

O gás de elétrons interagente

①

Iniciamos nossa discussão sobre efeitos de interações no gás de elétrons definindo o "parâmetro" que "mede" a importância relativa das interações no sistema: a quantidade adimensional r_s , definida através do "volume ocupado por um único elétron" em um gás de densidade n :

$$\frac{4}{3}\pi(r_s a_B)^3 = V_{\text{eel}} \Rightarrow n = \frac{1}{V_{\text{eel}}} \quad \text{onde } a_B \text{ é o raio de Bohr.}$$

Dessa forma r_s indica o raio da esfera ocupada por um único elétron em unidades do raio de Bohr $a_B = 0,529 \text{ \AA} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ Convmém lembrar a unidade atômica de energia:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)2a_0} = 1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}$$

Escrevamos as seguintes relações em termos de r_s para o gás de elétrons não interagente:

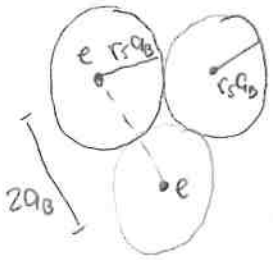
$$K_F^3 = 3\pi^2 n \Rightarrow r_s = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{1}{a_B K_F}$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m} \Rightarrow \epsilon_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \cdot \frac{1}{r_s^2} = \frac{3,68}{r_s^2} \text{ Ry} \left(= \frac{50,1}{r_s^2} \text{ eV} \right)$$

$$\frac{E^{(0)}}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F = \frac{2,21}{r_s^2} \text{ Ry} \left(= \frac{30,05}{r_s^2} \text{ eV} \right)$$

← Energia por partícula do gás de elétrons não interagente (cinética)

Vimos então que a energia cinética por partícula varia com r_s^{-2} . É razoável assumir que a energia potencial por partícula em um gás de partículas onde a distância típica entre as elétrons é de $2(r_s a_B)$ seja algo da forma:



$$E_{pot} \sim \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)(r_s a_B)} = \frac{1 Ry}{r_s}$$

de modo que $\frac{E_{pot}}{E_{cin}} \sim \frac{r_s^2}{r_s} \sim r_s$. Ou seja, à medida que

r_s aumenta (o gás fica menos denso) o "peso relativo" da interação elétron-elétron fica maior. Isso pode soar estranho já que em gases mais densos, você poderia pensar que "as partículas estão mais juntas de modo que a repulsão entre elas é mais forte". No entanto, lembre-se que são partículas quânticas de modo que a energia cinética também aumenta com a densidade. E aumenta mais rapidamente (com $\frac{1}{r_s^2}$ para $r_s \rightarrow 0$ ou com $r_s^{\frac{2}{3}}$ para $r_s \rightarrow \infty$) do que a energia potencial. Então lembre:

limite de alta densidade \rightarrow fracamente interagente
 limite de baixa densidade \rightarrow fortemente interagente.

Assim, podemos usar r_s como nosso "parâmetro perturbativo" para a interação em um modelo de gás de elétrons como modelo de Jellium. De fato, pode-se mostrar (Lista!) que a contribuição da interação elétron-elétron do tipo

$$(I) \quad \hat{V}_{el-el}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}_1) \psi_{\beta}^{\dagger}(\vec{r}_2) \psi_{\beta}(\vec{r}_2) \psi_{\alpha}(\vec{r}_1)$$

será dada por:

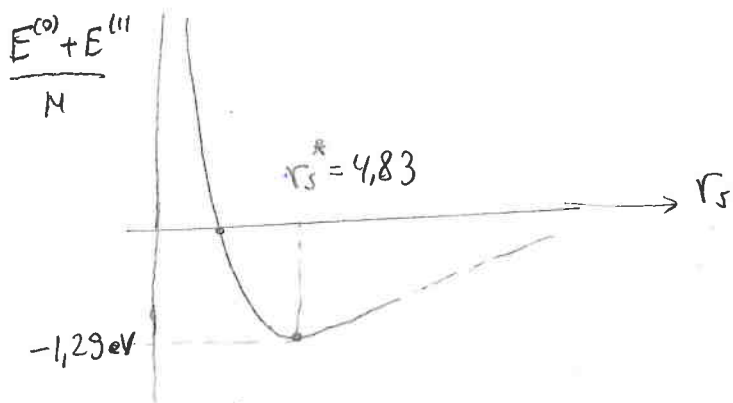
$$\frac{E^{(1)}}{N} = -\frac{0,916}{r_s} R_y \quad \text{ou} \quad \frac{E^{(0)} + E^{(1)}}{N} = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s}$$

(note o sinal "-")

Isso tem um efeito interessante: em 1ª ordem, existe um r_s "ótimo"

que minimiza a energia por partícula:

$$\frac{d(E^{(0)} + E^{(1)})}{dr_s} = 0 \Rightarrow r_s^* = 4,83$$



$$\left. \frac{E^{(0)} + E^{(1)}}{N} \right|_{r=r^*} = -0,095 R_y$$

ou $\frac{E^{(0)} + E^{(1)}}{N} = -1,29 \text{ eV}$

o que é bem razoável para alguns metais ($\frac{E_{exp}}{N} = -1,13 \text{ eV}$) ← sódio

OK, e se formos a uma ordem a mais em teoria de perturbações?

O resultado é desastroso para o potencial (I) (Coulomb puro). Temos

$$E^{(2)} \propto \int_0^{\infty} dq \frac{1}{q} = \ln(q) \Big|_{q=0} \rightarrow \infty \quad (\text{divergência logarítmica})$$

(vide Lista!)

É possível entender a origem dessa divergência de forma mais ou menos intuitiva (ou "hand waving") analisando a estrutura dos diagramas de Feynman. Para isso, começamos escrevendo o potencial (I) no espaço de momentos (sistema homogêneo):

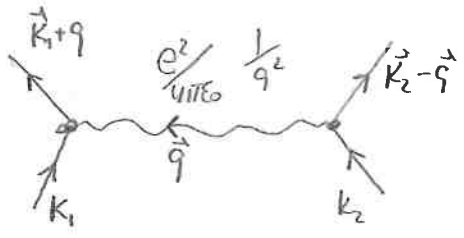
$$\Psi_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) C_{\vec{k}\sigma} = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{Vol}} \cdot C_{\vec{k}\sigma} \Rightarrow$$

$$\hat{V}_{ee-ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \sum_{\substack{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \\ \vec{k}_3 \vec{k}_4}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 Vol} \left(\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3)\cdot\vec{r}_1} e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4)\cdot\vec{r}_2}}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right) C_{\vec{k}_3 \sigma_1}^+ C_{\vec{k}_4 \sigma_2}^+ C_{\vec{k}_2 \sigma_2} C_{\vec{k}_1 \sigma_1}$$

Fazendo a troca de variáveis $\begin{cases} \vec{r}_2 - \vec{r}_1 = \vec{r} \\ \vec{k}_2 - \vec{k}_4 = \vec{q} \end{cases}$, multiplicando por $e^{+i\vec{q}\cdot\vec{r}_1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_1}$

e fazendo $\int d\vec{r}_1 e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3 + \vec{q})\cdot\vec{r}_1} \cdot \int d\vec{r} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{r} = (Vol \cdot \delta_{\vec{k}_1 + \vec{q}, \vec{k}_3}) \cdot \frac{4\pi}{q^2}$ termo

$$\hat{V}_{ee-ee} = \frac{1}{2 Vol} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} V(q) \cdot C_{\vec{k}_1 + \vec{q}, \sigma_1}^+ C_{\vec{k}_2 - \vec{q}, \sigma_2}^+ C_{\vec{k}_2 \sigma_2} C_{\vec{k}_1 \sigma_1} ; \quad \boxed{V(q) = \frac{4\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 q^2}}$$



ou $V(q)$

(Daqui em diante, usaremos $V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$ lembrando que há um fator $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ no "e²")

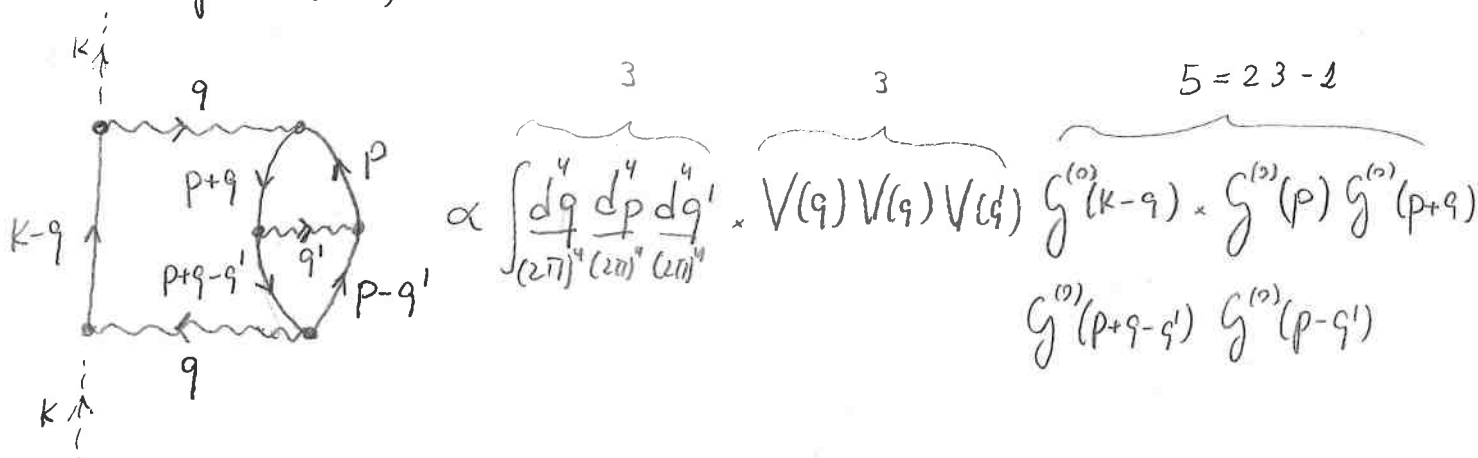
É comum utilizar um potencial do tipo Yukawa: $V_{\alpha}(r) = \frac{e^2 e^{-\alpha r}}{r} \Rightarrow \boxed{V_{\alpha}(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \alpha^2}}$ (curto alcance) \nearrow

e depois tomar o limite $\alpha \rightarrow 0$.

Em um diagrama genérico para a auto-energia própria com n linhas de interações a contribuição terá a seguinte estrutura

$$\sum^{(\text{Diag } n)} \langle \vec{k}, \omega \rangle \propto \underbrace{\int \frac{d^4 k_1 \dots d^4 k_n}{(2\pi)^4} \dots \frac{d^4 k_n}{(2\pi)^4}}_{n \text{ quadrimomentos internos}} \times \underbrace{V(k_1 \dots) V(k_2 \dots) \dots V(q)}_{n \text{ linhas de interações}} \underbrace{G^{(0)} \dots G^{(0)}}_{2n+1 \text{ linhas de propagadores}}$$

Por exemplo: ($n=3$)



Contemos as "ordens de r_s " desse diagrama. Em "unidades de K_F ", temos:

cada $\int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega}{(2\pi)} \rightarrow (K_F)^3 \cdot E_F \rightarrow K_F^5$

cada $V(q) \sim \frac{1}{q^2} \rightarrow \frac{1}{K_F^2}$; cada $G^{(0)}(p) \sim \frac{1}{\omega - E_k} \sim \frac{1}{K_F^2}$

Logo $\sum^{(\text{Diag } n=3)} \langle \vec{k}, \omega \rangle \rightarrow (K_F)^{5 \cdot 3 - 2 \cdot 3} \cdot (K_F)^{-5} = K_F^{-1}$ ou $\underline{r_s^{-1}}$ ($r_s \propto K_F^{-1}$)

Em geral $\sum^{(\text{Diag } n)} \langle \vec{k}, \omega \rangle \rightarrow (K_F)^{5n} (K_F^{-2})^n (K_F^{-2})^{2n-1} = K_F^{-(n-2)}$ ou $\underline{r_s^{n-2}}$

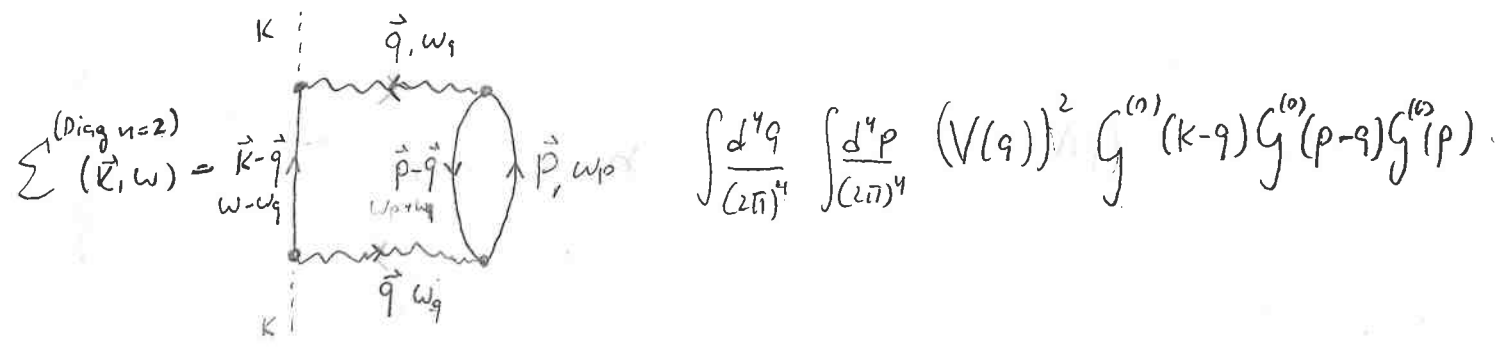
ou seja, para $r_s \rightarrow 0$.

$$\frac{\sum^{(n+n')}}{\sum^{(n)}} \sim r_s^{n'} \ll 1$$

para n' grande

e a série é perturbativa.

Mas de onde vem a divergência logarítmica?? Ela vem de diagramas com duas ou mais linhas de interação com mesmo momento, como no exemplo anterior ou nesse diagrama:



$$\int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} (V(q))^2 G^{(n)}(K-q) G^{(n)}(p-q) G^{(n)}(p)$$

Vejam os a integral em q : o fator $(V(q))^2 \sim \frac{1}{|q|^4}$ é bastante divergente

pois $G^{(n)}(\vec{K}-\vec{q}, \omega-\omega_q) \propto \frac{\Theta(|\vec{K}-\vec{q}| - K_F)}{(\omega-\omega_q) - \epsilon_{|\vec{K}-\vec{q}|} + i\eta}$ sendo que $\int \frac{d\omega_q}{(2\pi)} G^{(n)}(\vec{K}-\vec{q}, \omega-\omega_q) \rightarrow \Theta(K_F - |\vec{K}-\vec{q}|)$

A integral em p : $\int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega_p}{(2\pi)} \frac{\Theta(|\vec{p}| - K_F)}{\omega_p - p^2 + i\eta} \frac{\Theta(|\vec{p}+\vec{q}| - K_F)}{(\omega_p + \omega_q - (p-q)^2 + i\eta)} \propto \frac{1}{q}$ para $q \rightarrow 0$

Logo, a contribuição será algo como

$$\sum^{(n=2)} G(\vec{K}, \omega) \sim \int \frac{q^2 dq}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^4} \cdot \frac{1}{q} \Theta(K_F - |\vec{K}-\vec{q}|) \sim \frac{1}{K^3}$$

a uma divergência na energia $E^{(n=2)} \propto \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \sum^{(n=2)} G(\vec{k}, \omega) \Rightarrow \int \frac{K^2 dK}{(2\pi)^3} \frac{1}{K^3} \sim \log(K)$ $K \rightarrow 0$

Isso não ocorre para linhas de interações com momentos diferentes pois $V(\vec{q}) V(\vec{q}-\vec{p})$ que para p finito, diverge apenas como

$$V(\vec{q}) V(\vec{q}-\vec{p}) \sim \frac{1}{q^2} \frac{1}{(q-p)^2} \stackrel{q \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{q^2} \frac{1}{qp} \sim \frac{1}{q^3}$$

e não gera divergência na energia.

Podemos criar uma tabela (n, δ) de diagramas de $\Sigma_1^*(\vec{k}, \omega)$ onde n é a ordem do diagrama e δ é o número de linhas de interações com mesmo momento \vec{q} , um "índice de divergência";

$\Sigma_1^*(\vec{k}, \omega)$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
$\delta=1$			
$\delta=2$	-		
$\delta=3$	-		

Os diagramas "mais divergentes" são aqueles em que $n = \delta$. Definimos a auto-energia RPA $\Sigma_1^{RPA}(\vec{k}, \omega)$ como a soma desses diagramas:

$$\Sigma_1^{RPA}(\vec{k}, \omega) = \text{Diagram } (n=1, \delta=1) + \text{Diagram } (n=2, \delta=2) + \text{Diagram } (n=3, \delta=3) + \dots$$

em todos os ordens. A ideia é calcular essa soma com uma interação renormalizada $V^{RPA}(\vec{q})$ que não varie com $\frac{1}{q^2}$. Essa aproximação é denominada "Random Phase Approximation" (RPA) (razão histórica para "random")

Para calcular esses diagramas, é conveniente usar a expressão para o loop: $\int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} G^{(0)}(p+q) G^{(0)}(p) \equiv -\chi_0(\vec{q}, \omega_q)$

Temer: $-\chi_0(\vec{q}, \omega_q) \equiv \Pi^0(\vec{q}, \omega_q) = -2i \int \frac{d^4 \vec{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega_p}{(2\pi)} G^{(0)}(\vec{p}+\vec{q}, \omega_p+\omega_q) G^{(0)}(\vec{p}, \omega_p)$
outras variáveis comuns ↑ spin

ou $\Pi^0(\vec{q}, \omega_q) = -2 \left[\int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi)^3} \frac{d\omega_p}{(2\pi)} \left(\frac{\theta(k_F - |\vec{p}+\vec{q}|)}{\omega_p + \omega_q - \epsilon_{|\vec{p}+\vec{q}|} + i\eta} + \frac{\theta(|\vec{p}+\vec{q}| - k_F)}{\omega_p + \omega_q - \epsilon_{|\vec{p}+\vec{q}|} - i\eta} \right) \left(\frac{\theta(k_F - |\vec{p}|)}{\omega_p - \epsilon_{|\vec{p}|} + i\eta} + \frac{\theta(|\vec{p}| - k_F)}{\omega_p - \epsilon_{|\vec{p}|} - i\eta} \right) \right]$

que pode ser calculado. A aproximação RPA vem da seguinte fatorização:

$\sum^{RPA}(\vec{k}, \omega) = k-q \left[\text{diagramas} \right] \equiv V^{RPA}(\vec{q}, \omega_q) = \text{diagrama RPA}$

ou $\sum^{RPA}(\vec{k}, \omega) = k-q \left[\text{diagrama RPA} \right]$

que, em princípio, tem uma estrutura similar a $\left[\text{diagrama} \right]$, que não diverge.

Para calcular $V^{RPA}(\vec{q}, \omega_q)$, notamos que $V^{RPA}(\vec{q}, \omega_q) = V(q) + V(q) \cdot (-\chi_0(\vec{q}, \omega_q)) \cdot \left[\text{diagramas} \right]$

ou $V^{RPA}(\vec{q}, \omega_q) = V(q) - V(q) \chi_0(q) \cdot V^{RPA}(q) \Rightarrow V^{RPA}(q) = \frac{V(q)}{1 - V(q) \chi_0(q)}$

Em outras palavras, será uma interação de Coulomb renormalizada por um fator

$$V(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

$$\frac{1}{1 - V(\vec{q}) \chi_0(\vec{q}, \omega_q)}$$

$$V^{RPA}(\vec{q}, \omega_q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 - 4\pi e^2 \chi_0(\vec{q}, \omega_q)}$$

Note que o fator $(-4\pi e^2 \chi_0(\vec{q}, \omega_q))$ introduz um "alcance efetivo" na interação (similar ao potencial de Yukawa).

A aproximação de RPA consiste em substituir $V(q)$ por $V^{RPA}(q)$ na série perturbativa, de modo a eliminar as divergências logarítmicas.

Cálculo de $\chi_0(\vec{q}, \omega_q)$ para $\omega_q = 0$ e $|\vec{q}| \ll k_F$.

Fazendo a integral em ω_p na expressão para $\Pi^0(\vec{q}, \omega_q)$, temos (Lista)

$$\Pi^0(\vec{q}, \omega_q) = -2 \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\Theta(k_F - |\vec{p}|) \Theta(|\vec{p} + \vec{q}| - k_F)}{\omega_q + \epsilon_{|\vec{p}|} - \epsilon_{|\vec{p} + \vec{q}|} + i\eta} - \frac{\Theta(|\vec{p}| - k_F) \Theta(k_F - |\vec{p} + \vec{q}|)}{\omega_q + \epsilon_{|\vec{p}|} - \epsilon_{|\vec{p} + \vec{q}|} - i\eta} \right]$$

No limite $\omega_q = 0$ e $|\vec{q}| \ll k_F$, podemos aproximar $\epsilon_{|\vec{p}|} - \epsilon_{|\vec{p} + \vec{q}|} \approx \frac{\vec{p} \cdot \vec{q}}{m}$

e ainda $\begin{cases} \Theta(|\vec{p}| - k_F) \Theta(k_F - |\vec{p} + \vec{q}|) \sim \delta(|\vec{p}| - k_F) (-q) \cos \theta & (\frac{\pi}{2} < \theta < \pi) \\ \Theta(k_F - |\vec{p}|) \Theta(|\vec{p} + \vec{q}| - k_F) \sim \delta(|\vec{p}| - k_F) q \cos \theta & (0 < \theta < \frac{\pi}{2}) \end{cases}$



Logo: $\Pi^0(\vec{q}, 0) \cong -2 \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi)^3} \frac{\delta(p - k_F) q \cos \theta}{-p \cdot q \cos \theta / m} = \frac{+2m}{8\pi^3} k_F \int_{-1}^1 dx \cdot 2\pi = \frac{+m k_F}{\pi^2} //$

ou seja $\chi_0(\vec{q}, \omega_q = 0) \approx -\frac{m k_F}{\pi^2} \Rightarrow V^{RPA}(\vec{q}, 0) \cong \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{TF}^2}$

onde $q_{TF}^{-2} = \left(\frac{4e^2 m k_F}{\pi}\right)^{-1} \approx (0,66 r_s k_F^2)^{-1}$ é o chamado comprimento de Thomas-Fermi, (ou Debye) que indica o alcance efetivo da interação