Part VII

Teoria de Campo Médio

12 Método Variacional

Vamos estabelecer a teoria de campo médio em bases mais sólidas. Ou melhor, desenvolver uma metodologia para encontrarmos um campo médio que possa auxiliar na solução do problema. O método variacional que vamos discutir aqui é o apresentado no CL. A idéia é aproximar a matrix densidade em equilíbriopelo produto de matrizes densidades locais de um sítio ou de partícula.

12.1 Aproximação do campo médio

Inicialmente, precisamos demonstrar duas desigualdades. Consideremos ϕ uma variável aleatória, discreta ou contínua, e $P(\phi) \geq 0$ sua probabilidade de distribuição. O valor esperado de uma função $f(\phi)$ se escreve

$$\langle f(\phi) \rangle \equiv \mathrm{Tr}[P(\phi) f(\phi)] \tag{1}$$

onde Tr[...] representa a soma ou a integral sobre todos os valores possíveis de ϕ. Para um λ qualquer, podemos estabelecer a desigualdade

$$\left\langle e^{-\lambda\phi} \right\rangle \geq e^{-\lambda\langle\phi\rangle} \tag{2}$$

Para demonstrá-la, basta observarmos que, para qualquer número real, temos

$$e^{\phi} \geq 1 + \phi$$

Logo,

$$e^{-\lambda\phi} = e^{-\lambda\langle\phi\rangle} e^{-\lambda(\phi-\langle\phi\rangle)} \geq e^{-\lambda\langle\phi\rangle}[1-\lambda(\phi-\langle\phi\rangle)] \tag{3}$$

Tomando a média em ϕ,

$$\left\langle e^{-\lambda\phi}\right\rangle \geq \langle[1-\lambda(\phi-\langle\phi\rangle)]\rangle\, e^{-\lambda\langle\phi\rangle} = e^{-\lambda\langle\phi\rangle} \tag{4}$$

Vamos considerar agora o caso quântico. Seja $\hat{A}$ um operador quântico e $|n>$ um estado normalizado no espaço de Hilbert no qual $\hat{A}$ opera. Temos então,

$$\left\langle n \left| e^{-\lambda\hat{A}} \right| n \right\rangle \geq e^{-\lambda\left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle} \tag{5}$$

Para demonstrar essa desigualdade, consideremos um conjunto completo de estados $\{|p>\}$ nos quais $\hat{A}$ é diagonal. Temos então,

$$\begin{aligned}
\left\langle n \left| e^{-\lambda\hat{A}} \right| n \right\rangle &= e^{-\lambda\left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle} \sum_p \langle n|p\rangle\, e^{-\lambda\left(\left\langle p\left|\hat{A}\right|p\right\rangle - \left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle\right)} \langle p|n\rangle \\
&\geq e^{-\lambda\left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle} \sum_p \langle n|p\rangle \left[1-\lambda\left(\left\langle p\left|\hat{A}\right|p\right\rangle - \left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle\right)\right] \langle p|n\rangle \\
&= e^{-\lambda\left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle} \left[1+\left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle - \sum_p \langle n|p\rangle \left\langle p\left|\hat{A}\right|p\right\rangle \langle p|n\rangle\right] \qquad (6) \\
&= e^{-\lambda\left\langle n\left|\hat{A}\right|n\right\rangle} \qquad (7)
\end{aligned}$$

onde o último passo é obtido sabendo-se que $\{|p>\}$ é um conjunto completo de estados.

Consideremos agora um hamiltoniano clássico $\mathcal{H}$ função de um campo clássico ϕ, discreto ou contínuo. Consideremos $\rho(\phi)$ uma distribuição clássica qualquer de probabilidades para ϕ, onde

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}\rho &= 1 \\
\rho(\phi) &\geq 0
\end{aligned} \tag{8}$$

A função canônica de partição é

$$\begin{aligned} Z &= \mathrm{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}(\phi)} \equiv \mathrm{Tr}\left[\rho e^{-\beta\mathcal{H}(\phi)-\ln\rho}\right] \\ &= \left\langle e^{-\beta\mathcal{H}-\ln\rho}\right\rangle_\rho = e^{-\beta F} \end{aligned} \tag{9}$$

onde $\langle ... \rangle_\rho$ representa a media em relação a matriz densidade ρ, F é a energia livre associada ao hamiltoniano $\mathcal{H}$ e a entropia é

$$S = -k_B \langle \rho \ln \rho \rangle_\rho \tag{10}$$

Da desigualdade 2 temos

$$e^{-\beta F} \geq \exp\left(-\beta \langle \mathcal{H} \rangle_\rho\right) - k_B \langle \ln \rho \rangle_\rho \tag{11}$$

ou ainda

$$\begin{aligned} F &\leq F_\rho = \langle \mathcal{H} \rangle_\rho + k_B T \langle \ln \rho \rangle_\rho \\ &= \mathrm{Tr}\left(\rho\mathcal{H}\right) + k_B T \mathrm{Tr}\left(\rho \ln \rho\right) \end{aligned} \tag{12}$$

F_ρ é a energia livre calculada para qualquer densidade ρ. A densidade de equilíbrio é obtida minimizando F_ρ com a restrição $\mathrm{Tr}\rho = 1$. Nesse caso, minimizamos

$$\mathcal{F}_\rho = F_\rho - \zeta\left(\mathrm{Tr}\rho - 1\right) \tag{13}$$

em relação a ρ:

$$\frac{\delta \mathcal{F}_\rho}{\delta \rho} = \mathcal{H} + k_B T \left(\ln \rho + 1\right) - \zeta = 0 \tag{14}$$

onde ζ é o multiplicador de Lagrange. Da equação 14 e da restrição $\mathrm{Tr}\rho = 1$ obtemos

$$\zeta = k_B T(1 - \ln Z) \tag{15}$$

e

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z} \tag{16}$$

Ou seja, o valor mínimo de F_ρ em relação a ρ é a energia livre F do sistema.

Para o caso quântico, utilizamos a equação

$$\begin{aligned} Z &= \mathrm{Tr}e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_n \left\langle n \left| e^{-\beta\mathcal{H}} \right| n \right\rangle \\ &\geq \sum_n e^{-\beta\langle n|\mathcal{H}|n\rangle} = \sum_n \rho_n e^{-\beta\langle n|\mathcal{H}|n\rangle - \ln\rho_n} \end{aligned} \tag{17}$$

onde ρ é a matriz densidade e $|n>$ é um conjunto completo de estados para os quais ρ é diagonal e

$$\rho_n = \langle n|\rho|n\rangle \geq 0 \tag{18}$$

Podemos considerar a última expressão como sendo o valor esperado de $\exp\left(-\beta\langle n|\mathcal{H}|n\rangle - \ln\rho_n\right)$, função de n, em relação a um peso probabilístico ρ_n . Utilizamos então a desigualda 2, e obtemos

$$\begin{aligned} Z &\geq \exp\left[-\beta\sum_n \rho_n\left(\beta m\langle n|\mathcal{H}|n\rangle + \ln\rho_n\right)\right] \\ &\geq \exp\left[-\beta\langle\mathcal{H}\rangle_\rho - \langle\ln\rho\rangle_n\right] \end{aligned} \tag{19}$$

onde $\langle ...\rangle_\rho$ é a média em relação a ρ. Essa equação identifica-se com a equação 11 do caso clássico. O resto do procedimento segue da mesma forma.

O procedimento para obtermos uma aproximação do campo médio consiste nas seguintes etapas:

- Encontramos uma forma funcional para ρ que aproxime a matriz densidade real escrevendo-a por meio de parâmetros livres não especificados.

- A matriz densidade que melhor se aproxima da matriz densidade real é obtida minimizando F_ρ em relação aos parâmetros livres que definem ρ.

- A teoria de campo médio é obtida pela matriz densidade expressa como um produto de matrizes densidade para partículas únicas independentes.

- Nesse caso, se ρ_α é a matriz densidade de uma única partícula dependendo apenas dos graus de liberdade da partícula α, a matriz densidade do campo médio é

$$\rho = \prod_\alpha \rho_\alpha \tag{20}$$

- A energia de campo médio é

$$F_\rho = \langle \mathcal{H} \rangle_\rho + k_B T \sum_\alpha \mathrm{Tr}\left(\rho_\alpha \ln \rho_\alpha\right) \tag{21}$$

Temos duas maneiras de buscarmos a minimização do funcional 21:

1. Escrevemos ρ_α parametrizando-o com o parâmetro de ordem $\langle \phi_\alpha \rangle$ para a transição de fase desejada. Essa parametrização satisfaz a condição

$$\mathrm{Tr}\rho_\alpha = 1$$

onde

$$\mathrm{Tr}\left(\rho_\alpha \phi_\alpha\right) = \langle \phi_\alpha \rangle \tag{22}$$

O parâmetro variacional é simplesmente o parâmetro de ordem $\langle\phi_\alpha\rangle$. Se não há nenhum acoplamento linear do hamiltoniano com campos externos, então F_α é a energia livre de Helmholz $F(\langle\phi\rangle)$. Na presença de um campo externo h, então

$$F_\rho = F(\langle\phi\rangle) - Vh\,\langle\phi\rangle\, e \tag{23}$$

e a função é análoga a $W(T, \mu, \langle n(\vec{r})\rangle)$.

2. O outro caminho a seguir é considerar ρ_α como sendo a função variacional e buscarmos a melhor forma do funcional em termos das variáveis dinâmicas da partícula α minimizando F_α em relação a ρ_α. Esse procedimento é mais geral no entanto a conexão entre F_ρ e $F(\langle\phi\rangle)$ não é sempre direta.

O CL discute o primeiro caso no modelo de Potts e o segundo no modelo $O(n)$ de Heisenberg e para um plasma clássico. Por falta de tempo, vamos discutir apenas o caso do plasma deixando os outros dois exemplos para estudo individual.

12.2 Teoria de Debye-Hückel

Vamos considerar o caso clássico de um plasma em equilíbrio, formado por cargas móveis e de sinais opostos. Essa teoria é bastante utilizada em diversas situações, como a teoria de eletrólitos onde vários íons em solução estão presentes e a blindagem eletrônica em semicondutores dopados. Vamos nos restringir ao caso de duas cargas diferentes, positiva Q_+ e negativa, $Q_- = |Q_+|$. A neutralidade de carga estabelece a condição

$$Q_+N_+ + Q_-N_- = 0 \tag{24}$$

onde N_+ e N_- são respectivamente o número de cargas positivas e negativas. Vamos chamar de $\vec{r}_+^{\alpha}$ a posição das partículas positivas e $\vec{r}_-^{\alpha}$ a posição das partículas negativas. Consideremos a presença de um potencial elétrico externo ϕ^{ext} . O hamiltoniano é então

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\sigma,\sigma'} Q_\sigma Q_{\sigma'} U(\vec{r}_\sigma^\alpha - \vec{r}_{\sigma'}^\alpha) + \sum_{\alpha,\sigma} Q_\sigma \phi^{ext}(\vec{r}_\sigma^\alpha) \tag{25}$$

onde

$$U(\vec{r}) = \frac{e^2}{|\vec{r}|} \tag{26}$$

é o potencial coulombiano de interação entre as cargas.

Queremos determinar as densidades de carga e as funções respostas da densidade de carga na aproximação de campo médio. Para isso, escolhemos uma representação para a matriz densidade total ρ em termos das matrizes densidade de partículas únicas, $\rho_+(\vec{r}_+^\alpha)$, $\rho_-(\vec{r}_-^\alpha)$, para as cargas positivas e negativas:

$$\rho = \prod_\alpha \rho_+(\vec{r}_+^\alpha) \prod_\beta \rho(\vec{r}_-^\beta) \tag{27}$$

A densidade de número de partículas é

$$\langle n_\pm(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}_\pm^\alpha \right\rangle = N_\pm \rho_\pm(\vec{r}) \tag{28}$$

Podemos portanto utilizar tanto $\rho_\pm$ como $n_\pm$ como funções variacionais. A densidade total de carga é

$$\langle \rho_Q \rangle = Q_+ \langle n_+(\vec{r}) \rangle + Q_- \langle n_-(\vec{r}) \rangle \tag{29}$$

e a energia livre variacional é

$$\begin{aligned} F_\rho &= \frac{1}{2} \int \mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{r}' \langle \rho_Q(\vec{r}) \rangle U(\vec{r} - \vec{r}') \langle \rho_Q(\vec{r}') \rangle + \int \mathrm{d}\vec{r} \langle \rho_Q(\vec{r}) \rangle \phi^{ext}(\vec{r}) \\ &+ k_B T \int \mathrm{d}\vec{r} \langle n_+(\vec{r}) \rangle \ln \frac{\langle n_+(\vec{r}) \rangle}{N_+} + k_B T \int \mathrm{d}\vec{r} \langle n_-(\vec{r}) \rangle \ln \frac{\langle n_-(\vec{r}) \rangle}{N_-} \end{aligned} \tag{30}$$

A equação de estado na aproximação de campo médio é obtida minimizando F_ρ em relação a

$n_\pm$ com a condição de vínculo de conservação das cargas de cada tipo:

$$\frac{\delta F_\rho}{\delta \langle n_\pm(\vec{r})\rangle} = k_B T \left(\ln \frac{n_\pm(\vec{r})}{N_\pm} + 1 \right) + Q_\pm \phi(\vec{r}) = \mu_\pm \tag{31}$$

onde $\mu_\pm$ são os multiplicadores de Lagrange, identificados com os potenciais químicos, e

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) &= \int \mathrm{d}\vec{r}' U(\vec{r}-\vec{r}') \langle \rho_Q(\vec{r}')\rangle + \phi^{ext}(\vec{r}) \\ &\equiv \phi^{ind}(\vec{r}) + \phi^{ext}(\vec{r}) \end{aligned} \tag{32}$$

onde o potencial é composto do potencial externo $\phi^{ext}(\vec{r})$ e por um potencial induzido $\phi^{ind}(\vec{r})$ originado da densidade de carga $\langle \rho_Q(\vec{r})\rangle$. Os multiplicadores de Lagrange são escolhidos de forma que

$$\int \mathrm{d}\vec{r} \langle n_\pm(\vec{r})\rangle = N_\pm \tag{33}$$

e então

$$\langle n_\pm(\vec{r})\rangle = \frac{N_\pm}{Z_\pm} e^{-Q_\pm \phi(\vec{r})/k_B T} \tag{34}$$

e

$$Z_\pm = \int \mathrm{d}\vec{r} e^{-Q_\pm \phi(\vec{r})/k_B T} \tag{35}$$

O potencial induzido depende das densidades de carga o que torna o porlbema auto-consistente para as densidades de carga. Para o caso em que $\phi^{ext}(\vec{r}) = 0$, a solução é simples: a densidade de carga média $\langle \rho_Q \rangle$ e o potencial $\phi(\vec{r})$ anulam-se e $Z_\pm = V$ e $\langle n_\pm(\vec{r})\rangle = \langle n_\pm \rangle = N_\pm/V$, onde V é o volume do sistema.

Função resposta da densidade de carga e constante dielétrica

A função resposta da densidde de carga é

$$\chi_{\rho\rho}(\vec{r},\vec{r}') = -\frac{\delta\left\langle\rho_Q(\vec{r})\right\rangle}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} \tag{36}$$

O sinal negativo foi introduzido porque o hamiltoniano externo é positivo e não negativo como utilizado usualmente.

A resposta linear de $\langle n_\pm(\vec{r})\rangle$ em relação a $\phi^{ext}(\vec{r})$ é obtida por meio da expressão 34,

$$\frac{\delta\left\langle n_\pm(\vec{r})\right\rangle}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} = -\frac{Q_\pm}{k_BT}\left\langle n_\pm\right\rangle\frac{\delta\phi(\vec{r})}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} + \frac{\left\langle n_\pm\right\rangle^2}{N_\pm}\int \mathrm{d}\vec{y}\frac{\delta\phi(\vec{y})}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} \tag{37}$$

onde utilizamos $\langle n_\pm(\vec{r})\rangle = \langle n_\pm\rangle$, para um sistema espacialmente uniforme em equilíbrio quando ϕ^{ext} é zero. A função resposta da densidade de carga é

$$\begin{aligned}\chi_{\rho\rho}(\vec{r},\vec{r}') &= Q_+\frac{\delta\left\langle n_+(\vec{r}\right\rangle}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} + Q_-\frac{\delta\left\langle n_-(\vec{r}\right\rangle}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} \\ &= \frac{\kappa^2}{4\pi}\frac{\delta\phi(\vec{r})}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')}\end{aligned} \tag{38}$$

onde utilizamos

$$\frac{Q_+\left\langle n_+\right\rangle^2}{N_+} + \frac{Q_-\left\langle n_-\right\rangle^2}{N_-} = \frac{1}{V^2}(Q_+N_+ + Q_-N_-) = 0 \tag{39}$$

e definimos

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{T}\left(Q_+^2\left\langle n_+\right\rangle Q_-^2\left\langle n_-\right\rangle\right) \tag{40}$$

que é o inverso do *comprimento de blindagem de Debye-Hückel.*

A função resposta da densidade de carga é proporcional a resposta do potencial total ao potencial externo. Calculamos essa resposta por meio da eq. 32:

$$\frac{\delta\phi(\vec{r})}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} = \delta(\vec{r}-\vec{r}') - \int \mathrm{d}\vec{y} U(\vec{r}-\vec{y})\chi_{\rho\rho}(\vec{y},\vec{r}') \tag{41}$$

Essa é uma equação auto-consistente em $\chi_{\rho\rho}(\vec{r},\vec{r}')$, que pode ser resolvida utilizando a eq. 38 e a transformada de Fourier do potencial coulombiano, $U(\vec{q}) = 4\pi/q^2$. O resultado é

$$\begin{aligned} \chi_{\rho\rho}(\vec{q}) &= -\frac{\kappa^2}{q^2}\chi_{\rho\rho}(\vec{q}) + \frac{\kappa^2}{4\pi} \\ \Rightarrow \chi_{\rho\rho}(\vec{q}) &= \frac{\kappa^2}{4\pi}\frac{q^2}{q^2+\kappa^2} \end{aligned} \tag{42}$$

que é a transformada de Fourier da função resposta da densidade de carga. O significado de κ fica clara nessa equação. Devemos observar que, diferentemente de sistemas neutros, $\chi_{\rho\rho}(\vec{q})$ tende a zero na medida que q tende a zero, o que indica que a densidade de carga é incompressível para $\vec{q} = 0$. Essa é uma consequência da interação de Coulomb ser de longo alcance.

A constante dielétrica e a blindagem elétrica

Vamos examinar a resposta dielétrica, ou seja, a resposta do sistema na presença de cargas e de um campo elétrico externo para sistemas isolantes. A resposta é escrita em termos do *tensor dielétrico* ϵ_{ij} que relaciona o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$ ao campo elétrico $\vec{E}$ por meio da relação $D_i = \epsilon_{ij}E_j$. Para condutores com cargas móveis, a constante dielétrica, ou seja, a função resposta para vetor de onda nulo é infinita. A constante dielétrica para vetores de onda finitos e a frequência nula pode ser definido em termos da resposta a um deslocamento elétrico variando espacialmente $\vec{D}(\vec{r})$ em relação a um campo elétrico variando no espaço $\vec{E}(\vec{r}')$:

$$D_i(\vec{r}) = \int \mathrm{d}\vec{r}\epsilon_{ij}(\vec{r}-\vec{r}')E_j(\vec{r}') \tag{43}$$

Para sistemas isotrópicos, o tensor dielétrico pode ser separado em uma resposta longitudinal e outra transversal. A transformada de Fourier pode então ser escrita na forma

$$\epsilon_{ij}(\vec{q}) = \epsilon_L(\vec{q})\hat{q}_i\hat{q}_j + \epsilon_T(\vec{q})(\delta_{ij} - \hat{q}_i\hat{q}_j) \tag{44}$$

onde $\hat{q}_i = q_i/\left|\vec{q}\right|$. Para situações estáticas (isto é, sem resposta temporal), os dois campos $\vec{E}$ e $\vec{D}$ são irrotacionais e podem ser expressos como gradientes de um potencial. O campo elétrico é determinado pelo potencial total $\phi(\vec{r})$ e o deslocamento elétrico pelo potencial externo ϕ^{ext}:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\vec{\nabla}\phi \\ \vec{D} &= -\vec{\nabla}\phi^{ext} \end{aligned} \tag{45}$$

Dessa forma, a resposta de $\vec{D}$ e $\vec{E}$ é determinada pela parte longitudinal do tensor dielétrico,

$$\epsilon_L^{-1}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\delta\phi(\vec{r})}{\delta\phi^{ext}(\vec{r}')} \tag{46}$$

ou,

$$\epsilon_L^{-1}(\vec{q}) = 1 - U(\vec{q})\chi_{\rho\rho}(\vec{q}) \tag{47}$$

ou ainda

$$\epsilon_L(\vec{q}) = 1 + \frac{\kappa^2}{q^2} \tag{48}$$

A função dielétrica diverge para $\vec{q} \to 0$. Ela função dielétrica é a resposta do potencial total ao pontencial externo, nos permitindo calcular $\phi(\vec{r})$ se conhecemos $\phi^{ext}(\vec{r})$. Consideremos por exemplo uma carga pontual Q localizada na origem. O potencial que ela forma é

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \frac{Q}{\left|\vec{r}\right|} \tag{49}$$

ou ainda

$$\phi^{ext}(\vec{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2} \tag{50}$$

O potencial total na presença das cargas livres é

$$\phi(\vec{q}) = \frac{\phi^{ext}(\vec{r})}{\epsilon_L(\vec{q})} = \frac{4\pi Q}{q^2 + \kappa^2} \tag{51}$$

ou,

$$\phi(\vec{r}) = \frac{Q}{|\vec{r}|} e^{-\kappa|\vec{r}|} \tag{52}$$

O potential total decai para zero com o comprimento κ^{-1} , enquanto que o potencial decai algebricamentee para zero. Esse resultado é o que conhecemos por *blindagem* (ou "screening"). Essencialmente, as cargas formam uma nuvem de blindagem em torno da carga pontual externa, diminuindo seu potencial.

Transição de Mott em semicondutores Essa análise está baseada no livro do Kittel (ref. 2).

A blindagem do potencial coulombiano por um gás de elétrons tem encontrado inúmeras aplicações e foi introduzido inicialmente por Yukawa para tratar de problemas de física nuclear. Em matéria condensada, esse nível de aproximação é conhecido como "blindagem de Thomas-Fermi". Aplicado para o cálculo de níveis ligados de impurezas razas (como Si em GaAs, por exemplo) (ver Phys. Rev. 134, A1235–A1237 (1964) Bound States in a Debye-Hückel Potential) mostra que acima de uma certa concentração de elétrons o estado ligado de uma impureza tipo hidrogenóide deixa de existir e temos uma transição de Mott para o estado ligado do elétron na impureza. Nesse caso, o inverso do comprimento de Debye é o vetor de onda de Thomas-Fermi e se escreve

$$\kappa^2 \equiv q_{TF}^2 = \frac{4me^2}{\epsilon_c \hbar} n^{1/3} \tag{53}$$

onde n é a concentração de portadores (elétrons para uma impureza doadora) e ϵ_c é a constante dielétrica estática do material. A condição para a não existência de estados ligados é

$$q_{TF} \geq \frac{me^2}{\epsilon_c \hbar^2} \left(= \frac{1}{a_B^*} \right) \tag{54}$$

onde a_B^* é o raio de Bohr efetivo. Podemos escrever então,

$$n^{1/3} a_B^* \geq 0,25 \tag{55}$$

como sendo a condição para a não existência de estados ligados.

Curiosamente, para sistemas quase-bidimensionais (impurezas hidrogenóides/rasas em poços quânticos de semicondutores, por exemplo), não há transição de Mott e sempre há um estado ligado.

A figura 1 exemplifica a transição de Mott medida no Si dopado com P.

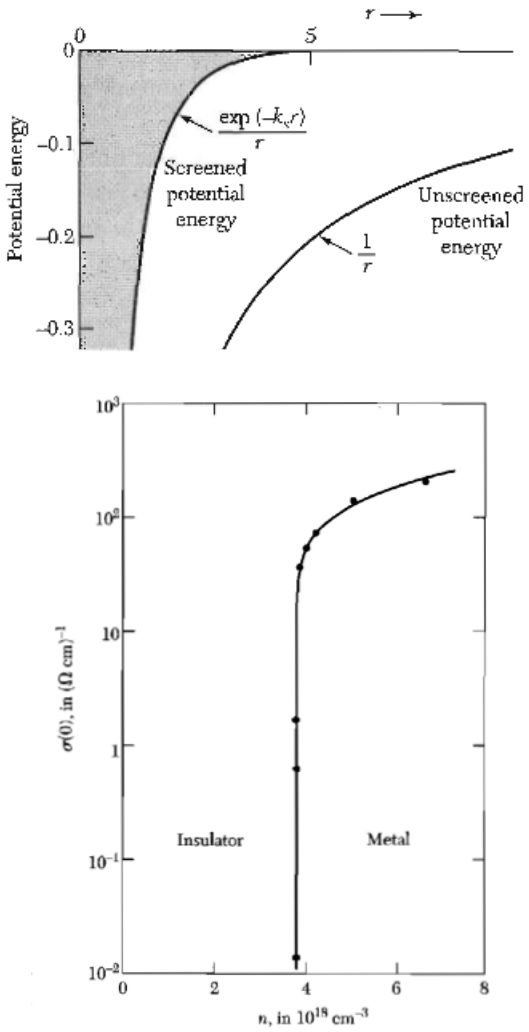

Figure 1: (Superior) Potencial de Thomas-Fermi e (inferior) condutividade a "$T = 0\,K$" em função da concentração para o Si dopado com P. Resultado experimental extraído de R.F. Rosembaum et al., Phys. Rev. Lett. **45**, 1723 (1980).

Plasma de elétrons-buracos Essa análise está baseada no livro de Klingshirn (ref. 3).

Uma outra situação bastante estudada em semicondutores é durante a excitação óptica quando é criada uma população (igual) de elétrons e buracos, constituindo-se em um plasma de elétrons e buracos. Nesse caso, a relação entre o raio de Bohr excitônico e o comprimento crítico para o qual não existe mais estado ligado é

$$
\begin{aligned}
a_X l_c^{-1} &= 1,19 \\
l^{-1} = \quad k_s &\equiv \kappa
\end{aligned}
\tag{56}
$$

Se o semicondutor encontra-se em uma situação não-degenerada, utilizamos a estatística clássica de Boltzmann para descrever o gás de elétrons e buracos. Nesse caso o comprimento de blindagem está ligado diretamente ao modelo que descrevemos de Debye-Hückel, l_{DH}, e é expresso por

$$
l_{DH} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{4\pi e^2 n_P} \right)^{1/2} \tag{57}
$$

onde n_P é a densidade do plasma de elétrons e buracos e a densidade para a existência do plasma de elétrons e buracos, n_M, é

$$
n_M = (1,19)^2 \frac{\epsilon k_B T}{4\pi e^2 a_X^2} \tag{58}
$$

Esse resultado é válido para altas temperaturas.

No regime degenerado, temos o que chamamos de blindagem de Thomas Fermi, com o comprimento de blindagem l_{TF}, onde

$$
l_{TF}^{-2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} \sum_{i=e,h} \frac{\partial n_i}{\partial E_F^i} \tag{59}
$$

Na aproximação da massa efetiva e para bandas não-degeneradas e isotrópicas, temos

$$
l_{TF}^{-1} = \left[\frac{12 e^2}{\epsilon \hbar^2} (m_e + m_h) \left(\frac{1}{3\pi^2} \right)^{2/3} n_P^{1/3} \right]^{1/2} \tag{60}
$$

e

$$n_M = (1,19)^6 a_X^{-6} \left(\frac{\epsilon \hbar^2}{12e^2} \frac{1}{m_e + m_h} \right)^3 (3\pi^2)^2 \tag{61}$$

Essa densidade é conhecida como densidade de Mott e descreve a transição entre um gás de excitons isolantes a baixas densidade e um estado tipo metálico de plasma de elétron-buracos a altas densidades.

Há inúmeras complicações para a verificação dessa fase. Entre elas, o fato que temos de buscar uma situação de quase-equilíbrio, uma vez que estamos em um estado excitado (opticamente). Para isso, é interessante que o gap seja indireto, para aumentar o tempo de vida das excitações. Para gap direto, é possível obter o plasma de elétron-buraco se a intensidade do laser de bombeamento óptico for grande o suficiente. O aparecimento de complexos excitônicos, tais como bi-excitons, também aumenta a complexidade do sistema real. Um esquema para o CdS do diagrama de fase está na figura 2.

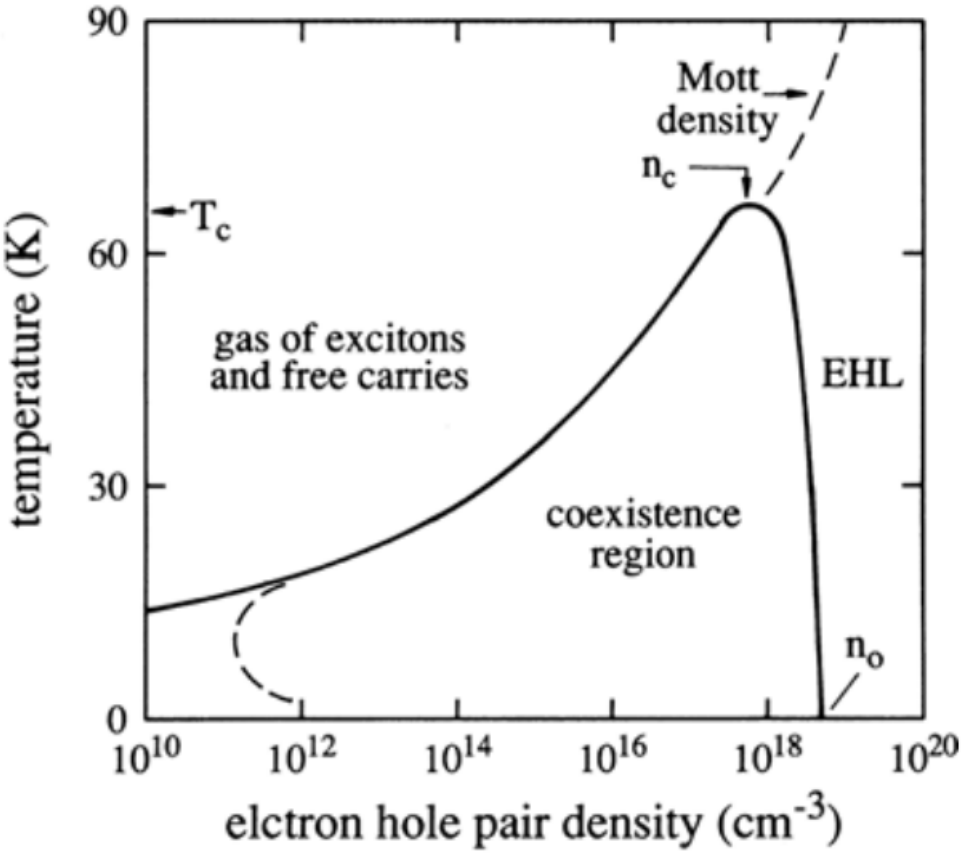

Figure 2: Diagrama de fase para o CdS mostrando a existência da fase de plasma elétron-buraco e a fase de gás de excitons e portadores livres. Extraído da ref. , ref. original R. Zimmermann, **Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors**, Teubner Text Phys., 1988.

Condições de validade da teoria de Debye-Hückel

A teoria de campo médio substitui no potencial de Coulomb as coordenadas das posições individuais das cargas por densidades médias as quais são espacialmente uniformes na ausência de potenciais externos. Não há formação de estados ligados, portanto. A aproximação é boa quando a energia cinética domina sobre a energia potencial, ouseja, para temperaturas altas no sistema clássico ou para altas densidades em sistemas fermiônicos. Em sistemas clássicos, a energia cinética por partícula é $3k_BT/2$ enquanto que a energia potencial média é da ordem de $Q^2/\langle n\rangle^{1/3}$, onde $Q_+ = Q_- = Q$ e $\langle n_+\rangle = \langle n_-\rangle = \langle n\rangle$. A teoria de campo médio aplica-se portanto quando

$$k_B T \langle n \rangle^{-1/3} > Q^2 \tag{62}$$

Podemos chegar a esse valor utilizando o critério de que a flutuação na densidade de carga deve ser pequena quando comparada com o quadrado da densidade média de cada tipo de carga, ou seja,

$$\left\langle [\delta\rho_Q(\vec{r})]^2 \right\rangle < Q^2 \langle n \rangle^2 \tag{63}$$

Utilizando a relação entre as correlações de densidade na função resposta da densidade,

$$\beta S_{\rho\rho}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta \langle \rho(\vec{r}) \rangle}{\delta \phi(\vec{r}')} \tag{64}$$

obtemos, para um plasma clássico,

$$\left\langle [\delta\rho_Q(\vec{r})]^2 \right\rangle = k_B T \int \mathrm{d}\vec{q} \frac{1}{(2\pi)^3} \chi_{\rho\rho}(\vec{q}) \sim T\kappa^5 \tag{65}$$

o que nos leva a condição

$$\begin{aligned} k_B T \left(\frac{Q^2 \langle n \rangle}{k_B T} \right)^{5/2} &< Q^2 \langle n \rangle^2 \\ \Rightarrow T &> Q^2 \langle n \rangle^{1/3} \end{aligned} \tag{66}$$

que é o mesmo resultado obtido antes.

References

[1] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.

[2] C. Kittel, **Introduction to Solid State Physics**, 8a. ed., 2005.

[3] C. Klingshirn, **Semiconductor Optics**, Springer, 2005.