

## VII.2) Aplicações

### i) O gás de elétrons

Consideremos um conjunto de  $N$  elétrons em uma caixa de volume  $\mathcal{V}$  onde há também uma distribuição contínua e constante de cargas positivas para manter a neutralidade elétrica do sistema.

Os estados de 1 partícula que nos interessam são da forma

$$\varphi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \eta_{\lambda}, \quad (\text{VII.2.1})$$

onde  $\eta_{\uparrow} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$  e  $\eta_{\downarrow} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ .

Vamos ainda adotar condições de contorno periódicas para  $\varphi \Rightarrow k_i = 2\pi n_i/L$  ( $i = x, y, z$ ).

A hamiltoniana do sistema pode ser escrita como

$$H = H_{el} + H_{meio} + H_{el-meio}$$

onde

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{VII.2.2})$$

é a parte eletrônica,

$$H_{meio} = \frac{e^2}{2} \iint d^3x d^3x' \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} e^{-\mu|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad (\text{VII.2.3})$$

representa o “background” de cargas positivas (auto interação entre elas) e

$$H_{el-meio} = -e^2 \sum_{i=1}^{\infty} \int d^3x n(\mathbf{x}) \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i - \mathbf{x}|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{x}|} \quad (\text{VII.2.4})$$

representa a interação dos elétrons com o “background” de cargas positivas. Nas expressões acima devemos, no final dos cálculos, sempre tomar  $\lim_{\mu \rightarrow 0}$  (potencial coulombiano).

No limite termodinâmico devemos ter  $N \rightarrow \infty$ ,  $\mathcal{V} \rightarrow \infty$  mas  $N/\mathcal{V} \equiv n = \text{constante}$ . Então

$$\begin{aligned} H_{meio} &= \frac{e^2}{2} \left( \frac{N}{\mathcal{V}} \right)^2 \int d^3x \int d^3z \frac{e^{-\mu|z|}}{|z|} \\ &= \frac{e^2}{2} \frac{4\pi}{\mu^2} \frac{N^2}{\mathcal{V}} \quad (\text{VII.2.5}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{el-meio} &= -e^2 \sum_{i=1}^N \left( \frac{N}{\mathcal{V}} \right) \int d^3x \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i - \mathbf{x}|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{x}|} \\ &= -e^2 \frac{N^2}{\mathcal{V}} \frac{4\pi}{\mu^2} \quad (\text{VII.2.6}) \end{aligned}$$

Então

$$H_{meio} + H_{el-meio} = -\frac{e^2}{2} \frac{N^2}{\mathcal{V}} \frac{4\pi}{\mu^2}$$

e

$$H = H_{el} - \frac{e^2}{2} \frac{N^2}{\mathcal{V}} \frac{4\pi}{\mu^2} \quad (\text{VII.2.7})$$

Vamos estudar a (VII.2.2) no espaço de Fock

$$\begin{aligned}
 H_{el} &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \lambda_1, \lambda_2} \langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 | T | \mathbf{k}_2 \lambda_2 \rangle c_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \lambda_2} + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4} \langle \mathbf{k}_1 \lambda_1, \mathbf{k}_2 \lambda_2 | V | \mathbf{k}_3 \lambda_3, \mathbf{k}_4 \lambda_4 \rangle c_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_4 \lambda_4} c_{\mathbf{k}_3 \lambda_3} \\
 &\equiv \hat{T} + \hat{V}. \quad (\text{VII.2.8})
 \end{aligned}$$

Os elementos de matriz são

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 | T | \mathbf{k}_2 \lambda_2 \rangle &= \frac{1}{2m\mathcal{V}} \int d^3x e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}} \eta_{\lambda_1}^\dagger (-\hbar^2 \nabla^2) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}} \eta_{\lambda_2} \\
 &= \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m\mathcal{V}} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \int d^3x e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{x}} \\
 &= \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \\
 \Rightarrow \hat{T} &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda}
 \end{aligned}$$

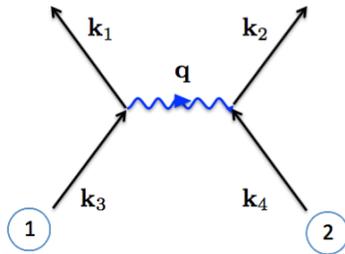
e

$$\langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 \mathbf{k}_2 \lambda_2 | V | \mathbf{k}_3 \lambda_3 \mathbf{k}_4 \lambda_4 \rangle = \frac{e^2}{2\mathcal{V}^2} \iint d^3x_1 d^3x_2 \eta_{\lambda_1}^\dagger(1) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_2} \eta_{\lambda_2}^\dagger(2) \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x}_1} \eta_{\lambda_3}(1) e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{x}_2} \eta_{\lambda_4}(2).$$

Fazendo  $\mathbf{y} \equiv \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$  e  $\mathbf{x} \equiv \mathbf{x}_2$  temos

$$\begin{aligned}
 \langle \dots | V | \dots \rangle &= \frac{e^2}{2\mathcal{V}^2} \int d^3x e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{x}} \int d^3y e^{(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{y}} \frac{e^{-\mu|\mathbf{y}|}}{|\mathbf{y}|} \delta_{\lambda_1 \lambda_3} \delta_{\lambda_2 \lambda_4} \\
 &= \frac{e^2}{2\mathcal{V}} \delta_{\lambda_1 \lambda_3} \delta_{\lambda_2 \lambda_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \frac{4\pi}{(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3)^2 + \mu^2} \\
 \Rightarrow \hat{V} &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{\mathcal{V}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{q}} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}, \lambda_2} c_{\mathbf{k}, \lambda_1}. \quad (\text{VII.2.9})
 \end{aligned}$$

Interpretação: destruição da partícula (1) com  $\mathbf{k}$ , destruição da partícula (2) com  $\mathbf{p}$ , criação da partícula (2) com  $\mathbf{p} + \mathbf{q}$  e criação da partícula (1) com  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ , nesta ordem específica.



$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \left. \begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \mathbf{k}_3 - \mathbf{q} \\ \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k}_3 + \mathbf{q} \\ \mathbf{k}_3 &= \mathbf{k}_4 + \mathbf{q} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \mathbf{k} - \mathbf{q} \\ \mathbf{k}_2 &= \mathbf{p} + \mathbf{q} \\ \mathbf{k}_3 &= \mathbf{k} \\ \mathbf{k}_4 &= \mathbf{p} \end{aligned}
 \end{aligned}$$

Esta expressão pode ainda ser escrita como

$$\begin{aligned}
 \hat{V} &= \frac{e^2}{2\mathcal{V}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{k}} \frac{4\pi}{\mu^2} c_{\mathbf{k}\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2} c_{\mathbf{k}\lambda_1} + \\
 &+ \frac{e^2}{2\mathcal{V}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{k}, \mathbf{q} \neq 0} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2} c_{\mathbf{k}\lambda_1},
 \end{aligned}$$

onde o 1º termo ( $q = 0$ ) é chamado de *direto* enquanto que o 2º ( $q \neq 0$ ) é o *termo de troca*.

O termo direto pode ser reescrito como

$$c_{\mathbf{k}\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2} c_{\mathbf{k}\lambda_1} = c_{\mathbf{k}\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda_1} c_{\mathbf{p}\lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2} - c_{\mathbf{k}\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda_1},$$

onde usamos as relações de anticomutação entre os operadores fermiônicos. Somando em  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{k}$  temos

$$\hat{V}_{direto} = \frac{e^2}{2\mathcal{V}} \frac{4\pi}{\mu^2} (N^2 - N), \quad N = n^0 \text{ de partículas.}$$

O termo em  $N^2$  cancela o termo constante de (VII.2.7) e sobra

$$-\frac{e^2}{2\mathcal{V}} \frac{4\pi}{\mu^2} N \Rightarrow \frac{E}{\text{partícula}} = -\frac{e^2}{2\mathcal{V}} \frac{4\pi}{\mu^2}.$$

Mas, como  $\mathcal{V} = L^3$  e  $\mu \rightarrow 0$  enquanto  $L \rightarrow \infty$  com  $\mu L = \text{const.}$  temos

$$\frac{e^2}{2L} \frac{4\pi}{(\mu L)^2} \rightarrow 0,$$

e a hamiltoniana total fica

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{e^2}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}, \mathbf{q} \neq 0, \lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{q^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2} c_{\mathbf{k}\lambda_1}. \quad (\text{VII.2.11})$$

Como veremos adiante  $\hat{T}$  pode ser diagonalizada facilmente. Só nos resta saber como tratar  $\hat{V}$ . Para tal vamos definir a distância média entre os elétrons como

$$\mathcal{V} = \frac{4}{3}\pi r_0^3 N,$$

onde  $r_0$  é a distância à qual nos referimos.

Por outro lado, a distância característica que surge com a interação coulombiana é o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \sim 0.5 \text{ \AA},$$

donde podemos inferir que  $r_s = r_0/a_0$  caracteriza a densidade do sistema.

Definindo  $\bar{\mathcal{V}} \equiv \mathcal{V}/r_0^3$ ,  $\bar{k} \equiv r_0 k$ ,  $\bar{p} = r_0 p$  e  $\bar{q} = r_0 q$  temos

$$\hat{H} = \frac{e^2}{a_0 r_s^2} \left[ \sum_{\bar{k}\lambda} \frac{\bar{k}^2}{2} c_{\bar{k}\lambda}^\dagger c_{\bar{k}\lambda} + \frac{r_s}{2\bar{\mathcal{V}}} \sum_{\bar{k}\bar{p}\bar{q}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{\bar{q}^2} \dots \right],$$

de onde fica evidente que  $r_s \rightarrow 0$  (altas densidades) a interação inter-eletrônica pode ser tratada perturbativamente!

Vamos então diagonalizar  $\hat{T}$ . Como a energia cinética é aditiva, o estado de mais baixa energia corresponde a  $|F\rangle$ , onde os estados  $\mathbf{k}$  são ocupados por 2 elétrons;  $s_z = \uparrow$  ou  $\downarrow$ .

Para calcular as propriedades das partículas em  $|F\rangle$  devemos analisar o limite contínuo de  $\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})$ :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\lambda} f_\lambda(\mathbf{k}) &= \sum_{n_x n_y n_z} \sum_{\lambda} f_\lambda \left( \frac{2\pi \mathbf{n}}{L} \right) \\ \rightarrow \sum_{\lambda} \iiint dn_x dn_y dn_z f_\lambda \left( \frac{2\pi \mathbf{n}}{L} \right) &= \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \iiint d^3 k f_\lambda(\mathbf{k}) \\ &\Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3 k \quad (\text{VII.2.12}) \end{aligned}$$

Assim, podemos relacionar  $N$  com  $k_F$  como

$$N = \langle F | \hat{N} | F \rangle = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \langle F | \hat{n}_{\mathbf{k}\lambda} | F \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \theta(k_F - k),$$

onde  $k_F$  é o módulo do último  $\mathbf{k}$  (ou conjunto de  $\mathbf{k}$ 's) ocupado. Usando a (VII.1.12) temos

$$\begin{aligned} N &= \frac{2\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3k \theta(k_F - k) = \frac{\mathcal{V}}{3\pi^2} k_F^3 \\ \Rightarrow k_F &= \left[ \frac{3N\pi^2}{\mathcal{V}} \right]^{1/3} = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} r_0^{-1} \simeq 1.92 r_0^{-1} \quad (\text{VII.2.13}) \end{aligned}$$

A energia do estado fundamental pode ser facilmente calculada como

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \langle F | \hat{H}_0 | F \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}\lambda} k^2 \langle F | c_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{k}\lambda} | F \rangle = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} k^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3k k^2 \theta(k_F - k) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 8\pi \int_0^{k_F} k^4 dk \\ &= \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} N = \frac{e^2}{2a_0} \frac{N}{r_s^2} \frac{3}{5} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^2 \simeq \frac{e^2}{2a_0} N \frac{2.21}{r_s^2}. \quad (\text{VII.2.14}) \end{aligned}$$

Vamos agora tratar  $\hat{V}$  em teoria de perturbações em 1ª ordem. Como sabemos esta correção é dada por

$$E^{(1)} = \langle F | \hat{V} | F \rangle = \frac{e^2}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}\lambda_1\lambda_2} \frac{4\pi}{q^2} \langle F | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\lambda_2}^\dagger c_{\mathbf{p}\lambda_2} c_{\mathbf{k}\lambda_1} | F \rangle \quad (\text{VII.2.15})$$

e para que  $\langle F | \hat{V} | F \rangle \neq 0$  devemos ter apenas duas situações:

1º caso:

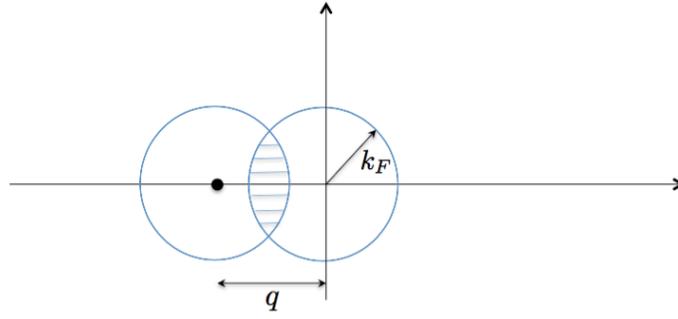
$$\begin{aligned} \mathbf{k} + \mathbf{q}, \lambda_1 = \mathbf{k}, \lambda_1 &\Rightarrow \mathbf{q} = 0 \quad (\text{direto, já tratado}) \\ \mathbf{p} - \mathbf{q}, \lambda_2 = \mathbf{p}, \lambda_2 & \end{aligned}$$

2º caso:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} + \mathbf{q}, \lambda_1 = \mathbf{p}, \lambda_2 &\Rightarrow \text{apenas este deve ser calculado e} \\ \mathbf{p} - \mathbf{q}, \lambda_2 = \mathbf{k}, \lambda_1 & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{V} | F \rangle &= \delta_{\lambda_1\lambda_2} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{p}} \langle F | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{k},\lambda_1}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda_1} c_{\mathbf{k}\lambda_1} | F \rangle \\ &= -\delta_{\lambda_1\lambda_2} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{p}} \langle F | \hat{n}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda_1} \hat{n}_{\mathbf{k},\lambda_1} | F \rangle \\ &= -\delta_{\lambda_1\lambda_2} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{p}} \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) \theta(k_F - k) \\ \Rightarrow E^{(1)} &= -\frac{e^2}{2\mathcal{V}} \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \frac{4\pi}{q^2} \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) \theta(k_F - k) \\ &= -\frac{e^2}{\mathcal{V}} \frac{4\pi\mathcal{V}^2}{(2\pi)^6} \iint d^3q d^3k \frac{1}{q^2} \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) \theta(k_F - k) \quad (\text{VII.2.16}) \end{aligned}$$

Mas  $\int d^3k \theta(k_F - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|) \theta(k_F - k)$  é o volume da interseção de duas esferas, uma centrada em  $\mathbf{k} = 0$  e outra em  $\mathbf{k} = -\mathbf{q}$ , como mostra a região hachurada na figura abaixo,



e cujo valor é dado por

$$\frac{4\pi}{3} k_F^3 \left( 1 - \frac{3}{2}x + \frac{x^2}{2} \right) \theta(1-x),$$

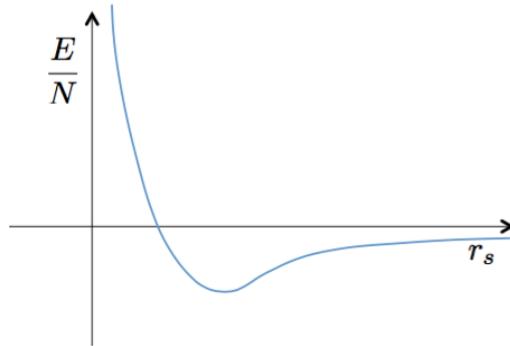
onde  $x = q/2k_F$ .

Então,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{e^2}{2a_0} \frac{N}{r_s} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{3}{2\pi} \\ &= -\frac{e^2}{2a_0} N \frac{0.916}{r_s} \quad (\text{VII.2.17}) \end{aligned}$$

que somada a (VII.2.14) ( $r_s \rightarrow 0$ ) nos dá

$$\frac{E}{N} \approx \frac{e^2}{2a_0} \left\{ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right\}. \quad (\text{VII.2.18})$$



Desta expressão podemos calcular  $(r_s)_{min} \approx 4.83$  e  $(E/N)_{min} \approx 0.095e^2/2a_0 = -1.29 \text{ eV}$  enquanto que o resultado experimental para o sódio metálico é  $r_s \approx 3.96$  e  $E/N \approx -1.13 \text{ eV}$ . Apesar da concordância ser bem razoável esperávamos que o resultado aqui deduzido fosse válido apenas para  $r_s \rightarrow 0$ , o que não é verdade. O resultado obtido por perturbações em 1ª ordem vai além do que previmos.

No caso oposto,  $r_s \rightarrow \infty$ , os elétrons tendem a formar uma estrutura cristalina conhecida como o “sólido de Wigner” e, neste caso, a energia por partícula é dada por

$$\frac{E}{N} \underset{r_s \rightarrow \infty}{\approx} \frac{e^2}{2a_0} \left\{ -\frac{1.79}{r_s} + \frac{2.66}{r_s^{3/2}} + \dots \right\} \quad (\text{VII.2.19})$$

onde  $\hat{V}$  é usado como  $\hat{H}_0$  e  $\hat{T}$  como a perturbação.

## Interpretação dos operadores densidade reduzidos no gás de elétrons

Como vimos anteriormente, (VII.1.57 e 58), os operadores densidade reduzidos de 1 e 2 corpos podem ser representados no espaço de Fock. Vamos estudar as suas formas explícitas para um gás de elétrons não interagentes no seu estado fundamental  $|F\rangle$ , o mar de Fermi.

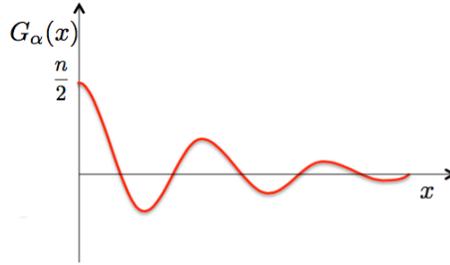
O operador densidade reduzido de 1 corpo é dado por

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \langle F | \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{y}) \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{x}) | F \rangle \\ &= \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{y}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}}}{\mathcal{V}} \underbrace{\langle F | c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}'\alpha} | F \rangle}_{n_{\mathbf{k}\alpha} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}\end{aligned}$$

que no limite contínuo se transforma em

$$\begin{aligned}G_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \int_0^{k_F} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{y})} \\ &= \frac{3n}{2} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}, \quad (\text{VII.2.20})\end{aligned}$$

onde  $x \equiv k_F |\mathbf{x} - \mathbf{y}|$ .



A interpretação desta função é a da medida do “overlap” do estado  $\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{x})|F\rangle$ , onde um férmion de spin  $\alpha$  foi destruído no ponto  $\mathbf{x}$ , com o  $\hat{\psi}_\beta(\mathbf{y})|F\rangle$ , onde um férmion de spin  $\beta$  foi destruído em  $\mathbf{y}$ . Se  $|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \rightarrow \infty$  estes estados são ortogonais.

O operador densidade reduzido de 2 corpos é dado por

$$\tilde{\rho}_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \mathbf{y}, \mathbf{y}') = \langle F | \hat{\psi}_\gamma^\dagger(\mathbf{y}) \hat{\psi}_\delta^\dagger(\mathbf{y}') \psi_\beta(\mathbf{x}') \psi_\alpha(\mathbf{x}) | F \rangle,$$

cujo termo diagonal ( $\mathbf{x} = \mathbf{y}$ ,  $\mathbf{x}' = \mathbf{y}'$ ,  $\alpha = \gamma$ ,  $\beta = \delta$ ) pode ser interpretado como a densidade de um férmion de spin  $\beta$  no estado de onde um férmion com spin  $\alpha$  foi destruído do mar de Fermi, em  $\mathbf{x}$ , ou seja

$$\langle F' | \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{x}') \psi_\beta(\mathbf{x}') | F' \rangle \quad (\text{VII.2.21})$$

onde  $|F'\rangle = \psi_\alpha(\mathbf{x})|F\rangle$ .

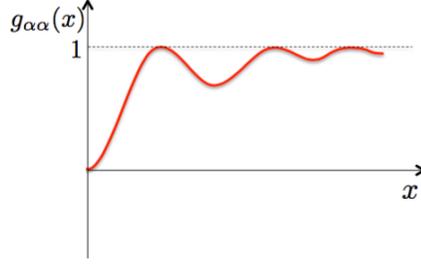
O procedimento de cálculo segue como o anterior, expandindo-se  $\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{x})$  nos operadores  $c_{\alpha\mathbf{k}}$ .

O resultado é que

$$\tilde{\rho}_{\alpha\beta,\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{\alpha\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (\text{VII.2.22})$$

onde se  $x \equiv k_F |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$

$$g_{\alpha\beta}(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } \alpha \neq \beta \\ 1 - \frac{9}{x^6} (\sin x - x \cos x)^2 & \text{se } \alpha = \beta \end{cases}$$



Portanto, as partículas de mesmo spin tendem a se afastar (princípio da exclusão de Pauli) mesmo num sistema não-interagente.

## ii) A aproximação de Hartree-Fock

Este é um dos métodos mais importantes no tratamento de sistemas de muitos elétrons (por exemplo, átomos e moléculas). Trata-se de escrever o estado fundamental do sistema eletrônico como um determinante de Slater cuja base de 1 partícula  $\{\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\}$  deve ser determinada variacionalmente. Assim, podemos escrever a hamiltoniana do sistema como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \nabla^2 \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) + \int d^3r \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (\text{VII.2.23})$$

onde  $\hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) c_{i\alpha}$ .

Quando o estado de  $N$ -corpos é um determinante de Slater (partículas fermiônicas), pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \langle \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle - \\ &- \delta_{\alpha\beta} \langle \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle \langle \hat{\psi}_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{VII.2.24}) \end{aligned}$$

onde  $\langle(*)\rangle \equiv \langle \phi | (*) | \phi \rangle$ ,  $|\phi\rangle$  sendo o determinante de Slater considerado. No caso de ondas planas esta fatorização pode ser imediatamente confirmada usando-se as expressões (VII.2.20 e 22).

Assim, a densidade de partículas em  $\mathbf{r}$  é dada por

$$\sum_{\alpha} \langle \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i\alpha} |\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{VII.2.25})$$

enquanto que

$$\langle \hat{\psi}_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle = \delta_{\alpha\beta} \sum_i \varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}'). \quad (\text{VII.2.26})$$

Temos, então,

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle &= \sum_{i\alpha} \int d^3r \frac{\hbar^2 |\nabla \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2}{2m} + \sum_{i\alpha} \int d^3r |\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 U(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i\alpha j\beta} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 |\varphi_{j\beta}(\mathbf{r}')|^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}') \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}'). \quad (\text{VII.2.27}) \end{aligned}$$

Para determinar os  $\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})$  devemos minimizar  $\langle \phi | H | \phi \rangle$  sujeito à normalização dos  $\{\varphi_{i\alpha}\}$  (princípio variacional).

Este procedimento irá nos levar a

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{j\beta} \varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}') [\varphi_{j\beta}(\mathbf{r}') \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) - \delta_{\alpha\beta} \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}') \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}')] = \epsilon_{i\alpha} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}), \quad (\text{VII.2.28})$$

ou ainda

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \sum_{j\beta} \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}') \varphi_{j\beta}(\mathbf{r}') \right] \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) - \\ & - \int d^3 r' \sum_{j\beta} \left[ \delta_{\alpha\beta} \varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}') \right] \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}') = \epsilon_{i\alpha} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}), \quad (\text{VII.2.29}) \end{aligned}$$

onde o último termo do lado esquerdo da equação só é diferente de zero se  $\alpha = \beta$ . Portanto,  $\{\epsilon_{i\alpha}\}$  é, neste caso, independente do índice de spin  $\alpha$ .

Esta equação íntegro-diferencial não-linear é a chamada *equação de Hartree-Fock*.

O último termo do lado esquerdo da (VII.2.29) resulta do fato de  $|\phi\rangle$  ser um determinante de Slater, ou seja, do princípio da exclusão de Pauli. Em caso contrário, este termo seria nulo e a equação resultante seria a chamada aproximação de *Hartree*

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) + \left[ d^3 r' \sum_{j\beta} \frac{e^2 |\varphi_{i\beta}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\alpha} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}). \quad (\text{VII.2.30})$$

Esta é uma equação de Schrödinger onde o potencial sentido por uma partícula é considerado como o potencial resultante da soma do potencial externo  $U(\mathbf{r})$  com o potencial médio devido aos demais elétrons presentes no sistema. Cabe enfatizar que a (VII.2.30) é também íntegro-diferencial e não-linear. A diferença desta para a anterior é simplesmente a presença de termo de troca, o último do lado esquerdo da (VII.2.29).

O método de resolução de (VII.2.29) é obviamente aproximado e consiste do seguinte. Estabelece-se uma base tentativa de 1-partícula  $\{\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\}$  e calcula-se o termo de “potencial efetivo”,

$$\sum_{j\beta} \frac{|\varphi_{j\beta}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_j \frac{\varphi_{j\alpha}^*(\mathbf{r}') \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{VII.2.31})$$

usando a base  $\{\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\}$ . Em seguida resolve-se (VII.2.29) com o potencial efetivo calculado em (VII.2.31) de onde obtém-se uma nova base  $\{\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\}$  e o conjunto de auto energias  $\{\epsilon_{i\alpha}\}$ . Caso as bases difiram muito pouco o conjunto tentativa já é uma boa aproximação. Em caso contrário, repete-se o processo até a obtenção de uma solução autoconsistente apropriada.

A razão pela qual a teoria de perturbações em 1<sup>a</sup> ordem funciona tão bem para o gás de elétrons é que o conjunto de ondas planas representa um bom conjunto tentativa  $\{\varphi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})\}$  para o problema.

O método de Hartree-Fock é frequentemente usado em física atômica. Neste caso assume-se que cada elétron sente em média um potencial esfericamente simétrico e o conjunto  $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$  pode ser estabelecido como

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (\text{VII.2.32})$$

Aqui, como o potencial médio não deve ser coulombiano, a energia  $\epsilon_i$  depende de  $n$  e de  $l$ .

Uma vez resolvida autoconsistentemente, a (VII.2.29) se multiplicada à esquerda por  $\varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r})$  e integrada em  $\mathbf{r}$  nos dá

$$\begin{aligned} \epsilon_{i\alpha} = & \int d^3r \left\{ \frac{\hbar^2 |\nabla \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2}{2m} + |\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 U(\mathbf{r}) \right\} \\ & + \sum_{j\beta} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{j\beta}^*(\mathbf{r}') [\varphi_{j\beta}(\mathbf{r}') \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) - \varphi_{j\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}') \delta_{\alpha\beta}] \quad (\text{VII.2.33}) \end{aligned}$$

que é o negativo da energia de ionização do  $i$ -ésimo orbital assumindo que os demais estados fiquem inalterados com a retirada de 1 elétron do sistema.