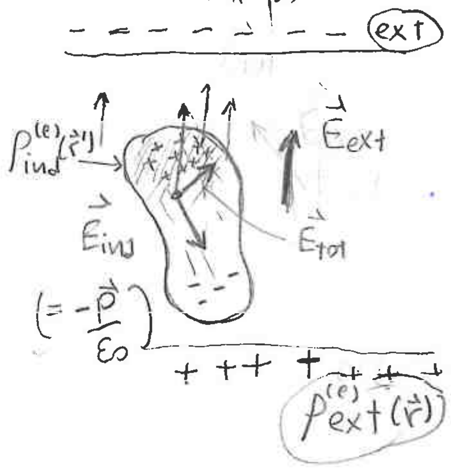
Função dielétrica e blindagem

Uma quantidade importante em um sistema eletrônico é a sua resposta à ação de um campo elétrico externo $\vec{E}_{ext}$. Essa "resposta" pode ser expressa em termos de funções de correlação através da Teoria de Resposta Linear e, assim, ser calculada em termos de diagramas de Feynman.

Fórmula de Kubo para a função dielétrica

A aplicação de um campo elétrico modifica a distribuição de cargas em um sistema eletrônico, levando a polarização interna e a um campo elétrico "induzido" $\vec{E}_{ind}$ (efeito de dipolos induzidos por $\vec{E}_{ext}$). Assim, o campo elétrico total será



$$\boxed{\begin{array}{ccccc} \vec{E}_{TOT} & = & \vec{E}_{ext} & + & \vec{E}_{ind} \\ (\vec{E}) & & \left(\frac{\vec{D}}{\varepsilon_0}\right) & & \left(-\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}\right) \end{array}}$$

$$\left(\text{ou } \vec{E} = \frac{\vec{D}}{\varepsilon_0} - \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} \right)$$

$$\left(\Rightarrow \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \right)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \phi_{TOT} = \phi_{ext} + \phi_{ind} \\ \rho^{(e)}_{TOT}(\vec{r}) = \rho^{(e)}_{ext}(\vec{r}) + \underbrace{\rho^{(e)}_{ind}(\vec{r})}_{\text{sistema}} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \nabla^2 \phi_{TOT} = -\rho^{(e)}_{TOT}/\varepsilon_0 \\ \nabla^2 \phi_{ext} = -\rho^{(e)}_{ext}/\varepsilon_0 \\ \nabla^2 \phi_{ind} = -\rho_{ind}/\varepsilon_0 \end{cases}$$

Em muitos casos ϕ_{TOT} e ϕ_{ext} podem ser relacionados por uma relação linear na forma:

$$\boxed{\phi_{TOT}(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{r}' \int dt' \; \varepsilon^{-1}(\vec{r}t, \vec{r}'t') \, \phi_{ext}(\vec{r}', t')}$$

onde $\varepsilon(rt, \vec{r}'t')$ é a função dielétrica do material

caso isotrópico

$\phi_{ext}(\vec{r}) = \varepsilon \, \phi_{TOT}(\vec{r})$

$\varepsilon \rightarrow$ permitividade elétrica

Essa relação linear vale se o potencial externo $\phi_{ext}(\vec{r},t)$ não for muito forte. Nesse caso, o hamiltoniano de "perturbação" será $H_1(t) = \int d^3\vec{r}\, \underbrace{\hat{\rho}^{(e)}}_{\boxed{\text{sistema}}}(\vec{r})\, \phi_{ext}(\vec{r},t)$ onde consideramos apenas o efeito de $\phi_{ext}(\vec{r},t)$ no sistema, que será descrito por $H = H_0 + H_1$, sendo $\hat{\rho}^{(e)}$ a densidade de carga (escrita em 2º quantização) do sistema (não inclui $\rho^{(e)}_{ext}$). Nesse caso, a densidade de carga induzida será a resposta do sistema à atuação de H_1:

$$\rho^{(e)}_{ind}(\vec{r},t) = \langle \hat{\rho}^{(e)} \rangle - \langle \hat{\rho}^{(e)} \rangle_0 = \begin{pmatrix} \text{Fórmula} \\ \text{de} \\ \text{Kubo} \end{pmatrix} = \int_{t_0}^{\infty} C^{R\,\vec{r}}_{\hat{\rho}^{(e)},H_1}(t,t')\,dt'$$

onde $C^{R}_{\hat{\rho}^{(e)},H_1}(t,t')$ é a correlação: (operadores escritos na Rep. de Interação)

$$C^{R}_{\hat{\rho}^{(e)},H_1}(\vec{r},t,t') = -i\,\Theta(t-t')\,\langle [\hat{\rho}^{(e)}_I(\vec{r},t),\, \hat{H}^1_I(t')]_- \rangle_0 .$$

Como $H_1(t)$ depende essencialmente de $\rho^{(e)}$ (não consideraremos a quantização de $\phi_{ext}(\vec{r},t)$, tratando-o como um campo "clássico"), podemos escrever:

$$\boxed{\begin{aligned} &\rho^{(e)}_{ind}(\vec{r},t) = \int d\vec{r}' \int_{t_0}^{\infty} dt'\, \chi^R_e(\vec{r}t,\vec{r}'t')\,\phi_{ext}(\vec{r}',t') \quad \text{onde} \\ &\chi^R_e(\vec{r}t,\vec{r}'t') = -i\,\Theta(t-t')\,\langle [\hat{\rho}^{(e)}(\vec{r},t),\, \hat{\rho}^{(e)}(\vec{r}',t')]_- \rangle_0 \end{aligned}}$$

↳ χ^R_e função de correlação (retardada) de densidade-densidade ou "função de polarizabilidade"

Uma vez calculada $\rho_{ind}^{(e)}(\vec{r},t) = \langle\hat{\rho}^{(e)}\rangle - \langle\hat{\rho}^{(e)}\rangle_0$, escrevemos

$\phi_{ind}(\vec{r},t)$ como: $\boxed{\phi_{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}''\, U(r-r'')\, \rho_{ind}^{(e)}(\vec{r}'')}$, de modo que

$$\phi_{TOT}(\vec{r},t) = \phi_{ext}(\vec{r},t) + \int d\vec{r}'' \int d\vec{r}' \int_{t_0}^{\infty} dt'\, \chi_e^R(\vec{r}''t, \vec{r}'t')\, \phi_{ext}(\vec{r}',t')$$

$$\equiv \int d\vec{r}'dt'\, \varepsilon^{-1}(\vec{r},t\ \vec{r}'t')\, \phi_{ext}(\vec{r}'t')$$

com

$$\boxed{\varepsilon^{-1}(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \delta(\vec{r}-\vec{r}')\,\delta(t-t') + \int d\vec{r}''\, V(\vec{r}-\vec{r}'')\, \chi_e^R(\vec{r}''t, \vec{r}'t')}$$

Para o caso de sistemas com invariância de translação:

$$\varepsilon^{-1}(\vec{q},\omega) = \int d(t-t')\, e^{i\omega^+(t-t')} \int d(\vec{r}-\vec{r}')\, e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}\, \varepsilon^{-1}(\vec{r}-\vec{r}', t-t')$$

$$\left(\varepsilon^{-1}(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \int \frac{d\omega}{(2\pi)} \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3}\, e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}') - i\omega(t-t')}\, \varepsilon^{-1}(\vec{q},\omega) \right)$$

De modo que

$$\boxed{\varepsilon^{-1}(\vec{q},\omega) = 1 + V(\vec{q})\, \chi_e^R(\vec{q},\omega)} \quad \text{onde} \quad \boxed{V(\vec{q}) = \int d^3(\vec{r}-\vec{r}')\, e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}\, U(\vec{r}-\vec{r}')}$$

é a interação Coulombiana "pura"

Para calcular $\chi_e^R(\vec{q},\omega)$ lembramos que $\boxed{\left(\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{Vol}} \sum_{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, c_{k\sigma}\right)}$ e

$$\rho_\sigma^{(e)}(\vec{r}) = \psi_\sigma^+(\vec{r})\, \psi_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{Vol} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}}\, c_{\vec{k}\sigma}\, c_{\vec{k}'\sigma} = \frac{1}{Vol} \sum_{\vec{k}\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\, c_{\vec{k}\sigma}\, c_{(\vec{k}+\vec{q})\sigma}$$

$$\Rightarrow \rho_\sigma^{(e)}(\vec{r}) = \frac{1}{Vol} \sum_{\vec{q}} \left[\rho_\sigma^{(e)}(\vec{q})\right] e^{+i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad \text{onde} \quad \boxed{\rho_\sigma^{(e)}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} c_{k\sigma}^+\, c_{(\vec{k}+\vec{q})\sigma}}$$

Convém relacionar $\chi^R(\vec{q},\omega)$ com a expansão diagramática.

Primeiro, calculamos $\chi^R(\vec{q},t-t')$ $(t>t')$ para um sistema uniforme:

$$\chi^R(\vec{q},t-t') = \int d^3\vec{r}\ \chi^R(\vec{r}-\vec{r}',t-t')\ e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$= -i\Theta(t-t')\int d^3\vec{r}\ \langle[\hat{\rho}^{(e)}(\vec{r},t),\hat{\rho}^{(e)}(\vec{r}',t')]_-\rangle\ e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$= -i\Theta(t-t')\int d^3\vec{r}\ \frac{1}{V_{ol}^2}\sum_{\vec{q}_1\vec{q}_2}\langle[\hat{\rho}^{(e)}(\vec{q}_1,t),\hat{\rho}^{(e)}(\vec{q}_2,t')]_-\rangle_0\ \times$$

$$\left(\frac{1}{V_{ol}}\int d^3\vec{r}\ e^{i(\vec{q}_1-\vec{q})\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{q}_1\vec{q}}\right) \rightarrow \qquad \times\ \exp\left[i\left(\underline{\underline{\vec{q}_1\cdot\vec{r}}}+\vec{q}_2\cdot\vec{r}'-\underline{\underline{\vec{q}\cdot\vec{r}}}+\vec{q}\cdot\vec{r}'\right)\right]$$

$$= -i\Theta(t-t')\frac{1}{V_{ol}}\sum_{\vec{q}_2}\langle[\hat{\rho}^{(e)}(\vec{q},t),\hat{\rho}^{(e)}(\vec{q}_2,t')]_-\rangle_0\ e^{i(\vec{q}_2+\vec{q})\cdot\vec{r}'}$$

não pode depender de $\vec{r}'$ logo $\vec{q}_2=-\vec{q}$ (sist. homogêneo)

$$\boxed{\chi^R(\vec{q},t-t') = -i\Theta(t-t')\frac{1}{V_{ol}}\langle[\hat{\rho}^{(e)}(\vec{q},t),\hat{\rho}^{(e)}(-\vec{q},t')]_-\rangle_0}$$

Para obter $\chi^R(\vec{q},\omega)$, fazemos $\chi^R(\vec{q},\omega) = \int d(t-t')\ e^{i\omega(t-t')}\ \chi^R(\vec{q},t-t')$

Antes, escrevemos $\chi^R(\vec{q},t-t')$ na forma: $\left(\rho(\vec{q},t) = \sum_{\vec{k}\sigma} C^\dagger_{\vec{k}\sigma}(t)\,C_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}(t)\right)$

$$\chi^R(\vec{q},t-t') = -i\Theta(t-t')\frac{1}{V_{ol}}\sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\\ \sigma\sigma'}}\langle[C^\dagger_{\vec{k}\sigma}C_{\vec{k}+\vec{q}\sigma}(t),\,C^\dagger_{\vec{k}'\sigma'}C_{\vec{k}'-\vec{q}\sigma'}(t')]_-\rangle_0$$

A questão é: como calcular $\chi^R(\vec{q},\omega)$? Podemos usar diagramas p/ calcular:

$$\boxed{\begin{aligned}\chi(\vec{q},t-t') &= -i\frac{1}{V_{ol}}\left\langle T\left(\hat{\rho}^{(e)}(\vec{q},t)\,\hat{\rho}^{(e)}(-\vec{q},t')\right)\right\rangle \\ &= -i\frac{1}{V_{ol}}\sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\\ \sigma\sigma'}}\left\langle T\left(C^\dagger_{\vec{k}\sigma}C_{\vec{k}+\vec{q}\sigma}(t)\,C^\dagger_{\vec{k}'\sigma'}C_{\vec{k}'-\vec{q}\sigma'}(t')\right)\right\rangle_0\end{aligned}}$$

que é a versão "temporalmente ordenada" de $\chi^R(\vec{q},t-t')$.

Mas como relacionar a função temporalmente ordenada à função retardada? Esse é um ponto sutil e bastante importante. Em geral, observáveis são descritos em termos de funções de correlação retardadas (p. ex., Resposta Linear) enquanto que a análise diagramática a $T=0$ é, como vimos, adaptada a funções correlações temporalmente ordenadas.(*)

A diferença (ou semelhança) entre $\chi^R(\vec{q},\omega)$ e $\chi(\vec{q},\omega)$ pode ser melhor apreciada na Rep. de Lehmann. Temos: $(H|m\rangle = E_m|m\rangle)$

$$\chi^R(\vec{q},t-t') = \frac{-i}{Vol}\Theta(t-t')\sum_m \langle 0|e^{iHt}\hat{\rho}^{(e)}(q)e^{-iHt}|m\rangle\langle m|e^{iHt'}\rho^{(e)}(-q)e^{-iHt'}|0\rangle - \langle 0|e^{iHt'}\hat{\rho}^{(e)}(-q)e^{-iHt'}|m\rangle\langle m|e^{iHt}\rho^{(e)}(q)e^{-iHt}|0\rangle$$

$$= \frac{-i}{Vol}\Theta(t-t')\sum_m \langle 0|\hat{\rho}^{(e)}(q)|m\rangle\langle m|\hat{\rho}^{(e)}(-q)|0\rangle e^{-iE_m(t-t')} - \langle 0|\hat{\rho}(-q)|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(+q)|0\rangle e^{+iE_m(t-t')}$$

$$\boxed{\chi^R(\vec{q},\omega) = \int_0^\infty d(t-t')\, e^{i\omega(t-t')}\underline{e^{-\eta(t-t')}}\,\chi^R(\vec{q},t-t')} \qquad (t-t')>0 \Rightarrow \omega\to\omega+i\eta$$

p/ convergência

$$\boxed{\chi^R(q,\omega) = \frac{-1}{Vol}\sum_m \frac{\langle 0|\rho^{(e)}(q)|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(-q)|0\rangle}{\omega+i\eta-E_m} - \frac{\langle 0|\rho^{(e)}(-q)|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(q)|0\rangle}{\omega+i\eta+E_m}} \quad (\mathrm{II})$$

Enquanto que, uma análise idêntica para $\chi(\vec{q},t-t')$ nos leva a:

$$\chi(q,t-t') = -\frac{i}{Vol}\Big(\Theta(t-t')\sum_m \langle 0|\rho^{(e)}(q)|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(-q)|0\rangle e^{-iE_m(t-t')} \quad \leftarrow \frac{t-t'>0}{\omega\to\omega+i\eta}$$

$$+\Theta(t'-t)\sum_m \langle 0|\rho^{(e)}(-q)|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(q)|0\rangle e^{+iE_m(t-t')}\Big) \leftarrow \frac{t-t'<0}{\omega\to\omega-i\eta}$$

$$\boxed{\chi(\vec{q},\omega) = \frac{-1}{Vol}\sum_m \frac{\langle 0|\rho^{(e)}(\vec{q})|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(-q)|0\rangle}{\omega+i\eta-E_m} - \frac{\langle 0|\rho^{(e)}(-q)|m\rangle\langle m|\rho^{(e)}(q)|0\rangle}{\omega-i\eta+E_m}} \quad (\mathrm{III})$$

Note a diferença no sinal de $i\eta$ no segundo termo das Eqs. (II) e (III). O sinal de "$-$" do caso temporalmente ordenado aparece pois estamos fazendo a integral para $(t-t')<0$ (devido a $\Theta(t'-t)$):

$$\int_{-\infty}^{0} d(t-t')\, e^{i\omega(t-t')}\, e^{+iE_m(t-t')} = -\int_{\infty}^{0} du\, e^{-i\omega u}\, e^{-iE_m u}$$

$\boxed{\begin{array}{l} \omega \to \omega - i\eta \\ \text{p/ convergência} \\ \lim\limits_{u\to\infty} e^{-i(\omega - i\eta)u} \to 0 \end{array}}$

$$= +\int_{0}^{\infty} du\, e^{-i(\omega^- + E_m)u} = -\left.\frac{e^{-i(\omega^- + E_m)u}}{i(\omega^- + E_m)}\right|_0^{\infty} = -\frac{1}{\omega - i\eta + E_m}$$

Esse termo, no entanto, tem polos apenas em valores <u>negativos</u> de ω (é da forma $(\omega - (-E_m \mp i\eta))^{-1}$ com $E_m > 0$ por hipótese), ou seja, excitações tipo "buraco". Se nos restringirmos apenas a $\omega > 0$ então:

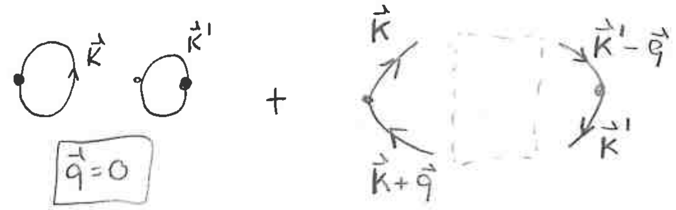
$\boxed{\text{Vide Fetter Eq. 7.65a}}$

$$\chi^R(\vec{q}, \omega > 0) = \chi(\vec{q}, \omega) \qquad (\omega \text{ real e positivo})$$

(*) O melhor jeito para utilizar diagramas para obter funções de correlação retardadas é utilizando <u>funções de Matsubara</u>. Como veremos, nesse caso a continuação analítica é bem mais fácil: $i\omega_n \to \omega + i\eta$.

$\boxed{\begin{array}{l}\text{Resumo: calculando os diagramas para } \chi(\vec{q},\omega) \text{, podemos obter} \\ \chi^R(\vec{q},\omega) \text{ e } \varepsilon^{-1}(\vec{q},\omega) = 1 + V(\vec{q})\,\chi^R(\vec{q},\omega) \text{ p/ } \omega>0. \text{ Quais são esses diagramas?}\end{array}}$

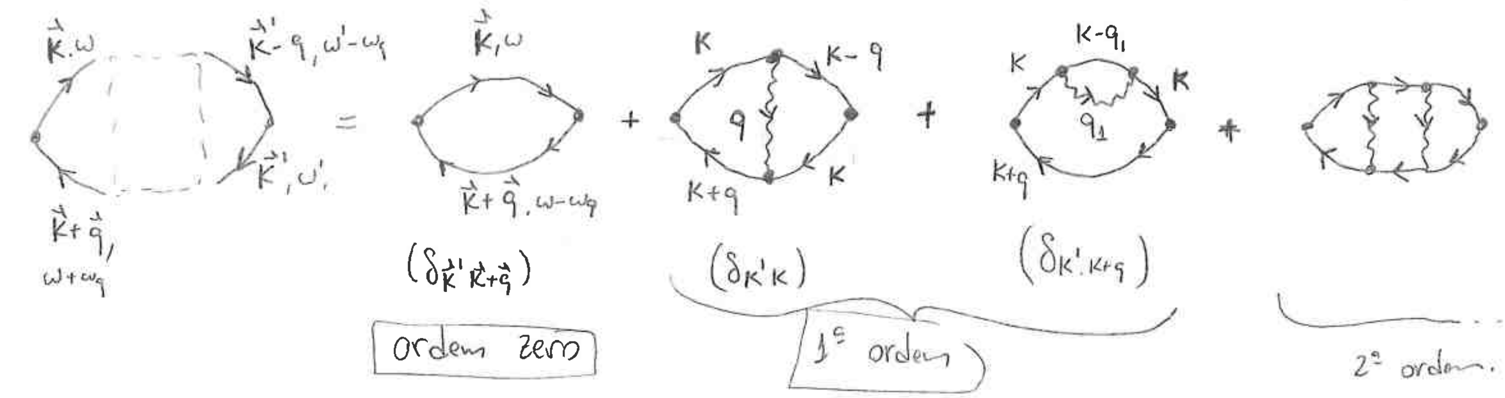
$\chi(\vec{q}, t-t') \propto \langle T(c^\dagger_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}+\vec{q}\sigma}(t)\, c^\dagger_{\vec{k}'\sigma'} c_{\vec{k}'-\vec{q}\sigma'}(t'))\rangle$ envolve dois vértices:

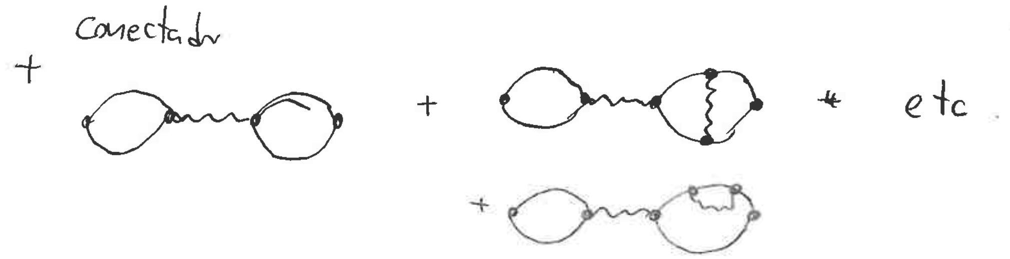


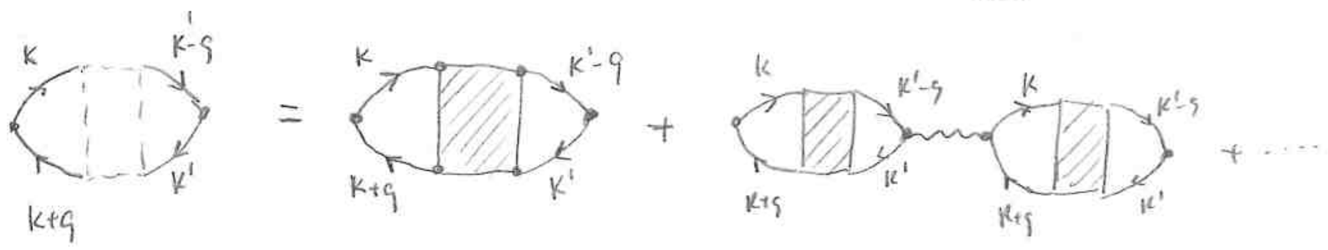
$$= \underset{t}{\langle \hat{\rho}(q=0)\rangle_0}\, \underset{t'}{\langle \hat{\rho}(q=0)\rangle_0} + \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}' \\ \sigma\sigma'}} T\langle c^\dagger_{k} c_{k+q}(t)\, c^\dagger_{k'} c_{k'-q}(t$$

O primeiro termo é simplesmente o produto das densidades do estado fundamental (em tempos diferentes) com momento nulo ($\vec{q}=0$) e corresponde à contribuição uniforme (sem dependência em $\vec{r}$) para a resposta dielétrica do gás de elétrons. No modelo de Jellium, essa contribuição será anulada pelo "background" positivo (de forma similar à compensação do "termo de Hartree") e não contribui.

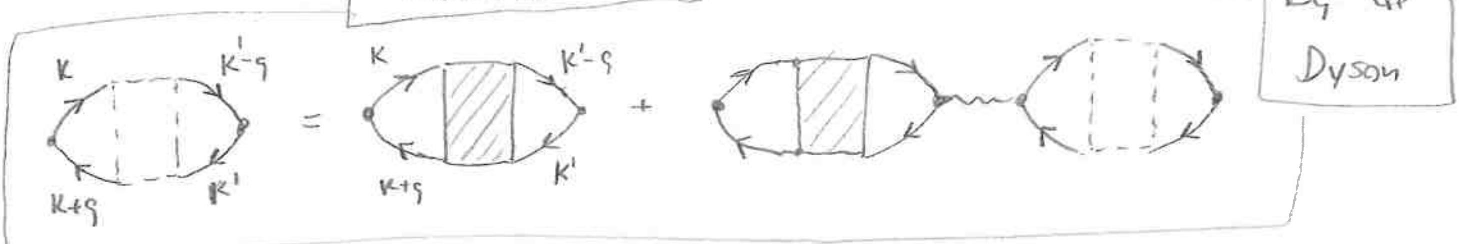
A contribuição para $\chi(\vec{q},\omega_q)$ virá então de diagramas conectados do tipo:







= soma de diagramas irredutíveis



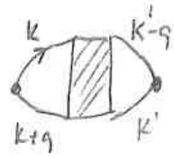
O diagrama  será $-\chi(\vec{q},\omega)$ (1 loop fermiônico)

e podemos chamar  de "$(-\chi^{irred}(\vec{q},\omega))$ de modo que escrevemos:

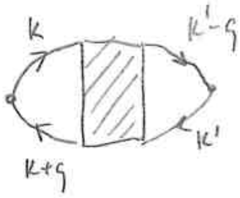
$$-\chi(q) = -\chi^{irred}(q) + \chi^{irred}(q)\,V(q)\,\chi(q) \Rightarrow \boxed{-\chi(q) = \frac{-\chi^{irred}(q)}{1 - V(q)\chi^{irred}(q)}}$$

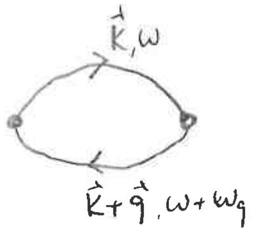
De modo que a função dielétrica será:

$$\varepsilon^{-1}(\vec{q},\omega) = 1 + V(\vec{q})\,\chi(q) = 1 + \frac{V(q)\chi^{irred}(q)}{1 - V(q)\chi^{irred}(q)} = \frac{1}{1 - V(q)\chi^{irred}(q)}$$

ou $\boxed{\varepsilon(\vec{q},\omega_q) = 1 - V(\vec{q})\,\chi^{irred}(\vec{q},\omega_q)}$ que envolve apenas 

Aproximação RPA para $\varepsilon(\vec{q},\omega_q)$: A aproximação RPA corresponde a

$-\chi^{irred} =$ 

$\approx$ 

$\equiv -\chi_0(\vec{q},\omega)$ (já calculado anteriormente) de modo que.

$$\boxed{-\chi^{RPA}(\vec{q},\omega) = \frac{-\chi_0(\vec{q},\omega)}{1 - V(\vec{q})\,\chi_0(\vec{q},\omega)}}$$

$\left(\text{similar a } V^{RPA}(q) = \dfrac{V(q)}{1 - V(q)\chi_0(q)}\right)$

assim, nessa aproximação:

$$\boxed{\varepsilon^{RPA}(\vec{q},\omega_q) = 1 - V(\vec{q})\,\chi_0(\vec{q},\omega_q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2}\chi_0(\vec{q},\omega_q)}$$

Lembrando que, para $\omega_q \simeq 0$, $\chi_0(\vec{q},0) \approx -\frac{m k_F}{\pi^2}$ $(|\vec{q}| \ll k_F)$

$\hookrightarrow$ Thomas - Fermi