

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

# O Formalismo de Funções de Green em Problemas de Espalhamento

TEORIA QUÂNTICA DE MUITOS CORPOS EM MATÉRIA CONDENSADA

Lucas Medeiros Cornetta

São Paulo  
2016

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução e contextualização do problema de espalhamento</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Mecânica quântica independente do tempo</b>	<b>4</b>
2.1	O problema de uma partícula . . . . .	4
2.2	O problema de muitos corpos . . . . .	5
<b>3</b>	<b>O método das funções de Green</b>	<b>6</b>
3.1	O princípio variacional de Schwinger . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Comentários sobre a formulação dependente do tempo</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>10</b>

# 1 Introdução e contextualização do problema de espalhamento

O problema de espalhamento reside em diversos problemas, desde processos colisionais entre partículas elementares ou sistemas nucleares no contexto da física de altas energias até espalhamento de baixas energias em cenários biológicos, constituindo assim uma importante classe de fenômenos de grande interesse científico. No contexto de física da matéria condensada, estamos geralmente interessados em processos em que uma partícula incidente (projétil) interage com um sistema físico de muitos corpos (alvo).

A interação entre partículas de energias positivas e sistemas físicos constitui uma classe importante de problemas colisionais. Um experimento de colisão é constituído tipicamente de um feixe colimado de partículas incidentes cuja energia cinética está distribuída estreitamente em torno de um valor  $E$  (a distribuição é suficientemente localizada para que possamos considerar o feixe como sendo monoenergético) e de um sistema espalhador, que no geral é constituído da amostra de um certo material. O observador mede o número médio de partículas espalhadas por unidade de tempo, ou seja, a seção de choque do processo. Para que isso ocorra, devemos ter um feixe que seja intenso o suficiente para que o observador tenha acesso a um número estatisticamente razoável de eventos, porém fraco o suficiente para que as interações entre as partículas do feixe possam ser desprezadas[1]. Técnicas de espalhamento, comparadas a dados experimentais, são muito úteis para a caracterização interna de estruturas, energias e outras diversas propriedades físicas de um determinado sistema.

Os problemas de espalhamento podem ser mediados pela incidência de partículas *bosônicas* (como o fóton, no espalhamento de luz) ou *fermiônicas* (como prótons, em colisões *próton-próton* de altas energias, ou como elétrons, em processos moleculares induzidos por captura eletrônica). Descreveremos aqui o tratamento quântico do problema de espalhamento, num regime de baixas energias, de partículas fermiônicas livres por sistemas de muitos corpos. Para isso, começaremos brevemente por algumas noções e definições preliminares.

Um evento de espalhamento é caracterizado por um processo do tipo:

$$A + B \rightarrow A' + B' \quad (1)$$

Onde  $A$  e  $A'$  representam os estados inicial e final do projétil, respectivamente,  $B$  e  $B'$  representam os estados inicial e final do alvo. No processo colisional, diz-se *canal* todo estado assintótico possível do alvo. A energia total do sistema deve se conservar. Em unidades atômicas:

$$E = E_l + \frac{k_l^2}{2} = E_{l'} + \frac{k_{l'}^2}{2} \quad (2)$$

em que  $E$  e  $k$  são a energia do alvo e o momento linear da partícula incidente enquanto  $l$  e  $l'$  representam os estados inicial e final, respectivamente.

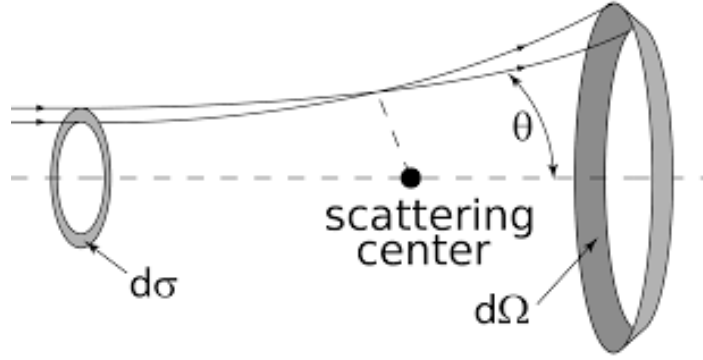


Figura 1: Esquema do espalhamento de uma partícula por um centro espalhador

## 2 Mecânica quântica independente do tempo

### 2.1 O problema de uma partícula

Antes de descrever o processo envolvendo um alvo de muitos corpos, façamos uma breve discussão sobre algumas características do problema de espalhamento de uma partícula incidente sobre um centro espalhador. Nesse caso temos um problema de um único corpo e, assim, naturalmente temos um único canal *aberto* - o canal elástico. Ou seja, a energia cinética da partícula incidente antes e depois do processo é a mesma.

Quanticamente, a ideia é a que podemos descrever estados *estacionários* do espalhamento de uma partícula submetida a um potencial  $\hat{V}$ , tal que  $\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Para evitarmos certas dificuldades[1, 2], suporemos que a função  $V(\mathbf{r})$  é tal que

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} |V(\mathbf{r})| = 0. \quad (3)$$

O hamiltoniano de uma partícula é portanto dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4)$$

onde  $\hat{T}$  é o operador de energia cinética da partícula.

Queremos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left[ E - \hat{H} \right] |\psi\rangle = 0 \quad (5)$$

para uma dada energia  $E > 0$ . A primeira grande diferença na abordagem quântica do problema de espalhamento, quando comparada a problemas usuais de mecânica quântica para estados ligados, é a de que não buscamos possíveis energias do sistema, mas colocamos a energia como *input* do problema e obtemos a seção de choque associada à essa energia. A segunda diferença é a de que os estados não estão associados a funções de onda de quadrado integrável ( $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle \notin l^2(\mathbf{R}^3)$ ). Adotando o eixo  $z$  ao longo da direção de incidência do feixe, a condição de contorno que o estado deve satisfazer quando  $|\mathbf{r}| \equiv r \rightarrow \infty$

é[1, 3, 4]

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \rightarrow e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (6)$$

A função  $f(\theta, \varphi)$  é conhecida como amplitude de espalhamento, e se relaciona com a seção de choque diferencial através da relação

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (7)$$

Conseqüentemente, para uma dada energia (podemos nos referir à energia  $E$  através do parâmetro  $k$  (2)), a seção de choque integral é dada por

$$\sigma(k) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (8)$$

Uma outra maneira de se obter a seção de choque integral a partir da amplitude de espalhamento é através do *teorema óptico*. Nesse caso;

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(\theta = 0). \quad (9)$$

## 2.2 O problema de muitos corpos

Uma vez apresentadas algumas características gerais do problema colisional de uma única partícula, estamos em condição de discutir o espalhamento por um sistema de muitos corpos.

O processo de espalhamento entre uma partícula e um sistema de  $N$  corpos é regido por um hamiltoniano de  $N + 1$  corpos dado por

$$\hat{H}_{N+1} = \hat{H}_N + \hat{T}_{N+1} + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (10)$$

em que  $\hat{H}_0 = \hat{H}_N + \hat{T}_{N+1}$  é a soma do hamiltoniano do alvo com a energia cinética da partícula incidente e  $\hat{V}$  descreve a interação projétil-alvo. Nesse caso, também estamos considerando que a função  $V$  associada à interação  $\hat{V}$  no espaço de posições satisfaça uma condição semelhante à (3) no limite em que a distância entre o projétil e o alvo é suficientemente grande.

Analogamente ao que foi realizado no caso de um corpo, para uma dada energia da partícula incidente, podemos obter teoricamente a seção de choque através de um estado de espalhamento *estacionário* através da equação de Schrödinger de  $N + 1$  corpos

$$\left[ E - \hat{H}_{N+1} \right] |\Psi\rangle = 0, \quad (11)$$

lembrando que  $|\Psi\rangle$  é um estado de  $N + 1$  corpos do tipo

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}), \quad (12)$$

em que podemos escrever  $|\Psi\rangle = |\Phi\rangle \otimes |\psi\rangle$ , onde  $|\Phi\rangle$  e  $|\psi\rangle$  são estados do alvo ( $N$  corpos) e da partícula incidente (1 corpo), respectivamente. Na nossa representação (12), descrevemos os  $N$  corpos do alvo através das primeiras  $3N$  coordenadas  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , enquanto que a partícula incidente está associada às últimas coordenadas  $\mathbf{r}_{N+1}$ .

Na aproximação de núcleos fixos, o problema de  $N+1$  corpos se reduz ao espalhamento da partícula incidente pelos  $N$  elétrons do alvo. Em muitas situações de interesse físico e químico, estamos interessados em espalhamento eletrônico, isto é, casos em que a partícula incidente é um elétron. Nesse caso o problema se reduziria a um problema de  $N+1$  elétrons com o alvo à núcleos fixos e, assim, o estado (12) que buscamos como sendo solução da equação (11) deve respeitar a indistinguibilidade dos  $N+1$  corpos envolvidos.

Uma vez que agora temos um sistema quântico no lugar do centro espalhador, lidamos inevitavelmente com diferentes canais possíveis. Como uma generalização da forma assintótica (6), o estado agora deve satisfazer a condição de contorno do problema ( $r_{N+1} \rightarrow \infty$ )

$$|\Psi_{\mathbf{k}_l}\rangle = |S_{\mathbf{k}_l}\rangle + \sum_{l'} f_{ll'}(\mathbf{k}_{l'}, \mathbf{k}_l) |\Phi_{l'}\rangle \otimes \left| \frac{e^{ik_{l'}r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right\rangle, \quad (13)$$

em que

$$|S_{\mathbf{k}_l}\rangle = |\Phi_l\rangle \otimes |e^{i\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r}_{N+1}}\rangle, \quad H_0 |S_{\mathbf{k}_l}\rangle = (E_l + k_l^2/2) |S_{\mathbf{k}_l}\rangle \quad (14)$$

descreve um estado composto pelo alvo em um determinado estado estacionário (*do alvo*) juntamente com uma partícula incidente *livre*, devidamente simetrizado[5, 6].

A soma em (13) se estende sobre todos os canais possíveis do problema, indicados pelo índice  $l'$ . A amplitude de espalhamento associada a cada um desses canais é dada por  $f_{ll'}(\mathbf{k}_{l'}, \mathbf{k}_l)$  e cada uma das correspondentes seções de choque diferenciais são dadas pela relação (7).

A proposta agora é resolver a equação diferencial (12) e identificar as amplitudes de espalhamento  $f_{ll'}$  via comportamento assintótico (13).

### 3 O método das funções de Green

O método das funções de Green<sup>1</sup> é amplamente usado no contexto das equações diferenciais parciais não-homogêneas. Na mecânica quântica, promove-se a função de Green a um *operador* de Green,  $G$ , que se relaciona com a função de Green usual através de uma representação do mesmo no espaço de coordenadas.

O operador de Green associado à equação de Schrödinger independente do tempo é dado por

$$G = \left( E - \hat{H}_{N+1} \right)^{-1} \Rightarrow G^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - \hat{H}_{N+1} \pm i\epsilon} \quad (15)$$

$$G_0 = \left( E - \hat{H}_0 \right)^{-1} \Rightarrow G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} \quad (16)$$

---

<sup>1</sup>George Green (1793-1841)

Usando o método do operador de Green, podemos escrever a equação de Schrödinger com a condição de contorno (13) através de uma relação integral[1, 7]:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (17)$$

que é conhecida como equação de Lippman-Schwinger. Das definições (15) e (16), podemos facilmente construir a seguinte relação

$$G = G_0 + G_0\hat{V}G \quad (18)$$

conhecida como equação de Dyson extremamente útil no contexto geral de espalhamento, em particular em tratamentos perturbativos e diagramáticos.

Substituindo a equação de Dyson nela mesma, obtemos a expansão de Born

$$G = G_0 + G_0\hat{V}G_0 + G_0\hat{V}G_0\hat{V}G_0 + G_0\hat{V}G_0\hat{V}G_0\hat{V}G_0 + \dots \quad (19)$$

Analisando o comportamento assintótico do operador de Green  $G_0$  podemos, em primeira ordem em  $\hat{V}$  na expansão (19), escrever a amplitude de espalhamento de três maneiras diferentes:

$$f = -\frac{1}{2\pi}\langle S_{\mathbf{k}_f}|\hat{V}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (20)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|\hat{V}|S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (21)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (22)$$

onde  $A^{(\pm)} = \hat{V} - \hat{V}G_0^{(\pm)}\hat{V}$ . Podemos ainda escrever  $f$  de uma forma ainda mais conveniente fazendo (20)+(21)-(22):

$$f = -\frac{1}{2\pi}[\langle S_{\mathbf{k}_f}|\hat{V}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|\hat{V}|S_{\mathbf{k}_i}\rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle]. \quad (23)$$

### 3.1 O princípio variacional de Schwinger

Para prosseguir com o raciocínio, faremos o uso do *princípio variacional de Schwinger*, que afirma que a amplitude de espalhamento deve ser variacionalmente estável frente à mudanças da função  $\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ :

$$\delta f = 0. \quad (24)$$

Para conseguirmos aplicar o princípio variacional, escrevemos primeiramente a função de onda de espalhamento como uma expansão num conjunto conhecido de funções base  $\{\chi_\mu\}$  de  $N + 1$  partículas:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(+)}(\mathbf{k}_i)|\chi_{\mu}\rangle \quad (25)$$

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(-)*}(\mathbf{k}_f) \langle \chi_{\mu} | \quad (26)$$

em que os coeficientes das expansões funcionam como parâmetros variacionais. Assim, a equação (24) nos leva às condições

$$A^{(-)\dagger} = A^{(+)} \quad (27)$$

e

$$f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | \hat{V} | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | \hat{V} | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (28)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle.$$

Apesar dessa expressão para  $f$  ser exata, ela não é viável computacionalmente, pois sua soma estende-se sobre (a princípio) infinitos canais. A ideia prática para contornar esse problema e realizarmos cálculos de seções de choque de um dado problema é projetar a equação de Lippmann-Schwinger no subespaço dos canais de interesse. Ou seja, criamos um subespaço de canais *abertos* e resolvemos o problema colisional nesse subespaço. Introduzindo o operador de projeção:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l|, \quad (29)$$

cuja soma em  $l$  se estende por todos os possíveis estados assintóticos do alvo após a colisão, obtemos uma expressão idêntica à (28) para a amplitude de espalhamento [8, 9]

$$f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | \hat{V} | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | \hat{V} | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (30)$$

mas agora com

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (P\hat{V} + \hat{V}P) - \hat{V}G_P^{(+)}\hat{V} + \frac{1}{N+1} \left[ \hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (31)$$

onde  $\hat{H} \equiv E - \hat{H}_0$  e

$$G_P^{(+)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_l \mathbf{k}|}{(k_l^2 - k^2)/2 + i\epsilon}. \quad (32)$$

A projeção do operador  $A^{(+)}$  no subespaço dos canais abertos toma a forma (31) devido à imposição de que a operação não viole a condição (27). Além disso, a soma na expressão (32) analogamente à soma do projetor  $P$ , se estende por todos os canais assintóticos possíveis do alvo, enquanto que para cada um desses estados  $l$  a integral em  $\mathbf{k}$  é realizada sobre uma casca esférica cujo raio satisfaça a conservação da energia (2).



Uma vez obtida a amplitude de espalhamento, podemos obter a seção de choque total através do teorema óptico (9). A seção de choque obtida no princípio variacional de Schwinger pode ser usada em diversos contextos de física de muitos corpos, como em física molecular, no espalhamento de elétrons ou pósitrons por sistemas moleculares, tanto em fase gasosa quanto em fase líquida. Em particular, um dos objetivos no estudo de processos colisionais é estudar possíveis ressonâncias e estados meta-estáveis.

## 4 Comentários sobre a formulação dependente do tempo

A mecânica quântica dependente do tempo pode fornecer uma abordagem útil para o estudo de certas propriedades, como a condutividade elétrica, ou no estudo de sistemas à temperatura finita. A evolução temporal da função de onda de  $N + 1$  corpos é dada pela equação de Schrödinger

$$[i\partial_t - H_{N+1}] \Psi = 0 \Rightarrow [i\partial_t - H_0 - \hat{V}] \Psi = 0 \quad (33)$$

que por sua vez pode ser resolvida via função de Green[10]:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \Psi(\mathbf{r}', t') \quad (34)$$

onde

$$[i\partial_t - H_{N+1}] G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \Rightarrow G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i\theta(t - t') \langle \mathbf{r} | e^{-iH(t-t')} | \mathbf{r}' \rangle. \quad (35)$$

Vemos que dessa vez a representação do operador de Green no espaço de posições é uma função dos instantes  $t$  e  $t'$ , além das coordenadas usuais.

$$G^{-1} = i\partial_t - H_0 - \hat{V} \quad (36)$$

Podemos também definir uma função de Green associada à equação de Schrödinger sem interação entre projétil e alvo.

$$G_0^{-1} = i\partial_t - H_0 \quad (37)$$

de onde obtemos a mesma equação de Dyson (18) obtida anteriormente. A equação de Dyson novamente nos permite realizar uma expansão similar à (19) e nos fornece uma maneira de resolver o problema ordem a ordem.

O espalhamento de *uma* partícula por um sistema de muitos corpos à temperatura *finita* pode ser descrito por um propagador (função de Green) de partícula única num sistema de muitos corpos. Em linguagem de segunda quantização

$$G(\mathbf{r}\sigma t, \mathbf{r}'\sigma't') = -i\theta(t - t') \langle \{ \Psi_\sigma(\mathbf{r}t), \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}'t') \} \rangle \quad (38)$$

em que  $\Psi_\sigma(\mathbf{r}t)$  e  $\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}'t')$  são operadores de campos[10] e a média térmica é regida por um hamiltoniano de  $N + 1$  corpos. Isso é feito usualmente via matriz de densidade  $\rho$ , de forma que qualquer média de um operador genérico  $A$  é dada por:

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}[\rho A]}{\text{Tr}[\rho]} = \frac{\text{Tr}[e^{-\beta H} A]}{\text{Tr}[e^{-\beta H}]} \quad (39)$$

em que  $\beta = 1/k_B T$ . Experimentalmente, busca-se medir seções de choque do processo de espalhamento.

## 5 Considerações finais

O presente trabalho se propôs a apresentar uma introdução ao formalismo das funções e dos operadores de Green no estudo de processos colisionais envolvendo um sistema de muitos corpos. Assim, o texto possui um caráter expositivo, no qual não buscou-se discutir problemas técnicos sobre implementações computacionais do método, sequer abordar ou discutir algum caso em particular.

No mais, os métodos apresentados nas seções (2.2) e (3.1) tangenciam um método conhecido como Método Multi-Canal de Schwinger (do inglês SMC - *Schwinger Multi-Channel*) que atualmente é largamente utilizado para prever seções de choque no espalhamento entre elétrons e sistemas moleculares ou sólidos.

## Referências

- [1] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North Holland, 1975.
- [2] L.D. Landau and E.M. Lifshits. *Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory*. Butterworth Heinemann. Butterworth-Heinemann, 1977.
- [3] A. F. R. de Toledo Piza. *Mecânica Quântica*. Edusp. 2002.
- [4] J.J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 2011.
- [5] José David Manguiera Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [6] A.L. Fetter and J.D. Walecka. *Quantum Theory of Many-particle Systems*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2003.
- [7] A. Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2013.
- [8] Kazuo Takatsuka and Vincent McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24(5):2473–2480, 1981.
- [9] Kazuo Takatsuka and Vincent McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30(4):1734–1740, 1984.
- [10] H. Bruus and K. Flensberg. *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2004.