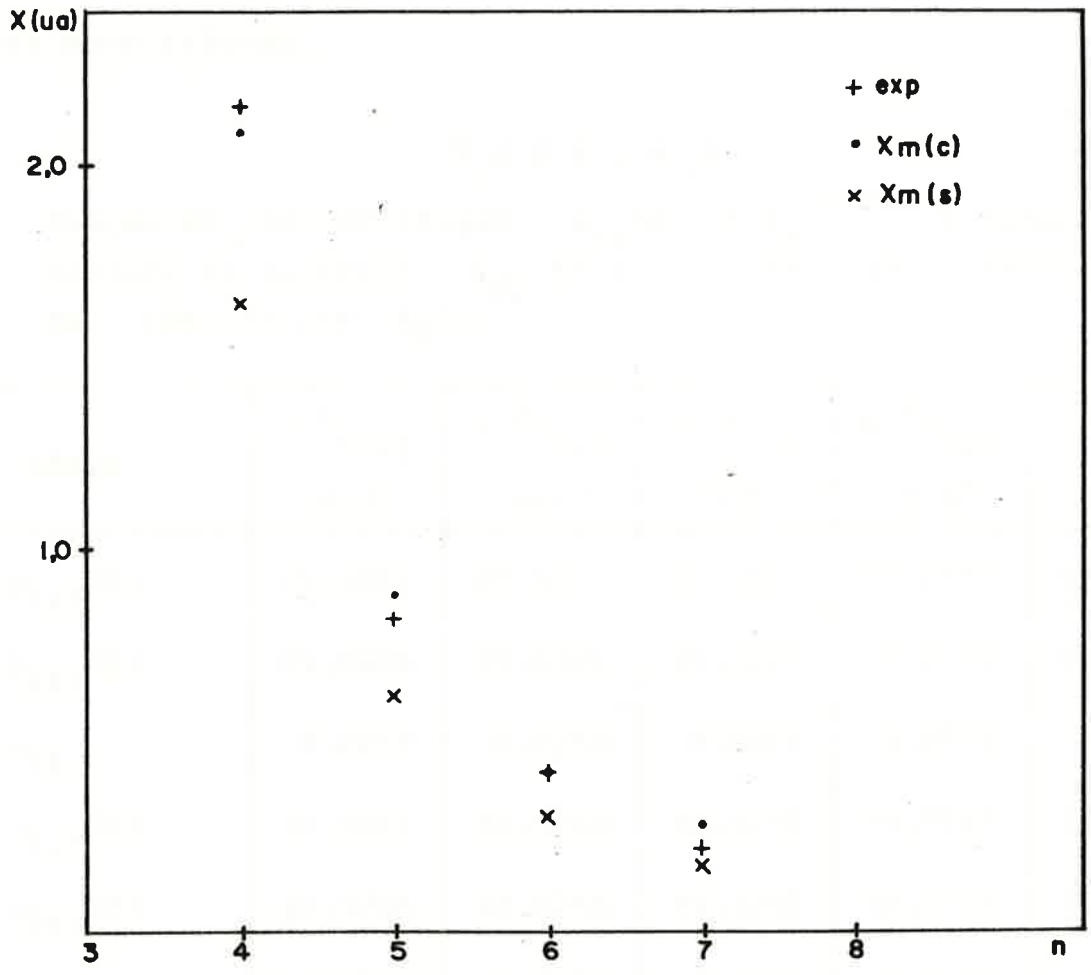


FIGURA 3. *Valores do campo hiperfino de contacto χ, em u.a., em função do estado de excitação ns do elemento sódio.*

Na Tabela 5 expomos os valores das funções de onda na origem, $\psi_{ns}(0)$, e os valores do campo hiperfino de contacto χ, em u.a., explicitando a contribuição de cada orbital s do sódio. Esses resultados foram obtidos utilizando-se a aproximação do operador de massa para o termo de exchange e a correção de Latter para o potencial - $X_M(c)$. Essa tabela tem como objetivo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
580
INSTITUTO DE FÍSICA

examinar as contribuições das camadas internas para o campo hiperfino de contacto. Examinando-a podemos dizer que as funções de onda, na origem, dos orbitais mais internos praticamente não se modificam com a localização do elétron mais externo e que o campo hiperfino de contacto é devido quase que somente ao elétron mais externo.

T A B E L A 5

Função de onda na origem - $\psi_{ns}(0)$ em $a_o^{-3/2}$ - e campo hiperfino de contacto - χ_{ns} em u.a. - para cada orbital do Na. Cálculo com $\chi_M(c)$.

SÓDIO	$3\,^2S_{1/2}$ (n=3)	$4\,^2S_{1/2}$ (n=4)	$5\,^2S_{1/2}$ (n=5)	$6\,^2S_{1/2}$ (n=6)	$7\,^2S_{1/2}$ (n=7)
$\psi_{1s\uparrow}(0)$	69,5820	69,5805	69,5803	69,6177	69,5951
$\psi_{1s\downarrow}(0)$	69,5804	69,5800	69,5801	69,6175	69,5930
χ_{1s}	0,2218	0,0758	0,0351	0,0178	0,0120
$\psi_{2s\uparrow}(0)$	16,9812	16,9750	16,9742	16,9725	16,9709
$\psi_{2s\downarrow}(0)$	16,9766	16,9755	16,9747	16,9728	16,9711
χ_{2s}	0,1549	-0,0171	-0,0180	-0.0107	-0,0071
$\psi_{ns\uparrow}(0)$	2,6738	1,4256	0,9248	0,6425	0,5308
χ_{ns}	7,1490	2,0323	0,8553	0,4128	0,2817
χ_{TOTAL}	7,5257	2,0909	0,8723	0,4200	0,2866

5-3. ANÁLISE SISTEMÁTICA DA QUALIDADE DA FUNÇÃO DE ONDA

Neste item apresentaremos os valores do campo hiperfino de contacto χ, em u.a., para vários átomos da tabela periódica. A Tabela 6 consiste de uma coletânea de cálculos feitos, até o momento, por várias pessoas de nosso grupo de pesquisa.

A análise dos valores encontrados a partir da aproximação do operador de massa permitirá obtermos conclusões sobre a qualidade das funções de onda provenientes dessa aproximação. Nessa tabela são apresentados, além dos resultados experimentais existentes na literatura, também os cálculos efetuados com a teoria de Hartree-Fock com polarização de spin, sem aproximações no termo de exchange.

Watson e Freeman[3] foram os primeiros a resolver as equações de Hartree-Fock para calcular o campo hiperfino de contacto H_c. Seu trabalho foi extendido por Bagus, Liu e Schaefer III[44], existindo assim tabelas quase completas de H_c para átomos e íons livres, calculados através do formalismo de Hartree-Fock. Porém, o sucesso dessas tabelas é limitado. Geralmente, os resultados dos cálculos não se igualam aos valores experimentais e isso é devido a várias razões. Primeiro, os resultados experimentais para H_c são obtidos subtraindo-se deles os outros efeitos hiperfinos já mencionados, ou seja, a interações orbital dipolar, a eletrostática quadrupolar e a spin-dipolar. Isso não é fácil de ser feito. Segundo, os cálculos feitos com a teoria de Hartree-Fock se referem a átomos e íons livres enquanto que a maioria das experiências é obtida em sólidos. Por último devemos lembrar que a correlação coulombiana não é tratada no formalismo de Hartree-Fock.

Devemos observar também que, dependendo do átomo, precisamos introduzir efeitos relativísticos para que nossos resul-

tados sejam comparáveis com a experiência. No entanto, como nosso intuito é propor uma aproximação que substitua o esquema de Hartree-Fock - pois apesar de relativamente simples para átomos, é bastante complicado para sistemas moleculares grandes e sólidos - então compararemos nossos resultados com os de Hartree-Fock, em relação aos dados experimentais. Dessa maneira, da Tabela 6, podemos concluir:

1º) Os cálculos efetuados com X_{HF} e $X_M(c)$ são competitivos;

2º) Os cálculos efetuados com X_{HF} são melhores do que os $X_M(s)$, este último apresentando melhores resultados para elementos pesados;

3º) Os cálculos efetuados com X_{HF} são melhores do que $\overline{X}_M(c)$;

4º) Os cálculos efetuados com X_{HF} e $\overline{X}_M(s)$ são competitivos.

Dessa análise podemos concluir que os melhores resultados são obtidos com $X_M(c)$ e $\overline{X}_M(s)$. A possível explicação para $X_M(c)$ dar bons resultados já foi discutida no item anterior e para $\overline{X}_M(s)$ é que, como não existe dependência com a energia cinética dos elétrons, pois fazemos uma média na esfera de Fermi, então não há necessidade de corrigirmos o potencial nas regiões classicamente inascessíveis. Por outro lado, a convergência torna-se muito difícil. Assim, o esquema do operador de massa pode ser usado no lugar do de Hartree-Fock e a aproximação mais indicada é a $X_M(c)$.

TABELA 6

Campo hiperfino de contacto em u.a.

ÁTOMO	ocupação da camada aberta	χ_{HF} (a)	χ_M(c)	χ_M(s)	$\overline{\chi}_M$(c)	$\overline{\chi}_M$(s)	χ_{exp} (a)
Li(^{2}S)	2s	2,823	3,06	2,11	3,06	2,28	2,9062
B (^{2}P)	2p	0,215	0,26	-0,50	0,65	0,06	0,10 (b)
N (^{4}S)	$2p^3$	0,785	0,40	-0,91	1,33		0,4071
O (^{3}P)	$2p^4$	1,228	0,09		1,27		0,715
F (^{2}P)	$2p^5$	1,675	-0,01	-1,12	1,23	0,10	0,901
Na(^{2}S)	3s	8,136	7,53	7,06	7,64	7,53	9,42
P (^{4}S)	$3p^3$	-0,584	0,69	-0,71	1,19	-0,09	0,3824
K (^{2}S)	4s	10,727	9,04	9,37	9,22	9,96	13,91
Sc(^{2}D)	3d	-0,301	-1,2		0,0		
Ti(^{3}F)	$3d^2$	-0,423	-1,7				-0,518
V (^{4}F)	$3d^3$	-0,487	-2,0	-4,15	-0,2	0,0	-0,646
Cr(^{5}D)	$3d^4$	-0,537	-2,0				-1,03 (c)
Mn(^{6}S)	$3d^5$	-0,598	-2,2	-4,52	-0,2		-0,826
Fe(^{5}D)	$3d^6$	-0,648	-2,4				
Co(^{4}F)	$3d^7$	-0,682	-2,5	-1,71			-1,02
Ni(^{3}F)	$3d^8$	-0,726	-2,5				
Cu(^{2}D)	$3d^9$	-0,794	-2,5				
Ga(^{2}P)	4p	-4,353	1,43	-1,91	1,36	0,0	
Ge(^{3}P)	$4p^2$	-3,324	1,31		1,44		
As(^{4}S)	$4p^3$	-2,501	1,04	-1,63	1,31		-0,36 (d)
Se(^{3}P)	$4p^4$	-1,495	0,60		1,04		
Br(^{2}P)	$4p^5$	-0,663	0,39		0,90		
Pr(^{4}F)	$4f^3$		-1,79				-0,73 (e)
Eu(^{3}F)	$4f^7$		-1,12				-0,90 (e)
Tm(^{2}F)	$4f^{13}$		0,33				-1,10 (e)

TABELA 6

(continuação)

ÁTOMO	ocupação da camada aberta	χ_{HF} (a)	χ_M(c)	χ_M(s)	$\overline{\chi}_M$(c)	$\overline{\chi}_M$(s)	χ_{exp} (a)
Hf(^{3}D)	$5d^2$			-1,43			
W (^{5}D)	$5d^4$	-12,26 (h)	-6,37	-1,65	0,0		
Re(^{6}S)	$5d^5$	-2,34 (h)	-2,52	-1,71			-0,71 (f)
Ir(^{4}F)	$5d^7$			-1,78			
Pt(^{3}D)	$5d^8$			58,84			
Sc^{2+}(^{2}D)	3d	-3,451	-1,6		-0,4		
Ti^{2+}(^{3}F)	$3d^2$	-3,494	-2,9				
V^{2+} (^{4}F)	$3d^3$	-3,591	-2,8		-1,0		
Cr^{2+}(^{5}D)	$3d^4$	-3,714	-3,0				
Mn^{2+}(^{6}S)	$3d^5$	-3,826	-3,6		-1,7		
Fe^{2+}(^{5}D)	$3d^6$	-3,872	-4,0				
Co^{2+}(^{4}F)	$3d^7$	-3,979	-4,2		-2,0		
Ni^{2+}(^{3}F)	$3d^8$	-4,074	-4,1				-3,02 (g)
Cu^{2+}(^{2}D)	$3d^9$	-4,081	-4,4		-2,7		
Pr^{2+}(^{4}F)	$4f^3$		-1,58	-2,43	0,75		-1,21 (e)
Eu^{2+}(^{3}F)	$4f^7$		-1,06	-1,69	0,70		-1,34 (e)
Gd^{3+}(^{4}F)	$4f^8$		-1,30	-1,83	-0,46		-1,55 (e)
Tm^{2+}(^{2}F)	$4f^{13}$		0,22		0,47		-1,44 (e)
Hf^{2+}(^{3}D)	$5d^2$	-17 (h)		-10,22			
W^{5+}	5d	-17,1 (h)		-14,02			
Re^{2+}	$5d^5$	-17,73 (h)	-9,20	-10,68			
Ir^{4+}	$5d^5$	-17,6 (h)		-12,10			
Ir^{5+}	$5d^4$			-12,88			

(a) Referência 44
(b) Referência 45
(c) Referência 46
(d) Referência 47
(e) Referência 48
(f) Referência 1
(g) Referência 49
(h) Referência 50

CAPÍTULO 6

C O N C L U S Õ E S

Através dos argumentos e resultados expostos no capítulo anterior podemos concluir que, por ser mais simples, a aproximação do operador de massa, com correção de Latter no potencial, é a mais indicada para ser utilizada no lugar do esquema de Hartree-Fock. E enquanto que para átomos, este último formalismo é relativamente simples, e le é bastante complicado se estamos interessados em cálculos de grandezas físicas ligadas à estrutura eletrônica de sistemas moleculares grandes e de sólidos.

APÊNDICE I

ESQUEMA PARA SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK COM EXCHANGE DEPENDENTE DA ENERGIA CINÉTICA DOS ELÉTRONS E COM POLARIZAÇÃO DE SPIN

Nosso problema, basicamente, situa-se em resolver as equações de Hartree-Fock para os estados $\phi_\alpha(\vec{r})$ em um átomo ou íon, ou seja, resolver as equações (2.50), dentro das condições estabelecidas pelo formalismo de Hartree-Fock restrito. Se considerarmos um sistema de coordenadas esféricas com origem no núcleo atômico, podemos separar cada equação (2.50) em uma parte radial e outra angular. Desse modo, para o estado $\mu_{\alpha i}(\vec{r}_j,\sigma_j)$ de um elétron, podemos escrever:

$$\mu_\alpha(\vec{r}_i,\sigma_i) = \phi_\alpha(\vec{r}_i)\,\chi_\alpha(\sigma_i) = R_{n\ell}(r)\,Y_{\ell m}(\theta,\phi)\,\chi_s(\sigma_i) \qquad (I.1)$$

onde n, ℓ, m, s são os números quânticos convencionais, que caracterizam os estados eletrônicos no modelo de camadas. A equação para $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ pode ser formalmente integrada, enquanto que a equação para a parte radial fica:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] P_{n\ell}(r) = E_{n\ell}\,P_{n\ell}(r) \qquad (I.2)$$

com $\qquad P_{n\ell}(r) = r\,R_{n\ell}(r)$

Adotaremos um método puramente numérico para resolver (I.2), tomando como base um esquema proposto por Herman e Skillman[9]. Nesse procedimento as funções $V(r)$ e $P_{n\ell}(r)$ são tabeladas em uma rede de pontos convenientemente escolhida. A densidade eletrônica, nessa rede, pode ser calculada a partir de:

$$\rho(r) = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2} \quad , \text{ onde} \quad \sigma(r) = \sum_{n\ell} w_{n\ell} \, |P_{n\ell}(r)|^2 \qquad (I.3)$$

com $w_{n\ell}$ representando a ocupação do orbital $n\ell$ (ambos os spins). O potencial central de (I.2) fica:

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} - \frac{2}{r}\int_0^r \sigma(t)\,dt - 2\int_r^\infty \frac{\sigma(t)}{t}\,dt + \text{exchange} \qquad (I.4)$$

O processo iterativo desenvolvido por Herman e Skillman para resolver as equações (I.2) com o exchange de Slater segue, em linhas gerais, o seguinte esquema: iniciamos o processo com as funções $V(r)$, tentativas, tabeladas em 441 pontos, $E_{n\ell}$ e $w_{n\ell}$. A equação (I.2) é resolvida para cada orbital usando o método de Numerov[51]. A partir dessas soluções calculamos a densidade $\rho(r)$ através de (I.3). Encontrado $\rho(r)$ calculamos o potencial coulombiano e o exchange por (I.4). A auto-consistência é testada, comparando-se o potencial de entrada com o calculado. Se o critério de auto-consistência não é satisfeito, modificamos o potencial total $V(r)$ e reiniciamos o processo. Para criarmos o potencial, para a iteração M, utilizamos a proposta de Herman e Skillman, que é a média entre os potenciais de entrada e o calculado na iteração $M-1$.

Os auto-valores $E_{n\ell}$ são obtidos, para a iteração M, por perturbação, onde a parte perturbada da hamiltoniana é:

$$h = \left[V_M^i(r) - V_{M-1}^i(r) \right] \qquad (I.5)$$

onde i se refere ao potencial de entrada.

Devemos, para completar a descrição do processo de Herman e Skillman, ressaltar que os autores, dentro de seu esquema, incluem a possibilidade de utilizarmos o potencial $V(r)$ na forma $-\frac{2}{r}$, para r grande (correção de Latter[39] ou corte no potencial).

Se quizermos introduzir potenciais de exchange dependentes da energia cinética dos elétrons, precisamos utilizar uma adaptação ao esquema de Herman e Skillman, proposta por Leite e Ferreira[32]. Assim, (I.4) deve ser:

$$V_{n\ell}(r) = V_c(r) + ex_{n\ell}(r) \qquad (I.6)$$

Neste novo esquema a auto-consistência deve ser testada no potencial coulombiano $V_c(r)$, que é único para todos os elétrons. O potencial $V(r)$ e as energias $E_{n\ell}$ de partida são os apresentados por Herman e Skillman. Daí resolvemos as equações de Schroedinger (I.2), obtendo $P_{n\ell}(r)$ e os novos auto-valores $E_{n\ell}$. De (I.3) obtemos $\rho(r)$ e de (I.4) o potencial coulombiano. Em seguida calculamos o exchange de cada órbita, $ex_{n\ell}$, de acordo com a aproximação semi-clássica:

$$k(r) = \left[E_{n\ell} - V(r) \right]^{1/2} = \left[E_{n\ell} - V_c(r) - ex_{n\ell} \right]^{1/2} \qquad (I.7)$$

O exchange para a iteração seguinte é gerado através de uma média. Testamos a auto-consistência no potencial coulombiano e se uma nova iteração for necessária, usamos o esquema da média para V_c. O passo seguinte é somarmos ao potencial coulombiano o exchange de cada órbita. A determinação dos auto-valores é feita por perturbação, onde

$$h_{n\ell} = \left[V^i_{M,n\ell}(r) - V^i_{M-1,n\ell}(r) \right] \qquad (I.8)$$

O processo é, então, reiniciado, injetando-se $V_{n\ell}(r)$ e $E_{n\ell}$ na equação de Schroedinger.

O exchange usado para calcularmos o vetor de onda do elétron, $k(r)$, através da expressão (I.7), é o próprio exchange auto-consistente.

Para resolvermos as equações de Hartree-Fock, com po-

larização de spin, utilizamos uma generalização do processo exposto anteriormente. O programa proposto por Herman e Skillman também foi generalizado para resolver estas equações acopladas[32]. Trata-se de um método auto-consistente que resolve, simultaneamente, as equações (2.51) e terá o número de equações dobrado, devido à especificação do spin. O esquema é, basicamente, o mesmo, sendo a auto-consistência testada no potencial coulombiano. Os cálculos são iniciados especificando-se as ocupações e as energias - que, de início, podem ser as mesmas para ambos os spins - para cada spin.

Em uma dada iteração M é resolvida a equação de Schroedinger para cada grupo $n\ell$. Se ambos os spins comparecerem, então ela é resolvida duas vezes. Obteremos assim as soluções $P_{n\ell\uparrow}(r)$, $P_{n\ell\downarrow}(r)$, $E_{n\ell\uparrow}$, $E_{n\ell\downarrow}$. As densidades de carga, $\rho_{\uparrow}(r)$ e $\rho_{\downarrow}(r)$, são calculadas separadamente e o potencial coulombiano $V_c(r)$ é obtido a partir da soma das duas. A auto-consistência em $V_c(r)$ é testada. Se não for atingida, modificamos $V_c(r)$ usando o esquema da média. Calculamos em seguida o exchange correspondente a cada spin-orbital, $ex_{n\ell\uparrow}(r)$ e $ex_{n\ell\downarrow}(r)$, como função da energia cinética do elétron (se for o caso), a partir da aproximação semi-clássica (para spin "up", por exemplo) escrita como:

$$k(r) = \left[E_{n\ell\uparrow} - V_{n\ell\uparrow}(r) \right]^{1/2} = \left[E_{n\ell\uparrow} - V_c(r) - ex_{n\ell\uparrow}(r) \right]^{1/2} \qquad (I.9)$$

O potencial total para a iteração seguinte é obtido somando-se $ex_{n\ell}(r)$ ao potencial coulombiano. Para spin "up" teríamos:

$$V_{n\ell\uparrow}(r) = V_c(r) + ex_{n\ell\uparrow}(r) \qquad (I.10)$$

Os níveis de energia para a nova iteração são determinados através de uma perturbação com o seguinte valor para h :

$$h_{n\ell\uparrow} = \left[V^{i}_{M,n\ell\uparrow}(r) - V^{i}_{M-1,n\ell\uparrow}(r) \right] \qquad (I.11)$$

Reijetamos $E_{n\ell\uparrow}$, $E_{n\ell\downarrow}$, $V_{n\ell\uparrow}(r)$, $V_{n\ell\downarrow}(r)$ nas equações de Schroedinger e reiniciamos o processo.

APÊNDICE II

CONSTANTE DIELÉTRICA EM RPA[52,53]

Queremos estudar o problema de N corpos, representado por um gás de elétrons interagindo através de seus potenciais coulombianos. Essas interações são de longo alcance e se tratam da força de Coulomb entre cargas e da chamada força de exchange, associada com a antissimetria das funções de onda podendo ser descritos através de cálculos auto-consistentes de Hartree-Fock. Esse procedimento, porém, não é de todo correto, devendo apoiar-se em alguma hipótese adicional.

Essas considerações tem motivado, nos últimos anos, um grande esforço em estudar o problema apresentado. Uma grande parte da teoria está expressa em linguagem formal muito complicada, mas os resultados são simples e podem ser deduzidos através de teorias elementares.

Consideremos um gás de elétrons livres, sujeito à uma perturbação. Suponhamos que o potencial visto por um elétron em um ponto $\vec{r}$, no instante t, seja:

$$\delta\hat{u}(\vec{r},t) = u(\vec{q},\omega)\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t} \qquad (II.1)$$

onde impusemos uma oscilação com frequência ω e vetor de onda $\vec{q}$, que cresce lentamente com uma constante de tempo α, e amplitude $u(\vec{q},\omega)$.

Seja o Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \delta\hat{u} \qquad (II.2)$$

onde $\hat{H}_o$ é o hamiltoniano não perturbado, que satisfaz a equação de auto-valores:

$$\hat{H}_o \mid \vec{k} > = \varepsilon(\vec{k}) \mid \vec{k} > \qquad (II.3)$$

com $$|\vec{k}> = \exp\left\{ i\vec{k}.\vec{r} - \frac{i\,\varepsilon(\vec{k})\,t}{\hbar} \right\} \qquad (II.4)$$

Quando aplicamos a perturbação sobre o estado $|\vec{k}>$, ela o mistura com outros estados de maneira que a função de onda possa ser escrita como:

$$\psi_k(\vec{r},t) = |\vec{k}> + \sum_{k'} b_{k'}(t)\,|\vec{k}'> \qquad (II.5)$$

Se resolvermos a equação de Schroedinger:

$$\hat{H}\,\psi_k(\vec{r},t) = i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\,\psi_k(\vec{r},t) \qquad (II.6)$$

e desprezarmos termos de ordem quadrática na perturbação, teremos:

$$i\hbar \sum_{k'} \frac{\partial}{\partial t}\, b_{k'}(t)\,|\vec{k}'> = \delta\hat{u}\,|\vec{k}'> \qquad (II.7)$$

Para encontrarmos os coeficientes $b_k(t)$ precisamos multiplicar escalarmente a equação (II.7) por $<\vec{k}''|$ e teremos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\, b_{k''}(t) = -\frac{i}{\hbar} <\vec{k}''|\,\delta\hat{u}\,|\vec{k}> \qquad (II.8)$$

Vamos calcular os elementos de matriz:

$$<\vec{k}''|\,\delta\hat{u}\,|\vec{k}> = \int e^{-i\vec{k}''.\vec{r}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k}'')\,t}\,\delta\hat{u}\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k})\,t}\, d^3r =$$

$$= u(\vec{q},\omega)\, e^{\frac{i}{\hbar}\left[\varepsilon(\vec{k}'') - \varepsilon(\vec{k})\right]t}\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t} \int e^{-i\vec{k}''.\vec{r}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, d^3r \qquad (II.9)$$

como

$$\int e^{-i\vec{k}''.\vec{r}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, d^3r = \delta_{\vec{k}'',\vec{k}+\vec{q}}$$

então

$$<\vec{k}''|\,\delta\hat{u}\,|\vec{k}> = <\vec{k}+\vec{q}|\,\delta\hat{u}\,|\vec{k}> =$$

$$= u(\vec{q},\omega)\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t}\, e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k}+\vec{q})\,t}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k})\,t} \qquad \text{(II.10)}$$

Substituindo o resultado (II.10) na equação (II.8) encontramos:

$$b_{\vec{k}+\vec{q}}(t) = \frac{u(\vec{q},\omega)\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t}\, e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k}+\vec{q})\,t}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k})\,t}}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} \qquad \text{(II.11)}$$

e a função de onda, descrita pela equação (II.5) fica:

$$\psi_k(\vec{r},t) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k})\,t} + b_{\vec{k}+\vec{q}}(t)\, e^{i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(\vec{k}+\vec{q})\,t} \qquad \text{(II.12)}$$

Antes da introdução da perturbação, as funções de onda eram ondas planas com distribuição de carga uniforme, mas quando introduzimos a perturbação, as funções de onda se modificam e desse modo deve haver alteração na densidade eletrônica. Para assegurarmos a neutralidade de carga, suporemos que o gás de elétrons esteja em presença de um meio uniforme de carga positiva. Podemos escrever, então, que a mudança na densidade de carga é dada por:

$$\delta\rho(\vec{r},t) = e \sum_k \left\{ |\psi_k(\vec{r},t)|^2 - 1 \right\} \qquad \text{(II.13)}$$

Substituindo a expressão de $\psi_k(\vec{r},t)$ - equação (II.12) - e desprezando termos em $|b|^2$, temos:

$$\delta\rho(\vec{r},t) \cong e \sum_k \left\{ \frac{u(\vec{q},\omega)\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t}\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} + \right.$$

$$\left. + \frac{u(\vec{q},\omega)\, e^{i\omega t}\, e^{\alpha t}\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} \qquad \text{(II.14)}$$

onde a somatória é sobre todos os estados eletrônicos ocupados.

Como $\delta\rho(\vec{r},t)$ deve ser real por definição, concluímos que a onda da equação (II.1) cria dois tipos de perturbação na densidade de carga: uma que se propaga em fase com a onda e outra defasada de 180°. Se supusermos que na realidade temos uma perturbação real, ou seja, se adicionarmos à equação (II.1) o conjugado hermiteano:

$$\delta\hat{u}^{+}(\vec{r},t) = u(\vec{q},\omega)\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{i\omega t}\, e^{\alpha t} \qquad (II.15)$$

então encontraremos que a variação na densidade de carga segue a perturbação total, sem introduzir mais componentes de Fourier, ou seja:

$$\delta\rho(\vec{r},t) = e \sum_{k} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}-\vec{q}) - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} u(\vec{q},\omega)\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t}\, e^{i\vec{q}.\vec{r}} + c.c. \qquad (II.16)$$

onde c.c. designa o complexo conjugado.

Tudo isso que fizemos, até o momento, tem sentido à 0 K, pois sabemos quais são os estados ocupados. Se quisermos generalizar devemos introduzir a função $f^{o}(\vec{k})$, que é a probabilidade de o estado $|\vec{k}>$ estar ocupado inicialmente. Por exemplo, se estivermos tratando de um gás de elétrons livres em um metal, essa função seria a de Fermi-Dirac. Se introduzirmos a função $f^{o}(\vec{k})$ e se somarmos sobre $\vec{k}-\vec{q}$ invés de sobre $\vec{k}$ o segundo termo de $\delta\rho(\vec{r},t)$, podemos reescrever a equação (II.16) da seguinte maneira:

$$\delta\rho(\vec{r},t) = e\, u(\vec{q},\omega) \sum_{k} \left\{ \frac{f^{o}(\vec{k}) - f^{o}(\vec{k}+\vec{q})}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\} \times$$

$$\times\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t} + c.c. \qquad (II.17)$$

onde a soma se estende a todos estados $|\vec{k}>$; "ocupados" ou "vazios".

Essa distribuição de carga dá lugar a um campo de energia potencial que atua sobre a carga eletrostática de cada elétron. Se designarmos essa energia potencial por $\delta\phi(\vec{r},t)$, a equação de Poisson nos dá:

$$\vec{\nabla}^2(\delta\phi(\vec{r},t)) = -4\pi e\, \delta\rho(\vec{r},t) \qquad \text{(II-18)}$$

Podemos supor que $\delta\phi(\vec{r},t)$ depende da posição e do tempo da mesma maneira que $\delta\rho(\vec{r},t)$, ou seja:

$$\delta\phi(\vec{r},t) = \phi(\vec{q},\omega)\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t} + c.c. \qquad \text{(II.19)}$$

Desse modo, resolvendo (II.18) temos que

$$-q^2\, \phi(\vec{q},\omega) = -4\pi e^2\, u(\vec{q},\omega) \sum_{\vec{k}} \frac{f^0(\vec{k}) - f^0(\vec{k}+\vec{q})}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} \qquad \text{(II.20)}$$

ou ainda

$$\phi(\vec{q},\omega) = \left\{ \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f^0(\vec{k}) - f^0(\vec{k}+\vec{q})}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\} u(\vec{q},\omega) \qquad \text{(II.21)}$$

Essa é a energia potencial associada a redistribuição de carga criada pelo potencial original $\delta u(\vec{r},t)$. Mas esse novo potencial, $\delta\phi(\vec{r},t)$, deveria ser realmente incluído como outra perturbação que também modifica a distribuição de carga eletrônica, para um cálculo auto-consistente. Em outras palavras, se $\delta V(\vec{r},t)$ é o verdadeiro potencial externo, deveríamos escrever:

$$\delta u(\vec{r},t) = \delta V(\vec{r},t) + \delta\phi(\vec{r},t) \qquad \text{(II.22)}$$

Se supormos que $\delta V(\vec{r},t)$ é da forma:

$$\delta V(\vec{r},t) = V(\vec{q},\omega)\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\alpha t} + c.c. \qquad \text{(II.23)}$$

então teremos, a partir das equações (II-21), (II.22) e (II.23)

$$u(\vec{q},\omega) = V(\vec{q},\omega) + \left\{ \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{k} \frac{f^0(\vec{k}) - f^0(\vec{k}+\vec{q})}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\} u(\vec{q},\omega) \tag{II.24}$$

ou seja,

$$u(\vec{q},\omega) = \frac{V(\vec{q},\omega)}{\varepsilon(\vec{q},\omega)} \tag{II.25}$$

onde

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) \equiv 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{k} \frac{f^0(\vec{k}) - f^0(\vec{k}+\vec{q})}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \hbar\omega + i\hbar\alpha} \tag{II.26}$$

O potencial efetivo, $u(\vec{q},\omega)$, que atua sobre os elétrons não é o potencial aplicado, $V(\vec{q},\omega)$, mas este dividido por uma "constante dielétrica", $\varepsilon(\vec{q},\omega)$, que é função do comprimento de onda e da frequência da onda aplicada. Deduzimos esse resultado só para uma componente de Fourier, porém devido à aproximação linear que fizemos, podemos somar os efeitos das distintas componentes de Fourier. Assim, se expressarmos $\delta V(\vec{r},t)$ como uma integral de Fourier:

$$\delta V(\vec{r},t) = \iint V(\vec{q},\omega)\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{i\omega t}\, d^3q\, d\omega \tag{II.27}$$

então podemos calcular o potencial efetivo sentido pelos elétrons, $\delta u(\vec{r},t)$, da seguinte maneira:

$$\delta u(\vec{r},t) = \iint \frac{V(\vec{q},\omega)}{\varepsilon(\vec{q},\omega)}\, e^{i\vec{q}.\vec{r}}\, e^{i\omega t}\, d^3q\, d\omega \tag{II.28}$$

A equação (II.26) define constante dielétrica para um gás de elétrons em RPA (Randon Phase Approximation) ou para somente uma componente de Fourier.

Se definirmos:

$$\omega_{\vec{k}} = \frac{\varepsilon(\vec{k})}{\hbar} \quad \text{e} \quad \omega_{\vec{k}+\vec{q}} = \frac{\varepsilon(\vec{k}+\vec{q})}{\hbar} \tag{II.29}$$

a expressão (II.26) pode ser escrita como:

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\hbar\, q^2} \sum_{\vec{k}} \frac{f^0(\vec{k}+\vec{q}) - f^0(\vec{k})}{\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}+\vec{q}} + \omega + i\alpha} \qquad (II.30)$$

Para podermos separar a constante dielétrica em uma parte real e em uma parte imaginária devemos fazer algumas mudanças na somatória em k na expressão (II.30), que são:

$$\sum_{\vec{k}} \frac{f^0(\vec{k}+\vec{q}) - f^0(\vec{k})}{\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}+\vec{q}} + \omega + i\alpha} = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{[1 - f^0(\vec{k})]\, f^0(\vec{k}+\vec{q})}{\omega - (\omega_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega_{\vec{k}}) + i\alpha} + \right.$$

$$\left. - \frac{[1 - f^0(\vec{k}+\vec{q})]\, f^0(\vec{k})}{\omega - (\omega_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega_{\vec{k}}) + i\alpha} \right\} \qquad (II.31)$$

Se trocarmos $\vec{k}+\vec{q}$ por $-\vec{k}'$ na somatória do 2º termo da equação (II.31) e depois denominarmos $\vec{k}'$ de $\vec{k}$ e lembrando que $f^0(-\vec{k}) = f^0(\vec{k})$ e $\omega_{-\vec{k}} = \omega_{\vec{k}}$ ficamos com:

$$\sum_{\vec{k}} [1 - f^0(k+q)]\, f^0(k) \left\{ \frac{1}{\omega - \omega(\vec{k},\vec{q}) + i\alpha} - \frac{1}{\omega + \omega(\vec{k},\vec{q}) + i\alpha} \right\} \qquad (II.32)$$

onde

$$\omega(\vec{k},\vec{q}) = \omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}+\vec{q}}$$

Desse modo temos que:

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\hbar\, q^2} \sum_{\vec{k}} [1 - f^0(\vec{k}+\vec{q})]\, f^0(\vec{k}) \left\{ \frac{1}{\omega - \omega(\vec{k},\vec{q}) + i\alpha} + \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\omega + \omega(\vec{k},\vec{q}) + i\alpha} \right\} \qquad (II.33)$$

Da equação (II.33) podemos ver como se descreve a resposta ressonante do sistema, isto é, a resposta de uma excitação quando a frequência ω é igual a frequência de excitação "natu-

ral" $\omega(\vec{k},\vec{q})$ do gás de elétrons. Se usarmos o resultado:

$$\frac{1}{x - a + i\delta} = \text{valor principal } \frac{1}{x - a} - i\pi\delta(x - a)$$

na soma (II.33), podemos separar a constante dielétrica em partes real e imaginária, ou seja:

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = \varepsilon_1(\vec{q},\omega) + i\,\varepsilon_2(\vec{q},\omega) \qquad \text{(II.34)}$$

onde

$$\varepsilon_1(\vec{q},\omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\hbar\, q^2} \sum_{\vec{k}} f^0(\vec{k})\,[1 - f^0(\vec{k}+\vec{q})]\ \text{vp}\ \frac{\omega(\vec{k},\vec{q})}{\omega^2 - \omega(\vec{k},\vec{q})^2} \qquad \text{(II.35)}$$

$$\varepsilon_2(\vec{q},\omega) = \frac{4\pi e^2}{\hbar\, q^2} \sum_{\vec{k}} f^0(\vec{k})\,[1 - f^0(\vec{k}+\vec{q})]\ \delta[\omega - \omega(\vec{k},\vec{q})] \qquad \text{(II.36)}$$

Os valores de $\varepsilon_1(\vec{q},\omega)$ e $\varepsilon_2(\vec{q},\omega)$ foram obtidos explicitamente por Lindhard[54], que encontrou:

$$\varepsilon_1(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{k_{FT}^2}{q^2}\left\{\frac{1}{2} + \frac{k_F}{4q}\left[\left\{\frac{1 - \left(\omega - \frac{\hbar q^2}{2m}\right)^2}{q^2 v_F^2}\right\} \times \right.\right.$$

$$\times\ \ell n\left|\frac{\omega - qv_F - \frac{\hbar q^2}{2m}}{\omega + qv_F - \frac{\hbar q^2}{2m}}\right| + \left\{\frac{1 - \left(\omega + \frac{\hbar q^2}{2m}\right)^2}{q^2 v_F^2}\right\} \times$$

$$\left.\left. \times\ \ell n\left|\frac{\omega + qv_F + \frac{\hbar q^2}{2m}}{\omega - qv_F + \frac{\hbar q^2}{2m}}\right|\right]\right\} \qquad \text{(II.37)}$$

$$\varepsilon_2(\vec{q},\omega) = \frac{\pi}{2}\,\frac{\omega}{qv_F}\,\frac{k_{FT}^2}{q^2} \qquad \text{se} \quad \omega \leq qv_F - \frac{\hbar q^2}{2m}$$

$$= \frac{\pi}{4}\,\frac{k_F}{q}\left[\frac{1 - \left(\omega - \frac{\hbar q^2}{2m}\right)^2}{q^2 v_F}\right]\frac{k_{FT}^2}{q^2}$$

$$\text{se} \quad qv_F - \frac{\hbar q^2}{2m} \leq \omega \leq qv_F + \frac{\hbar q^2}{2m}$$

$$\varepsilon_2(\vec{q},\omega) = 0 \qquad \text{se} \qquad \omega \geq qv_F + \frac{\hbar q^2}{2m} \tag{II.38}$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e k_{FT} é o vetor de onda de blindagem de Thomas-Fermi, definido por:

$$k_{FT}^2 = \frac{4e^2\, m\, k_F}{\pi \hbar^2} \tag{II.39}$$

ou em unidades de Rydbergs:

$$k_{FT}^2 = \frac{4k_F}{\pi} \tag{II.40}$$

Consideremos, agora, a ação da blindagem em um gás de elétrons em RPA. Naturalmente, um exemplo simples a ser considerado é a resposta de uma impureza estática de carga Z no gás de elétrons. Suponhamos que essa impureza esteja na origem e portanto o potencial produzido em um ponto $\vec{r}$ será dado por:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_q \frac{4\pi\, Z\, e^2}{q^2\, \varepsilon_{RPA}(\vec{q},0)}\, e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{II.41}$$

Em RPA a expressão para a constante dielétrica, nesse caso, é:

$$\varepsilon_{RPA}(\vec{q},0) = 1 + \frac{k_{FT}^2}{q^2}\left[\frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q}\left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2}\right) \ell n \left|\frac{q + 2k_F}{q - 2k_F}\right|\right] \tag{II.42}$$

Para q pequenos encontramos

$$\varepsilon_{RPA}(\vec{q},0) \xrightarrow[\vec{q} \to 0]{} 1 + \frac{k_{FT}^2}{q^2} \tag{II.43}$$

portanto, a blindagem para comprimentos de onda grandes de uma carga estática, em RPA, é idêntica à calculada pela aproximação de Thomas-Fermi.

APÊNDICE III

CORREÇÃO DE LATTER[39]

Quando discutimos as propriedades do potencial de exchange, observamos que um determinado elétron está submetido ao potencial de N-1 elétrons (N = número total de elétrons). Isso equivale a dizermos que o potencial total, que comparece nas equações de Hartree-Fock para um átomo ou íon, deve tender a zero para distâncias muito grandes do núcleo (densidades eletrônicas baixas), da seguinte maneira:

$$V_{TOTAL}(r_{grande}) = -\frac{2(Z - N+1)}{r} \qquad \text{(III-1)}$$

onde Z é o número atômico. Entretanto, quando utilizamos aproximações para o termo de exchange-correlação, é comum acontecer que o potencial tenda a zero mais rapidamente que (III-1). Isso ocorre porque o termo de exchange vai a zero, com r , mais rapidamente que o potencial de Coulomb, criando uma situação irreal, ou seja, a presença do termo de auto-energia no potencial coulombiano.

Para corrigir isto, Latter propôs substituir por (III-1) o valor do potencial, quando este for, em módulo, menor que o dado por (III-1). Essa correção, portanto, é realizada empiricamente.

Apesar da correção de Latter levar em conta um fato bastante importante, ela é objeto de críticas bastante severas[55]; e é óbvio que uma boa aproximação para o potencial de exchange-correlação poderia prescindir desta correção.

REFERÊNCIAS

1. A.J. FREEMAN e R.B. FRANKEL, "Hyperfine Interactions" (Academic Press, New York; London, 1967).
2. H. KOPFERMANN, "Nuclear Moments" (Academic Press, Inc., New York, 1958).
3. R. WATSON e A.J. FREEMAN, Phys. Rev. 120, 1125 (1960); 123, 2027 (1961).
4. A. ABRAGAM e M.H.L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951); A206, 164 (1951); A206, 173 (1951).
5. J.C. SLATER, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 1, McGraw-Hill (1963).
6. K. HUANG, "Statistical Mechanics" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966).
7. T. KOOPMANS, Physica 1, 104 (1933).
8. A.S. DAVIDOV, "Quantum Mechanics" (Pergamon Press, Oxford, 1968).
9. F. HERMAN e S. SKILLMAN, "Atomic Structure Calculations" (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1963).
10. P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930).
11. J.C. SLATER, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
12. J.E. ROBINSON, F. BASSANI, R.S. KNOX e J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. Letters 9, 215 (1962).
13. R. GASPAR, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3, 263 (1954).
14. W. KOHN e L.J. SHAM, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
15. P. HOHENBERG e W. KOHN, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
16. N. DAVID MERMIN, Phys. Rev. 137, A1441 (1965).
17. U. GUPTA e A.K. RAJAGOPAL, Phys. Rev.A21, 2064 (1980).
18. O. GUNNARSSON e B.I. LUNDQVIST, Phys. Rev.B13, 4274 (1976).

19. E.P. WIGNER, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).

20. M. GELL-MANN e K.A. BRUECKNER, Phys. Rev. 106, 364 (1957).

21. B.Y. TONG e L.J. SHAM, Phys. Rev. 144, 144 (1966).

22. ARMANDO CORBANI FERRAZ, Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1975).

23. D.A. LIBERMAN, Phys. Rev. 171, 1 (1968).

24. J.C. SLATER, "The Self Consistent Field for Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill (1974).

25. K. SCHWARZ, Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).

26. F. HERMAN, JOHN P. Van DYKE e I.B. ORTENBURGER, Phys. Rev. Letters 22, 807 (1969).

27. L.G. FERREIRA, J. Phys. Chem. Solids 30, 1113 (1969); 30, 2797(E) (1969).

28. A.L. FETTER e J.D. WALECKA, "Quantum Theory of Many-Particle Systems" (McGraw-Hill Book Company, New York, 1971).

29. Notas redigidas pelo Prof. Luiz G. Ferreira.

30. L.J. SHAM e W. KOHN, Phys. Rev. 145, 561 (1966).

31. L.G. FERREIRA e J.R. LEITE, Ciência e Cultura, Vol. 21, nº 2, p. 131 (1969).

32. J.R. LEITE e L.G. FERREIRA, Phys. Rev. A 3, 1224 (1971).

33. J.R. LEITE, L.G. FERREIRA e J.R. PEREIRA NETO, Phys. Letters 40A, 315 (1972).

34. A. ANTONELLI e J.R. LEITE, Lett. Nuovo Cimento 25, 485 (1979).

35. J.R. LEITE, J.R. PEREIRA e L.G. FERREIRA, J. Phys. C 5, L188 (1972).

36. M.L. De SIQUEIRA e J.R. LEITE, Il Nuovo Cimento 14B, 284 (1973).

37. J.R. LEITE e W. RUDGE, Bull. Am. Phys. Soc. nº 3, 322 (1973).

38. J.R. LEITE, J.C. RODRIGUES, A.C. FERRAZ e A.C. PAVÃO, Phys. Rev. B 16, 978 (1977).

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

40. W.A. GODDARD, III, Phys. Rev. 176, 106 (1968).

41. S.D. MAHANTI, T. LEE e T.P. DAS, Phys. Rev. A 10, 1091 (1974).

42. H. LUNDBERG, A.M. MARTENSSON e S. SVANBERG, J. Phys. B 10, 1971 (1977).

43. E. ARIMONDO, M. INGUSCIO e P. VIOLINO, Rev. Mod. Phys. 49, 31 (1977).

44. P.S. BAGUS, B. LIU e H.F. SCHAEFER III, Phys. Rev. A 2, 555 (1970).

45. J.S.M. HARVEY, L. EVANS e H. LEW, Can. J. Phys. 50, 1719 (1972).

46. J.M. PENDLEBURY e K.F. SMITH, Proc. Phys. Soc. 84, 849 (1964).

47. W. HOGESVORST, H.A. HELMS, G.J. ZAAL, J. BOUMA e J. BLOK, Z. Physik A 294, 1 (1980).

48. D. IKENBERRY, T.P. DAS e J.B. MANN, Phys. Rev. A 4, 2188 (1971).

49. P.R. LOCHER e S. GESCHWIND, Phys. Rev. Lett. 11, 333 (1963).

50. A.J. FREEMAN, J.V. MALLOW e P.S. BAGUS, J. Appl. Phys. 41, 1321 (1970).

51. D.R. HARTREE, "The Calculation of Atomic Structures" (John Wiley & Sons, New York, 1957).

52. J.M. ZIMAN, "Principles of the Theory of Solids" (Cambridge at the University Press, 1972).

53. D. PINES, "Elementary Excitations in Solids" (W.A. Benjamin, Inc., New York; Amsterdam, 1964).

54. J. LINDHARD, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-fys. Medd. 28, No8(1954).

55. M.S. GOPINATHAN, Phys. Rev. A 15, 2135 (1977).