

PROPRIEDADES ÓTICAS DO GÁS DE ELÉTRONS NA APROXIMAÇÃO  
DE HARTREE-FOCK GENERALIZADA

ALMA AÍDA GARCÍA DE BASSI

ORIENTADOR : Prof. Dr. Roberto Luzzi

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Mestre - em Ciências.

## AGRADECIMENTOS

Queremos expressar nossa profunda gratidão ao Prof. Dr. Roberto Luzzi, pela eficiente, segura e dedicada orientação durante todo o período preparatório que antecedeu a apresentação deste trabalho.

Agradecemos também os meios que nos foram proporcionados pelo Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas e o suporte financeiro do Conselho Nacional de Pesquisas.

## R E S U M O

Estudamos a constante dielétrica e o coeficiente de absorção do gás de eletrons em cujo estado fundamental se desenvolve uma onda estática de carga. Aplicamos ao caso de metais do tipo alcalino.

Uma contribuição adicional ao coeficiente de absorção<sup>2</sup> foi encontrada, e mostra-se na forma de uma banda que antecede e se estende até o nascedouro da contribuição interbanda. Não obstante, esta contribuição resulta ser um par de ordens de grandeza menor que a usual interbanda, e só uma muito alta resolução experimental seria capaz de evidenciá-la.

# I N D I C E

INTRODUÇÃO ..... 5

## CAPÍTULO I

Propriedades Óticas dos Metais ..... 8

## CAPÍTULO II

Estados Metálicos Normais e Não Normais ..... 14

1. A Aproximação de Hartree-Fock Normal (HFN) ..... 14

2. A Aproximação de Hartree-Fock Generalizada  
(HFG) ..... 20

## CAPÍTULO III

Constante Dielétrica de Metais Normais ..... 25

## CAPÍTULO IV

Constante Dielétrica de Metais Não Normais ..... 34

CONCLUSÕES ..... 53

REFERÊNCIAS ..... 54

## INTRODUÇÃO

Entendemos um sólido quando conhecemos sua estrutura, quando sabemos que tipo de excitações são possíveis e como elas interagem, e quais os efeitos físicos que estas interações causam. Algumas interações podem ser provocadas por agentes externos, e neste caso podem ser controladas.

Fótons de luz são agentes externos, e estudando como eles interagem com um sólido, podemos obter conclusões a respeito da energia de excitação do sólido.

Muitas experiências óticas são capazes de fornecer informações concernentes às propriedades do estado sólido. Quando nos referimos às propriedades óticas dos sólidos, estamos falando da absorção, reflexão, emissão ou qualquer outro efeito que possa influenciar o comportamento ótico do sólido.

O estudo da absorção fornece informações sobre os níveis de energia interna; mais especificamente, a absorção pode nos dar informações relativas a quatro processos óticos<sup>7</sup>:

- a. transições interbanda
- b. excitação das vibrações da rede
- c. absorção por estados eletrônicos localizados, associados com impurezas (ou excitons em cristais iônicos e moleculares)
- d. absorção devida a elétrons livres (ou buracos no caso de semicondutores)

As transições interbanda são normalmente importantes na faixa dos pequenos comprimentos de onda, enquanto que a absorção por portadores livres é geralmente importante na faixa dos grandes comprimentos de onda.

De um modo geral, os sólidos classificam-se em metais e isolantes, chamando-se ao estado intermediário de semicondutor<sup>11</sup>. Embora esta classificação seja baseada primeiramente na condutividade elétrica, os portadores influenciam também as propriedades óticas, de modo que os isolantes tendem a ser transparentes e os metais opacos, na parte visível do espectro de radiação. Já os semicondutores tendem a ser opacos no visível e transparentes no infra-vermelho.

A interação entre elétrons em movimento no interior de um metal pode ser estudada através da resposta do metal a uma carga que varia no espaço e no tempo. A formulação que descreve este tipo de interação é a constante dielétrica, dependente do vetor de onda  $q$  e da frequência  $\omega$ .

Objetivando o estudo da constante dielétrica e do coeficiente de absorção de um gás de elétrons, bem como sua aplicação a metais alcalinos, o presente trabalho será subdividido em quatro capítulos que seguir-se-ão a esta introdução, e as conclusões finais.

No Cap. I faremos um breve estudo clássico das propriedades óticas dos metais, como iniciação ao estudo da constante dielétrica de metais normais, que veremos no Cap. III.

No Cap. II descreveremos o que denominamos Metais Normais, ou seja, os metais que correspondem à Aproximação de Hartree-Fock Normal (HFN), e o que chamaremos de Metais Não-Normais, ou seja, aqueles que correspondem à Aproximação de Hartree-Fock Generalizada (HFG).

No Cap. IV faremos um estudo da constante dielétrica de metais não normais e, por meio desta aproximação (HFG), veri

ficaremos que modificações sofreram a constante dielétrica e o coeficiente de absorção interbanda em relação a seus respectivos valores nos metais normais (HFN).

Finalizaremos nosso trabalho com as conclusões que possam ser extraídas.

## CAPÍTULO I

### PROPRIEDADES ÓTICAS DOS METAIS

Nas experiências usuais, as propriedades óticas dos metais são associadas às suas alta refletividade e baixa transmissão. De modo mais quantitativo, as propriedades óticas dos metais são dadas em termos de duas constantes do material: o índice de refração  $\eta$  e o coeficiente de extinção  $\kappa$ , as quais permitem relacionar a constante dielétrica complexa a observáveis tais como a refletividade.

A forma mais geral de expressar a relação linear existente entre  $\vec{D}(t)$  e os valores da função  $\vec{E}(t)$  pode ser tomada como sendo a equação integral<sup>4</sup>:

$$\vec{D}(t) = \vec{E}(t) + \int_0^{\infty} f(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau ,$$

onde  $f(\tau)$  é uma função do tempo dependente das propriedades do meio. Por analogia com a fórmula eletrostática  $\vec{D} = \hat{\epsilon} \vec{E}$ , onde  $\hat{\epsilon}$  é um operador integral linear, todo campo alternado pode ser reduzido (através de um desenvolvimento em série de Fourier) a um conjunto de componentes monocromáticos, onde todas as grandezas dependentes do tempo expressam esta dependência por meio do fator  $e^{-i\omega t}$ . Em tais campos monocromáticos a relação entre  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  assume a forma:

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega) ,$$

onde a função  $\epsilon(\omega)$  é determinada pela relação:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau ,$$



de modo que para os campos periódicos pode-se introduzir a noção de permeabilidade dielétrica como sendo um coeficiente de proporcionalidade entre  $\vec{D}(\omega)$  e  $\vec{E}(\omega)$ . Este coeficiente depende não somente das propriedades do meio, como também da frequência do campo.

A constante dielétrica  $\epsilon(\omega)$  é em geral uma função complexa que podemos grafar  $\epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$ , onde  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  são reais. Ela está relacionada com o índice de refração complexo  $n(\omega) = \eta(\omega) + i \kappa(\omega)$  através das expressões conhecidas<sup>3</sup>:

$$\epsilon_1 = \eta^2 - \kappa^2 \quad \text{e} \quad \epsilon_2 = 2\eta \kappa .$$

Estes coeficientes estão por sua vez relacionados com o coeficiente de refletividade<sup>3</sup>:

$$R(\omega) = \frac{[1 - \eta(\omega)]^2 + \kappa^2(\omega)}{[1 + \eta(\omega)]^2 + \kappa^2(\omega)}$$

Geralmente, estudam-se as propriedades óticas dos sólidos executando-se medidas da refletividade em incidência normal, seguidas de uma análise Kramers-Kronig [As expressões de Kramers-Kronig relacionam as partes real e imaginária de  $\epsilon(\omega)$ ]. Obtêm-se assim as duas partes da constante dielétrica dependente da frequência,  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$ , ou as constantes óticas dependentes da frequência  $\eta(\omega)$  e  $\kappa(\omega)$ <sup>3</sup>.

Quando estudamos um sólido, consideramos também as contribuições dos vários processos eletrônicos das bandas de energia às propriedades óticas. Entre estes, temos o Processo Interbanda, que corresponde à condução eletrônica por portadores livres, razão pela qual estes processos são importantes em materiais condutores como os metais e os semicondutores degenerados.

rados.

O processo interbanda pode ser descrito pela teoria clássica de Drude, da qual se obtém <sup>3</sup> :

$$\epsilon = \epsilon_{\text{core}} + \frac{4\pi i}{\omega} \frac{n_0 e^2 \tau}{m(1 - i\omega\tau)},$$

onde  $\epsilon_{\text{core}}$  é a constante dielétrica do "core" (i.e., os elétrons ligados),  $n_0$  é a densidade de portadores e  $\tau$  é o tempo de relaxamento. Demonstra-se interessante verificar as formas desta expressão em dois casos limites : baixas frequências e altas frequências.

Em baixas frequências, i.e., quando  $\omega\tau \ll 1$ , vem que :

$$\epsilon \approx \epsilon_{\text{core}} + \frac{4\pi i n_0 e^2 \tau}{\omega m}$$

donde podemos obter as constantes óticas, ignorando por um momento a contribuição do "core". Então :

$$\sqrt{\epsilon} \approx \sqrt{\frac{4\pi n_0 e^2 \tau}{\omega m}} \sqrt{i}$$

Lembrando que  $\sqrt{i} = e^{\frac{\pi i}{4}}$  e efetuando os cálculos, obtemos:

$$\eta = \sqrt{\frac{2\pi n_0 e^2 \tau}{\omega m}} = \kappa$$

Portanto, no limite das baixas frequências,  $\eta = \kappa$ , sendo ambos números grandes. Teremos então  $R = 1$ , ou seja, 100% de refletividade, como mostra a figura (I.1)<sup>1</sup>. Chegamos à conclusão que, segundo a teoria de Drude, em baixas frequências um material com portadores livres é um perfeito refletor.

Em altas frequências, i.e., quando  $\omega\tau \gg 1$ , teremos:

$$\epsilon \approx \epsilon_{\text{core}} - \frac{4\pi n_0 e^2}{m\omega^2} \tag{1}$$

e, no limite de alta frequência, podemos desprezar a contribuição por portadores livres. Então :

$$\sqrt{\epsilon} \approx \sqrt{\epsilon_{\text{core}}} = \text{real} ,$$

donde temos que :

$$n > 0 , \quad \kappa = 0 \quad \text{e} \quad R \rightarrow \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} ,$$

onde  $n = \sqrt{\epsilon_{\text{core}}}$

Portanto, a contribuição de Drude no limite das altas frequências é menos importante, e o material comporta-se como um dielétrico.

Podemos enfim concluir que em frequências muito baixas os sólidos com portadores livres apresentam um comportamento metálico em suas propriedades óticas, enquanto que em frequências muito altas, eles se comportam como um isolante.

Uma frequência característica, na qual o material muda seu comportamento de metálico a dielétrico, é a chamada frequência de plasma  $\omega_p$ . Ela é definida como a frequência na qual a parte real da constante dielétrica se anula. Então, considerando  $\omega = \omega_p$  e  $\epsilon_1 = 0$ , efetuando os cálculos em (1) e lembrando que  $(-\frac{1}{\omega_p^2 \tau^2})$  é muito pequeno, obtemos :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m \epsilon_{\text{core}}}$$

Considerando o comportamento de  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  para um metal na faixa de frequências em torno e acima da frequência de plasma [ver fig. (I.1)] , observamos que em altas frequências  $\omega \gg \omega_p$ , a parte real da constante dielétrica se aproxima da unidade, e a parte imaginária torna-se muito pequena, aproximando

do-se de zero.

Sob estas condições, a constante ótica  $\eta$  permanece finita ( $n \approx \epsilon_1 \rightarrow 1$ ) e o coeficiente de extinção tende para zero. Isto significa que o material torna-se transparente no ultra-violeta.

Por outro lado, quando  $\omega < \omega_p$  a parte real da constante dielétrica  $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$  torna-se negativa, o índice  $n$  tende a anular-se, e  $\kappa$  tende a aumentar quando  $\omega$  diminui, ou seja, o material torna-se refletor. Se não houver amortecimento ocorre reflexão total, enquanto que no caso contrário a onda penetra no metal, mas é rapidamente atenuada.

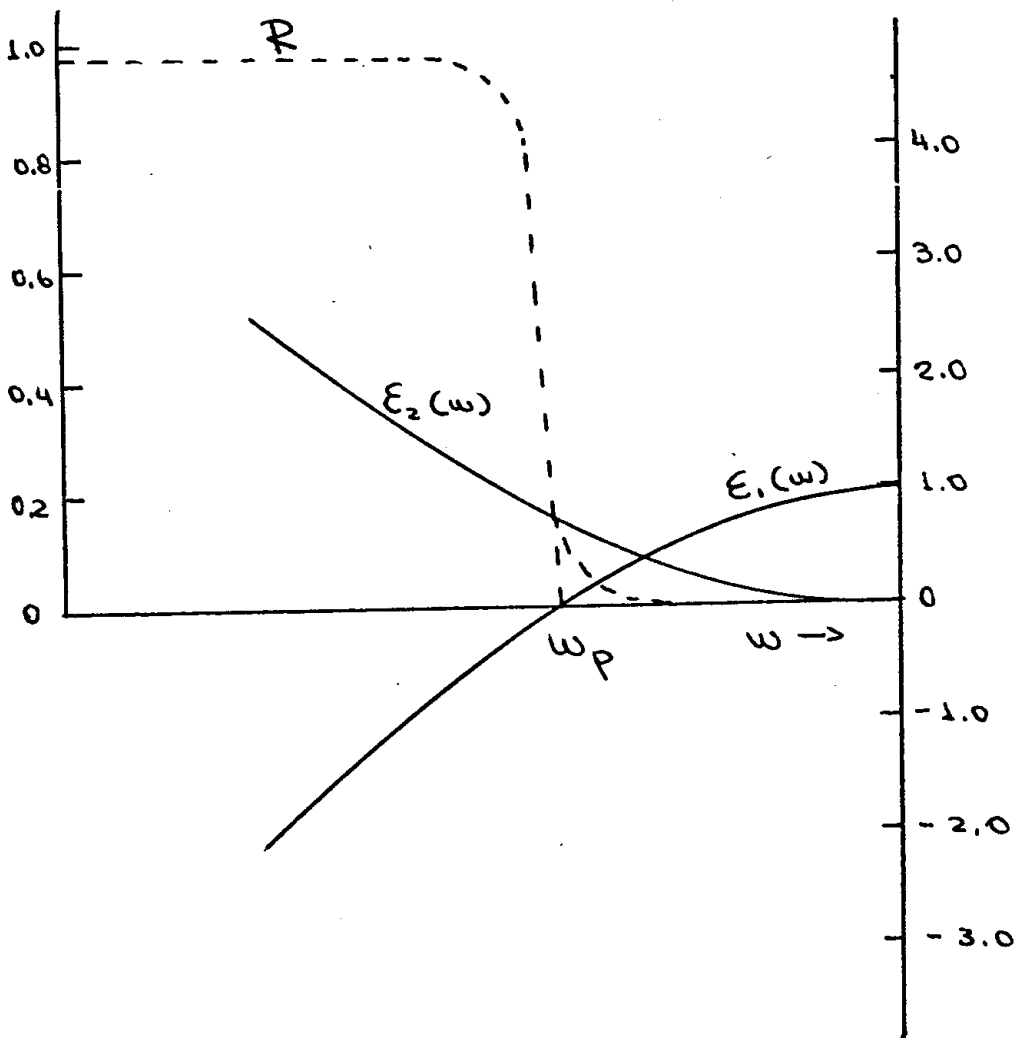


FIGURA (I.1)

Nos metais, por causa da alta absorção ótica em baixas frequências, os efeitos causados por portadores livres são quase sempre estudados aplicando-se técnicas de refletividade. Para eles, a condutividade por portadores livres parece ser bem explicada pela teoria de Drude, enquanto que para estudar os efeitos causados pelos portadores livres nos semicondutores é usualmente mais conveniente usar técnicas de absorção.

Nos metais, a absorção por portadores livres é extremamente importante, e os limites que se consideram para tal efeito são :  $\omega\tau \ll 1$ ,  $\omega \ll \omega_p$  e  $|\epsilon_{core}| \ll \frac{4\pi\sigma}{\omega}$ ,

de modo que  $\eta \approx \kappa$ ,  $\epsilon \approx \epsilon_2 \approx 2\kappa^2$

do que se conclui :  $\kappa = \sqrt{\frac{2\pi n_0 e^2 \tau}{m^* \omega}}$ .

Então, o coeficiente de absorção assume o valor :

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \sqrt{\frac{8\pi\omega n_0 e^2 \tau}{m^* c^2}}$$

Como o observável mais conveniente para os metais é a refletividade, e como neste limite  $\eta \approx \kappa$ , temos :

$$R \approx 1 - 2 \sqrt{\frac{m^* \omega}{2\pi n_0 e^2 \tau}}$$

Esta é a relação de Hagens-Rubens<sup>3</sup>, válida para metais na região infra-vermelha do espectro. Esta fórmula também aplica-se a semicondutores degenerados, abaixo da frequência de plasma.

## CAPÍTULO II

### ESTADOS METÁLICOS NORMAIS E NÃO NORMAIS

#### 1. A Aproximação de Hartree-Fock Normal (HFN)

Um sistema de  $N$  elétrons, se negligenciamos os termos dependentes do spin, apresenta o hamiltoniano :

$$H = H_0 + V \quad , \quad \text{onde} \quad (1)$$

$$H = H(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad ,$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N H_0(\xi_i) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + V(\xi_i) \right]$$

é o hamiltoniano que o sistema teria se os elétrons não interagissem, e

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\xi_i, \xi_j)$$

é a energia potencial devida à interação coulombiana entre os elétrons.

Faremos as seguintes hipóteses :

A. Se  $v(\xi_i, \xi_j) = 0$  ou desprezível, a equação de Schrödinger para o sistema será :

$$H\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = E\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad , \quad (2)$$

onde  $\psi(\xi)$  é uma função de onda dependente das coordenadas dos elétrons individualmente, portanto a equação (2) pode ser separada em  $N$  equações da forma :

$$H_0(\xi_i) \phi_{ni}(\xi_i) = \epsilon_{ni} \phi_{ni}(\xi_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad .$$

sendo  $\sum_{i=1}^N \epsilon_{ni} = E$  .

A função de onda  $\psi(\xi)$  deve ser totalmente antissimétrica, porque estamos estudando um sistema de fêrmions. Ela pode ser representada por um determinante de Slater.

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\| \phi_{ni}(\xi_i) \right\|_{(N \times N)} \quad , \quad (3)$$

sendo as  $\phi$ 's normalizadas e ortogonais.

B. Se  $v(\xi_i, \xi_j) \neq 0$  ou não desprezível, o hamiltoniano é dado por :

$$H(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N H_0(\xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\xi_i, \xi_j) \quad , \quad (4)$$

e a equação de Schrödinger correspondente será :

$$H\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = E\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (5)$$

Como os termos de interação presentes nesta equação dependem das coordenadas de dois elétrons, ela não pode ser separada em N equações dependentes cada uma de apenas um elétron, como no caso (A). Somos então obrigados a introduzir métodos aproximados de resolução. Um deles é o Método de Hartree-Fock Normal (HFN), que consiste na escolha de um conjunto completo de funções de onda de um elétron tal que o determinante produza a melhor aproximação possível para a energia<sup>9</sup>.

Baseados no princípio variacional, procuramos então funções que minimizem a energia, ou seja, funções  $\psi_{HF}$  tais

$$\delta \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = 0 \quad , \quad \text{sendo} \quad (6)$$

$$\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle = 1 \quad \text{e onde}$$

$\psi_{HF} = \det \|\phi(\xi)\|$  é a função escolhida que nos dará uma Energia de Hartree-Fock :  $E_{HF} \{ \psi \} \geq E_g$  , sendo  $E_g$  a energia do estado fundamental. Observe-se que a equação (6) fornece um valor extremo para a energia, mas não necessariamente o mínimo absoluto.

Obtemos então a equação :

$$\langle \phi_n(\xi) | \epsilon(\xi) | \phi_n(\xi) \rangle = \langle \phi_n(\xi) | \epsilon_n | \phi_n(\xi) \rangle \quad , \quad (7)$$

onde  $n$  representa, no caso de elétrons em sólidos cristalinos, o conjunto de índices  $\vec{K}$ ,  $\alpha$  e  $\sigma$  , sendo  $\vec{K}$  o número de onda,  $\alpha$  o índice de banda e  $\sigma$  o índice de spin.

Na equação (7) temos que :

$$\langle \phi_n(\xi) | \epsilon(\xi) | \phi_n(\xi) \rangle = \langle \phi_n | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\xi}^2 + V(\xi) | \phi_n \rangle + \langle \phi_n | C(\xi) | \phi_n \rangle + \langle \phi_n | A(\xi) | \phi_n \rangle \quad , \quad \text{onde :}$$

$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\xi}^2$  é a energia cinética dos elétrons individuais ;

$V(\xi)$  é o potencial devido a campos externos (incluindo o potencial da rede) ;

$C(\xi)$  é a interação coulombiana entre os elétrons ;

$A(\xi)$  é a energia de troca ("exchange") entre os mesmos.

Note-se que os dois últimos operadores dependem das coordenadas de dois elétrons. Aplicados à função de onda, estes operadores produzem respectivamente :



$$C(\xi) \phi_n(\xi) = \sum_{n' \neq n}^N e^2 \int_{\sigma} \frac{|\phi_{n'}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3 r' ,$$

sendo  $\sum_{n'=1}^N |\phi_{n'}(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$  a densidade de carga, e

$$A(\xi) \phi_n(\xi) = - \sum_{n'=1}^N \int d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_{n'}^*(\vec{r}', \sigma') \phi_{n'}(\vec{r}, \sigma) .$$

Portanto, a integral será diferente de zero se  $\sigma = \sigma'$  e será nula se  $\sigma \neq \sigma'$ . Analisaremos a continuação o problema no formalismo da segunda quantização. O hamiltoniano de um sistema de  $N$  elétrons se escreve então :

$$H = \sum_{K, \sigma} \epsilon_K^0 C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{K, K', q \\ \sigma, \sigma'}} < K + q, K' - q | V | K', K > C_{K+q\sigma}^+ C_{K'-q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} C_{K\sigma} ,$$

$$K' - q | V | K', K > C_{K+q\sigma}^+ C_{K'-q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} C_{K\sigma} , \text{ onde :} \quad (8)$$

$$\sum_{K, \sigma} \epsilon_K^0 C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} = \sum_{K, \sigma} < K | \vec{p} | K > C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} + \sum_{K, \sigma} < K | V | K > C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma}$$

$\bar{e}$  o termo correspondente aos elétrons livres, e

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{K, K', q \\ \sigma, \sigma'}} < K + q, K' - q | V | K', K > C_{K+q\sigma}^+ C_{K'-q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} C_{K\sigma}$$

$\bar{e}$  o termo que representa a interação entre os elétrons.

Calculando a equação de movimento do sistema, obtemos<sup>8</sup>:

$$[H, C_{K\sigma}^+] = \epsilon_K^0 C_{K\sigma}^+ + \sum_{\substack{K', q \\ \sigma, \sigma'}} < K + q, K' - q | V | K', K >$$

$$C_{K+q\sigma}^+ C_{K'-q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} \quad (9)$$

Observemos que o último termo desta expressão contém três operadores, que se originam no termo de interação. Linearizaremos en-

tão a Aproximação Hartree-Fock Normal, ou seja, construiremos todas as combinações possíveis de pares de operadores com a forma  $C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma}$  e as substituiremos sob a forma de seus respectivos valores médios em um estado de base descrito por um único determinante de Slater :

$$\langle C_{\underline{K}\sigma}^+ C_{\underline{K}'\sigma'} \rangle = n_{\underline{K}\sigma} \delta_{\underline{K}\underline{K}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad , \quad \text{sendo}$$

$$n_{\underline{K}\sigma} = 1 \text{ se } |\underline{K}| < K_F \text{ e } n_{\underline{K}\sigma} = 0 \text{ se } |\underline{K}| > K_F \quad ,$$

onde  $K_F$  é o Momento de Fermi. Após a linearização, a equação (9) será escrita :

$$\begin{aligned} [H, C_{K\sigma}^+] &= \epsilon_K^0 C_{K\sigma}^+ + \sum_{K',\sigma'} \langle K, K' | V | K', K \rangle \\ & n_{K'\sigma'} C_{K\sigma}^+ - \sum_{K'} \langle K', K | V | K', K \rangle n_{K'\sigma} C_{K\sigma}^+ \quad , \quad (10) \end{aligned}$$

onde :

$\sum_{K',\sigma'} \langle K, K' | V | K', K \rangle n_{K'\sigma'}$  é o termo de interação "direto", e

$\sum_{K'} \langle K', K | V | K', K \rangle n_{K'\sigma}$  é o termo de troca . A soma :

$$\epsilon_K^0 + \sum_{K',\sigma'} \langle K, K' | V | K', K \rangle n_{K'\sigma'} - \sum_{K'} \langle K', K | V | K', K \rangle n_{K'\sigma} = \epsilon_K^{HF} \quad , \quad (11)$$

é a energia de Hartree-Fock coincidente com a fornecida pela equação (7) .

Podemos então escrever :

$$[H, C_{K\sigma}^+] = \epsilon_K^{HF} C_{K\sigma}^+ \quad , \quad \text{e pode-se mostrar que a equação de movimento para elétrons livres é :}$$

$$[H_0, C_{K\sigma}^+] = \epsilon_K^0 C_{K\sigma}^+$$

Portanto, a Aproximação de Hartree-Fock consiste em substituir a interação exata entre pares de eletrons por um campo médio que deve ser resolvido de modo autoconsistente. Estados descritos desta forma são o que denominaremos Estados Metálicos Normais.

A densidade de carga será dada por :

$$\rho(\vec{r}) = -e \langle \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \rangle , \text{ onde}$$

$\psi^\dagger(\vec{r})$  e  $\psi(\vec{r})$  são os operadores campo . Temos :

$$\psi^\dagger(\vec{r}) = \sum_{K,\sigma} \phi_{K\sigma}^*(\vec{r}) c_{K\sigma}^\dagger \quad \text{e}$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{K,\sigma} \phi_{K\sigma}(\vec{r}) c_{K\sigma} , \quad \text{logo}$$

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{K,\sigma} |\phi_{K\sigma}(\vec{r})|^2 n_{K\sigma}$$

Note-se que a densidade de carga segue uma distribuição periódica. Seu período, como era de se esperar, coincide com o da rede cristalina.

Para a densidade de magnetização temos :

$$M(\vec{r}) = \mu_e \langle \psi(\vec{r}) | \vec{\sigma} | \psi(\vec{r}) \rangle ; \text{ efetuando os cálculos, obtemos :}$$

$$M(\vec{r}) = \mu_e \sum_{K,\sigma} |\phi_K(\vec{r})|^2 \langle \sigma | \vec{\sigma} | \sigma \rangle n_{K\sigma}$$

Esta equação, quando restrita às ondas planas, assume a forma :

$$M(\vec{r}) = \mu_e \frac{N}{V} \sum_{\sigma} \langle \sigma | \vec{\sigma} | \sigma \rangle , \text{ ou seja}$$

$$M(\vec{r}) = \mu_e n \sum_{\sigma} \langle \sigma | \vec{\sigma} | \sigma \rangle$$

A última equação mostra claramente que, para as ondas planas, a

densidade de magnetização  $\bar{e}$  nula, e o estado fundamental  $\psi$   $\bar{e}$  pa ramagnético.

## 2. A Aproximação de Hartree-Fock Generalizada (HFG)

Apresentamos, de uma forma muito resumida, a discussão da aproximação HFN. Agora, nossa intenção é generalizar esta aproximação. Vimos que a HFN consiste em aproximar a função de onda por meio de um único determinante de Slater formado por funções de um elétron  $\phi_{K\sigma}(\xi)$ . Como generalização, propomos ainda a aproximação através de um único determinante de Slater (i.e. considerar quasi-eletrons independentes), mas utilizando funções de onda de uma partícula do tipo :

$$u_K \phi_K(\vec{r}) |\sigma\rangle + v_K \phi_{K+Q}(\vec{r}) |\sigma'\rangle \quad ,$$

onde os  $\phi_K(\vec{r})$  sejam soluções da HFN, e  $u_K$  e  $v_K$  (sendo  $u_K^2 + v_K^2 = 1$  por normalização) sejam parâmetros variacionais (a minimização da energia total é efetuada em relação a eles.).

A função de onda da HFN era :

$$\psi_{\text{HFN}} = \det || \phi_K(\vec{r}) |\sigma\rangle ||$$

Agora, usaremos a função de onda :

$$\psi_{\text{HFG}} = \det || u_K \phi_K(\vec{r}) |\sigma\rangle + v_K \phi_{K+Q}(\vec{r}) |\sigma'\rangle || = \det || \phi(\vec{r}, \xi) || \quad (12)$$

onde :

$$\phi(\vec{r}, \xi) = u_K \phi_K(\vec{r}) |\sigma\rangle + v_K \phi_{K+Q}(\vec{r}) |\sigma'\rangle \quad ,$$

sendo  $u_K^2 + v_K^2 = 1$  e os  $\phi_K(\vec{r})$  soluções da HFN.

Para efetuar a minimização, faremos :

$$\delta \langle \psi_{HFG} | H | \psi_{HFG} \rangle = 0$$

Usaremos o formalismo da segunda quantização, porque este nos permite um tratamento simplificado e, além disto, é o mais adequado ao nosso trabalho posterior.

O hamiltoniano básico do sistema é o da equação (8), e a equação de movimento para  $C_{K\sigma}^+$  é fornecida em (9).

A linearização da Aproximação de Hartree-Fock Generalizada, usando a função de onda (11), nos conduz a :

$$\langle C_{K\sigma}^+ C_{K'\sigma'} \rangle = n_{K\sigma} \delta_{KK'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad e$$

$$\langle C_{K\sigma}^+ C_{K'\sigma'} \rangle = b_{K\sigma} \delta_{KK'-Q} \delta_{\sigma\sigma'} \quad ,$$

onde Q é um vetor de onda a ser especificado. Tomando o termo de interação da equação (9) e fazendo as combinações possíveis de pares de operadores, obtemos :

$$\begin{aligned} [H, C_{K\sigma}^+] &= \epsilon_K^0 C_{K\sigma}^+ + \sum_{K',\sigma'} \langle K, K' | V | K', K \rangle n_{K'\sigma'} C_{K\sigma}^+ - \sum_{K'} \langle K', K | V | K', K \rangle \\ &|V| K', K \rangle n_{K'\sigma} C_{K\sigma}^+ + \sum_{K',\sigma'} \langle K+Q, K'-Q | V | K', K \rangle b_{K'\sigma'} \\ &C_{K+Q\sigma}^+ - \sum_{K'} \langle K', K+Q | V | K'+Q, K \rangle b_{K'\sigma} C_{K+Q\sigma}^+ \quad , \end{aligned}$$

onde podemos imediatamente identificar uma parte desta equação como sendo a energia de Hartree-Fock Normal dada pela equação (11). Ao termo restante chamaremos :

$$-\Delta_K = \sum_{K',\sigma'} \langle K+Q, K'-Q | V | K', K \rangle b_{K'\sigma'} - \sum_{K'} \langle K', K+Q | V | K'+Q, K \rangle b_{K'\sigma}$$

Então :

$$\left[ H, C_{K\sigma}^+ \right] = i\hbar C_{K\sigma}^+ = \omega C_{K\sigma}^+ = \epsilon_K^{\text{HFN}} C_{K\sigma}^+ - \Delta_K C_{K+Q\sigma}^+ \quad (13)$$

Como esta equação de movimento contém, em relação à equação (9), um termo a mais em que aparece o operador  $C_{K+Q\sigma}^+$ , faz-se necessário calcular a equação de movimento deste operador, Efetuando-se, obtemos :

$$\left[ H, C_{K+Q\sigma}^+ \right] = \epsilon_{K+Q}^0 C_{K+Q\sigma}^+ + \sum_{K', \sigma', q} \langle K+Q+q, K'-q | V | K', K+Q \rangle C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K'-q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'}$$

A generalização da Aproximação de Hartree-Fock produz então :

$$\left[ H, C_{K+Q\sigma}^+ \right] = i\hbar C_{K+Q\sigma}^+ = \omega C_{K+Q\sigma}^+ = \epsilon_{K+Q}^{\text{HFN}} C_{K+Q\sigma}^+ - \Delta_K^* C_{K\sigma}^+ \quad (14)$$

Fazendo  $\epsilon_K^{\text{HFN}} = \bar{\epsilon}_K$ , as equações (13) e (14) podem ser reescritas :

$$(\omega - \bar{\epsilon}_K) C_{K\sigma}^+ + \Delta_K C_{K+Q\sigma}^+ = 0$$

$$\Delta_K^* C_{K\sigma}^+ + (\omega - \bar{\epsilon}_{K+Q}) C_{K+Q\sigma}^+ = 0 \quad ,$$

cujo determinante secular  $\bar{\epsilon}$  :

$$\begin{vmatrix} (\omega - \bar{\epsilon}_K) & \Delta_K \\ \Delta_K^* & (\omega - \bar{\epsilon}_{K+Q}) \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

Resolvendo a equação (15), obtemos o novo espectro de energia de quasi-partículas :

$$\omega^{\pm} = \frac{1}{2} (\bar{\epsilon}_{K+Q} - \bar{\epsilon}_K) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (\bar{\epsilon}_{K+Q} - \bar{\epsilon}_K)^2 + |\Delta_K|^2}$$

Para proceder no cálculo da energia total do sistema em seu estado fundamental, fixaremos o valor do número de onda  $\vec{Q}$  na metade de um vetor da rede recíproca, e faremos  $|\sigma\rangle = |\sigma'\rangle$  nas funções de onda de uma quasi-partícula. Desta forma, o potencial autoconsistente tem periodicidade igual ao dobro da do potencial da rede, com a primeira zona de Brillouin reduzindo-se à metade. Deste modo, a energia do estado fundamental será escrita :

$$E_0 = \sum_{K,\sigma}^{(1)} \left[ \bar{\epsilon}_K \cos^2 \theta_K + \bar{\epsilon}_{K+Q} \sin^2 \theta_K - \Delta_K \sin 2\theta_K \right],$$

onde  $\sum_{K,\sigma}^{(1)}$  é a soma sobre a nova zona de Brillouin reduzida.

A função de onda do estado fundamental tem sido escolhida como sendo :

$$|\psi_0\rangle = \prod_{K,\sigma}^{(1)} \left[ \cos \theta_K c_{K\sigma}^+ + \sin \theta_K c_{K+Q\sigma}^+ \right] |0\rangle,$$

o que indica que estão ocupados os N primeiros estados de uma quasi-partícula de mais baixa energia  $\omega_K^-$ . Minimizando esta energia, obtemos :

$$\operatorname{tg} 2\theta_K = \frac{2\Delta_K}{\bar{\epsilon}_{K+Q} - \bar{\epsilon}_K}, \quad \text{donde :}$$

$$\Delta_K = \sum_{K'}^{(1)} \left[ V(Q) - V(K-K') \right] \sin \theta_{K'} \cos \theta_{K'} =$$

$$= \sum_{K'}^{(1)} \frac{\Delta_{K'} \left[ V(Q) - V(K-K') \right]}{\sqrt{\bar{\epsilon}_{K'+Q} - \bar{\epsilon}_{K'} + 4\Delta_{K'}^2}}, \quad (16)$$

que é a equação de auto-consistência.

Voltando aos exemplos usados na HFN e utilizando agora a função de onda escolhida na HFG, obtemos para a densidade de carga :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_K^{(1)} \left[ \cos^2 \theta_K |\phi_K(\vec{r})|^2 + \sin^2 \theta_K |\phi_{K+Q}(\vec{r})|^2 + \sin \theta_K \cos \theta_K \left[ \phi_K^*(\vec{r}) \phi_{K+Q}(\vec{r}) + \phi_{K+Q}^*(\vec{r}) \phi_K(\vec{r}) \right] \right]$$

Aproximando as funções  $\phi$  por ondas planas, obtemos :

$$\rho(\vec{r}) = 1 + \frac{1}{N} \sum_K^{(1)} \sin 2\theta_K \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) = 1 + A \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) \quad (17)$$

Como  $\sin 2\theta_K$  é proporcional a  $\Delta_K$ , vem que se :

$\Delta_K \rightarrow 0$  então  $\sin 2\theta_K \rightarrow 0$  e portanto  $\rho(\vec{r}) = 1$ , que é a densidade de carga do estado normal com ondas planas.

A equação (17) mostra claramente que o estado fundamental do sistema, descrito pela função de onda  $|\psi_0\rangle$ , apresenta uma densidade de carga estática com uma periodicidade  $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{Q}|}$ .

É fácil verificar que a densidade de magnetização é zero, e portanto não se tem ordem magnética. Estados descritos desta forma são o que denominaremos Estados Metálicos Não Normais.



CAPÍTULO III

CONSTANTE DIELÉTRICA DE METAIS NORMAIS

Consideremos um gás de elétrons com sua carga neutralizada por uma distribuição de cargas positivas. Introduzamos uma carga de prova no sistema; consideremos que tal carga varia espacial e temporalmente segundo a expressão :

$$-er_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + C.C.$$

Esta densidade de "carga externa" introduzida no gás em um ponto  $\vec{r}$  está relacionada com o vetor  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  por meio da equação de Poisson<sup>8</sup> :

$$\text{div} \vec{D}(\vec{r}, t) = 4\pi e r_0 (e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + C.C.) \quad (1)$$

O campo externo atua na polarização do sistema de elétrons. As flutuações de carga induzida podem ser consideradas como responsáveis por um campo  $\vec{E}_p$ . De acordo com as leis da eletrostática, o campo elétrico dentro do sistema  $\vec{E}$  :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{D}(\vec{r}, t) + \vec{E}_p(\vec{r}, t) \quad (2)$$

onde  $\vec{E}_p(\vec{r}, t)$  pode ser relacionado à densidade de carga de polarização pela equação :

$$\text{div} \vec{E}_p(\vec{r}, t) = 4\pi e \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle \quad (3)$$

Quando tratamos com dielétricos, podemos modificar esta equação, a fim de levar em consideração um termo de superfície devido à acumulação de carga em torno da amostra. Tal termo não aparece no presente caso porque admitimos o sistema como

Tomando o divergente de (2) e substituindo nele os valores dados em (1) e (3), obtemos :

$$\text{div} \vec{E}(\vec{r}, t) = 4\pi e(r_0) \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle, \quad (4)$$

que é a equação que relaciona o campo elétrico às flutuações de carga externa e induzida. Tomando as transformadas de Fourier de (1) e (4), temos :

$$i\vec{q}\vec{D}(q, \omega) = 4\pi e r_0 \quad (5.a)$$

$$i\vec{q}\vec{E}(q, \omega) = 4\pi e(r_0 + \langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle) \quad (5.b)$$

Para um campo macroscópico, estas equações expressam as leis usuais da eletrostática para um material dielétrico. Extendendo-as ao nível microscópico e considerando-as aplicáveis a todos os valores de onda  $\vec{q}$  e frequências  $\omega$ , elas correspondem a campos que variam de um modo arbitrário (e rápido) no espaço e no tempo.

Admitamos que a resposta dielétrica dos elétrons  $\langle \rho \rangle$  é proporcional ao campo aplicado  $\vec{D}$ . Tal seria o caso quando o campo externo fosse suficientemente fraco. Nesta situação, ao se calcular a resposta do sistema podemos desprezar termos acoplados proporcionais a  $D^2$ . Além disto, podemos escrever, em analogia com as leis da eletrostática<sup>8</sup> :

$$\vec{E}(q, \omega) = \frac{\vec{D}(\vec{q}, \omega)}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}, \quad (6)$$

onde  $\epsilon(\vec{q}, \omega)$  é a constante dielétrica dependente da frequência  $\omega$  e do vetor de onda  $\vec{q}$ , ou seja, é a generalização (a campos que variam no espaço e no tempo) da constante dielétrica homogênea da eletrostática.

Tomando o valor de  $\vec{D}(\vec{q}, \omega)$  na equação (6) e substituindo-o em (5.a), invertendo a ordem das equações (5) e dividindo-as membro a membro, obtemos :

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} - 1 = \frac{\langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle}{r_0} = 4\pi\chi(\vec{q}, \omega) \quad , \quad (7)$$

onde  $\chi(\vec{q}, \omega)$  é a susceptibilidade elétrica do sistema.

Neste ponto, faremos contato com a técnica das funções de Green, usando os métodos descritos no clássico artigo de Zubarev<sup>12</sup>. Podemos escrever :

$$\chi(\vec{q}, \omega) = 2\pi \frac{\langle \langle \rho(q) | V(0); \omega \rangle \rangle}{r_0} \quad (8)$$

sendo a energia de interação com a carga de prova dada por :

$$V(t) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left[ r_0 \rho^+(\vec{q}, t) e^{-i\omega t} + C.C. \right]$$

onde  $\rho(q) = \sum_{K\sigma} c_{K+q\sigma}^+ c_{K\sigma}$

e  $c_{K+q\sigma}^+$  e  $c_{K\sigma}$  são respectivamente operadores de criação de elétrons de spin  $\sigma$  no estado de ondas planas  $|K+q\rangle$ , e de aniquilação de elétrons de spin  $\sigma$  no estado  $|K\rangle$ . Levando estes valores à equação (8), obtemos :

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{q^2} \sum_{\substack{K, \sigma, \\ K', \sigma'}} \langle \langle c_{K+q\sigma}^+ c_{K\sigma} | c_{K'\sigma'}^+ c_{K'+q\sigma'}; \omega + i\epsilon \rangle \rangle \quad (9)$$

Resolvendo as equações de movimento para as funções de Green, tomando o termo de interação e linearizando na aproximação de Hartree-Fock Normal, obtemos :

$$\begin{aligned}
 \omega \langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | C_{K'\sigma'}^+ C_{K'+q\sigma'} ; \omega + is \rangle\rangle &= \\
 &= - \frac{\delta_{KK'} \delta_{\sigma\sigma'}}{2\pi} (n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}) + (\epsilon_K^{HF} - \epsilon_{K+q}^{HF}) \\
 \langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | C_{K'\sigma'}^+ C_{K'+q\sigma'} ; \omega + is \rangle\rangle &- \\
 &- (n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}) V(q) \sum_{K'',\sigma''} \langle\langle C_{K''+q\sigma''}^+ C_{K''\sigma''} | C_{K'\sigma'}^+ C_{K'+q\sigma'} ; \\
 &\omega + is \rangle\rangle , \tag{10}
 \end{aligned}$$

onde desprezamos os termos de troca. Levando estes valores à equação (9) e esta por sua vez à equação (7), obtemos :

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + V(q) F(q, \omega) ,$$

ou explicitamente :

$$\begin{aligned}
 \epsilon(q, \omega) &= 1 + V(q) \text{ p.v. } \sum_{K, \sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+q}} - \\
 &- i\pi V(q) \sum_{K, \sigma} (n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}) \delta(\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+q}) , \tag{11}
 \end{aligned}$$

donde obtemos :

$$\text{Re } \epsilon(q, \omega) = 1 + V(q) \text{ p.v. } \sum_{K, \sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+q}}$$

ou

$$\text{Re } \epsilon(q, \omega) = 1 + V(q) F'(q, \omega) \tag{12}$$

e

$$\text{Im } \epsilon(q, \omega) = - \pi V(q) \sum_{K, \sigma} (n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}) \delta(\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+q}) , \text{ ou}$$

$$\text{Im } \epsilon(q, \omega) = - V(q) F''(q, \omega)$$

No limite dos grandes comprimentos de onda, teremos :

$$F'(q, \omega) = \text{p.v.} \sum_K \left( - \frac{\vec{q} \cdot \vec{K}}{K} \right) \frac{\delta(K - K_F)}{\omega + \frac{q}{m}}$$

que após integração produz :

$$F'(q, \omega) = \frac{m K_F}{2\pi^2 \hbar^2} \left[ 1 - \frac{\omega}{2q v_F \hbar} \ln \left| \frac{\omega + \hbar q v_F}{\omega - \hbar q v_F} \right| \right], \quad (13)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi, e

$$F''(q, \omega) = - \pi \sum_K \frac{q}{K_F} K \delta(K - K_F) \delta\left(\omega + \frac{\vec{K} \cdot \vec{q}}{m}\right),$$

que após integração produz :

$$F''(q, \omega) = 0 \quad \text{se} \quad \left| \frac{\omega}{\hbar q v_F} \right| > 1 \quad \text{e} \quad (14)$$

$$F''(q, \omega) = \left( \frac{m K_F}{2\pi^2 \hbar^2} \right) \left( \frac{\omega}{2\hbar q v_F} \right), \quad \text{se} \quad \left| \frac{\omega}{\hbar q v_F} \right| \leq 1$$

Levando (13) e (14) à equação (12), obtemos as partes real e imaginária da constante dielétrica dos Metais Normais :

$$\text{Re } \epsilon(q, \omega) = 1 + V(q) \frac{m K_F}{2\pi^2 \hbar^2} \left[ 1 - \frac{\omega}{2\hbar q v_F} \ln \left| \frac{\omega + \hbar q v_F}{\omega - \hbar q v_F} \right| \right]$$

$$\text{Im } \epsilon(q, \omega) = 0 \quad \text{se} \quad \left| \frac{\omega}{\hbar q v_F} \right| > 1 \quad (15)$$

$$\text{Im } \epsilon(q, \omega) = - \pi V(q) \frac{m \omega K_F}{4\pi^2 \hbar^3 q v_F}, \quad \text{se} \quad \left| \frac{\omega}{\hbar q v_F} \right| \leq 1$$

A figura (III.1)<sup>9</sup> mostra a representação gráfica de  $\text{Im } \epsilon(q, \omega)$ .

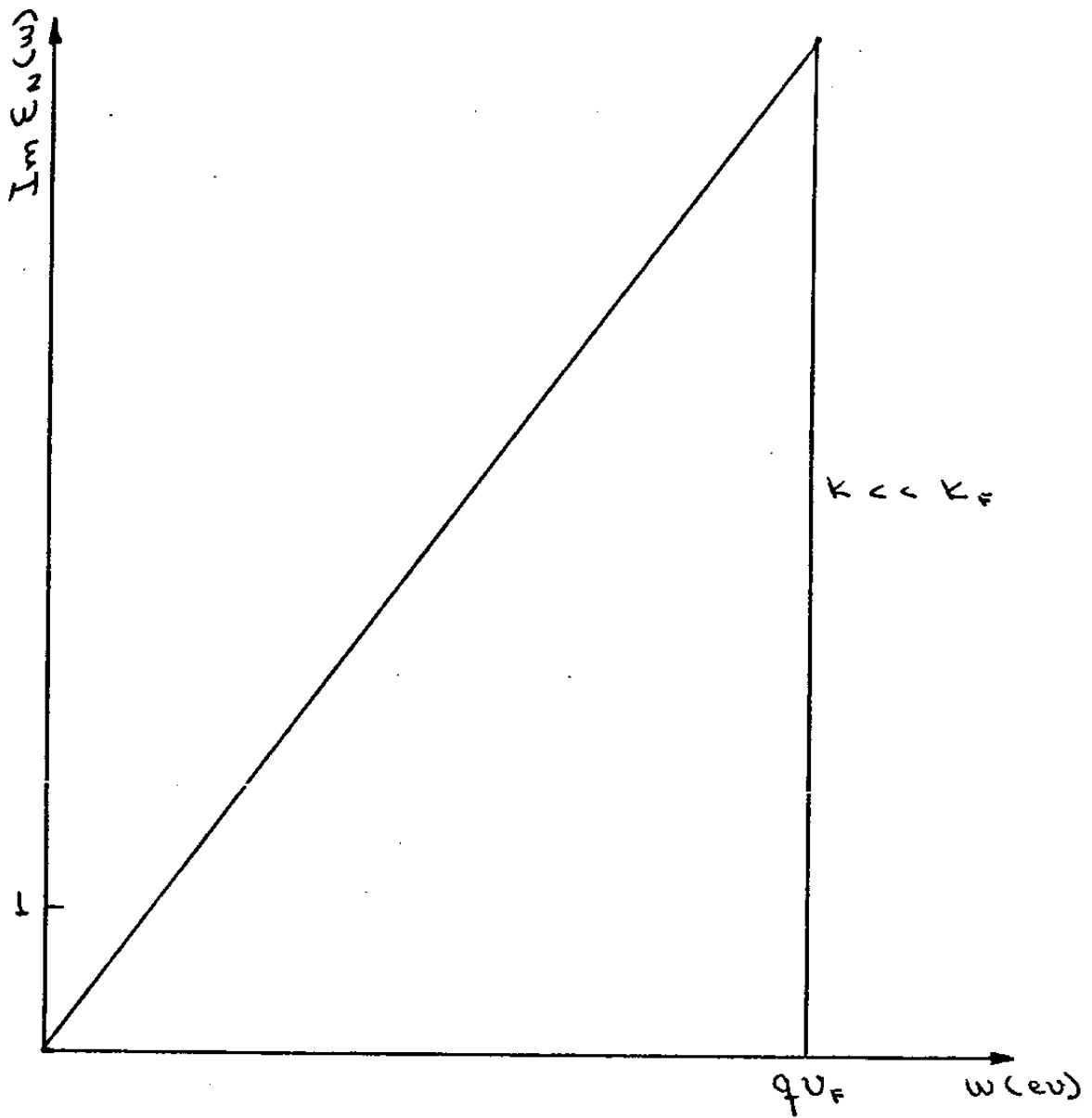


FIGURA (III.1)

Uma vez obtida a constante dielétrica H.F.N., o coeficiente de absorção deste sistema será dado por<sup>3</sup> :

$$\alpha_N(\omega) = -\omega \operatorname{Im} \epsilon(\omega) \quad , \quad (16)$$

quando estivermos no limite dos grandes comprimentos de onda,

ou seja, quando  $q \approx 0$  .

Faz-se interessante tentar uma discussão dos aspectos físicos da constante dielétrica, em particular, das correções de campo locais. Estas nos levam a uma expressão da forma<sup>5</sup> :

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^0 \quad ,$$

que é a mais apropriada para materiais metálicos. Esta é uma aproximação RPA ("Random Phase Approximation"), que consiste no que exporemos a seguir :

Suponhamos um material colocado entre as placas planas de um condensador, conforme mostra a figura (III.2). Consideremos um dado elétron situado no ponto M. Faz-se uma estimativa do campo elétrico local ( $E_{loc}$ ) atuando sobre o elétron e imaginando que todo o material que circunda o elétron e que está contido no interior de uma esfera imaginária centrada no elétron foi removido. O campo local é então dado por quatro contribuições :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad , \quad \text{onde :}$$

$\vec{E}_0$  é o campo externo gerado pelas cargas reais  $\pm Q_0$  sobre as placas do condensador.

$\vec{E}_1$  é o campo de polarização externo à esfera, proveniente das cargas  $\pm Q_1$  . Seu valor é igual a  $-4\pi P$  .

$\vec{E}_2$  é o campo macroscópico resultante das cargas  $\pm Q_2$  de polarização, situadas sobre a superfície da esfera.

$\vec{E}_3$  é o campo macroscópico produzido pelas cargas que foram removidas do interior da esfera.

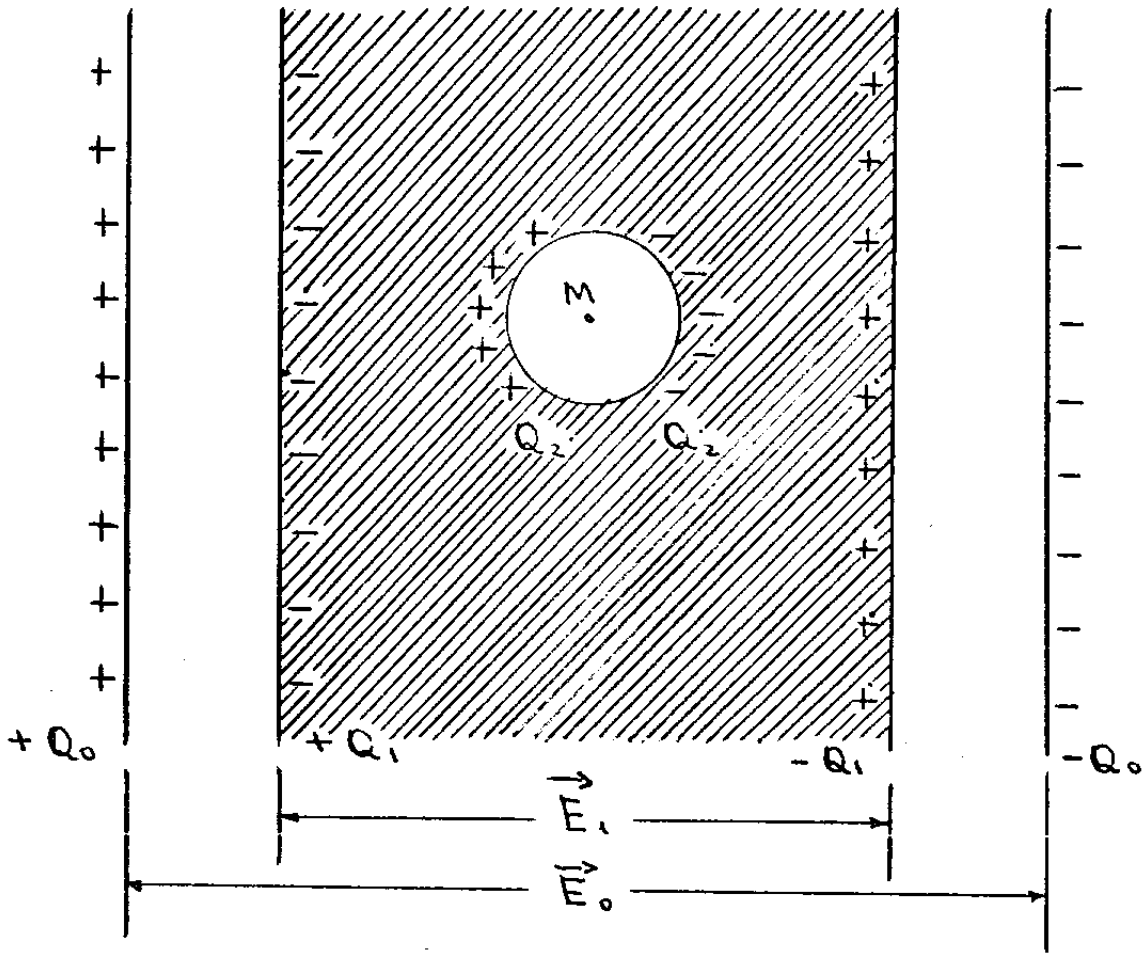


FIGURA (III.2)

Se  $\chi^0$  é a polarizabilidade microscópica, teremos :

$$P = \chi^0 E_{loc}$$

Seria agora necessário calcular  $\epsilon$  (a constante dielétrica), que é definida por<sup>10</sup> :

$$\epsilon = \frac{E}{E - 4\pi P}$$



De um modo qualitativo, podemos ver quais são os efeitos da interação coulombiana sobre estas quantidades. Seja  $\rho(0)$  a distribuição de cargas na ausência do campo elétrico aplicado ( $E_0 = 0$ ) e seja  $\delta\rho(E_0)$  a distorção desta distribuição provocada por  $E_0$ . O efeito de  $\rho(0)$  é modificar as forças de restauração - que atuam sobre o elétron em M, além de mudar a polarizabilidade  $\chi_0$ ; este é um efeito potencial, que pode ser descrito por uma apropriada modificação na massa do elétron. Por outro lado, o efeito de  $\delta\rho(E_0)$  é mudar o campo elétrico no ponto M, dando lugar às correções  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$ , que são as chamadas correções de campo local. Considerando a interação coulombiana e desprezando o potencial e as correções de campo local, obtemos :

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^0 \quad ,$$

que é a constante dielétrica para elétrons livres e é chamada - Constante Dielétrica na Aproximação RPA .

CAPÍTULO IV

CONSTANTE DIELÉTRICA DE METAIS NÃO NORMAIS

No Capítulo III, obtivemos a constante dielétrica para metais normais linearizando, na Aproximação de Hartree-Fock-Normal, o termo de interação das equações de movimento para as funções de Green do par de operadores  $C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma}$ . Resolveremos agora as equações de movimento para as funções de Green dos pares de operadores  $C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma}$  e  $C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma}$ , e em lugar de efetuar a linearização na aproximação HFN vamos generalizar esta do modo especificado no Capítulo II, na parte que se refere aos Estados Metálicos Não Normais.

Depois de executar os cálculos, obtemos os seguintes resultados :

$$\begin{aligned}
 [C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma}, H] &= (\epsilon_K^{HF} - \epsilon_{K+q}^{HF}) C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} - (n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}) V(q) \\
 &\quad \sum_{K'\sigma'} C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} + b_{K\sigma} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'+Q\sigma'} - b_{K+q\sigma} \\
 &\quad \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} \\
 &\quad + \sum_{K'\sigma'} b_{K'+q\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma}
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 [C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma}, H] &= (\epsilon_{K+Q}^{HF} - \epsilon_{K+Q+q}^{HF}) C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} - \\
 &- (n_{K+Q\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}) V(q) \sum_{K'\sigma'} C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} + b_{K\sigma} \sum_{\sigma'} \\
 &W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} - b_{K+q\sigma} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} C_{K'+q\sigma'}^+ \\
 &C_{K'+Q\sigma'} - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma} + \sum_{K'\sigma'} b_{K'+q\sigma'} \\
 &W_{\sigma\sigma'} C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} \quad ,
 \end{aligned} \tag{2}$$

onde

$$n_{K\sigma} = \langle C_{K\sigma}^+ C_{K\sigma} \rangle ,$$

$$b_{K\sigma} = \langle C_{K\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} \rangle \text{ e}$$

$\sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} = \sum_{\sigma'} [U\delta_{\sigma\sigma'} - V(Q)]$  é a energia de interação. Ela é a diferença entre a interação de troca e a contribuição coulombiana associada com a componente  $Q$  da densidade de carga eletrônica.

Como podemos ver, as equações (1) e (2) estão acopladas aos pares de operadores  $C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma}$  e  $C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma}$ ; teremos então que calcular as equações de movimento para as funções de Green destes pares de operadores. Obteremos:

$$\begin{aligned}
 [C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma}, H] &= (\epsilon_K^{HF} - \epsilon_{K+Q+q}^{HF}) C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma} \\
 &+ (n_{K\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}) \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} \\
 &- b_{K\sigma} V(q) \sum_{K'\sigma'} C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'+Q\sigma'} + b_{K+q\sigma} V(q) \\
 &\sum_{K'\sigma'} C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+Q+q\sigma}^+ \\
 &C_{K+Q\sigma} + \sum_{K'\sigma'} b_{K'+q\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} \quad (3)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 [C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma}, H] &= (\epsilon_{K+Q}^{HF} - \epsilon_{K+q}^{HF}) C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} \\
 &- (n_{K+q\sigma} - n_{K+Q\sigma}) \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'+Q\sigma'} \\
 &- b_{K\sigma} V(q) \sum_{K'\sigma'} C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} + b_{K+q\sigma} V(q) \sum_{K'\sigma'} \\
 &C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'+Q\sigma'} - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} \\
 &+ \sum_{K'\sigma'} b_{K'+q\sigma'} W_{\sigma\sigma'} C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} \quad (4)
 \end{aligned}$$

Adicionando a estas quatro equações seus respectivos termos independentes e somando em  $K\sigma$  :

$$\begin{aligned}
 \sum_{K\sigma} \langle\langle c_{K+q\sigma}^+ c_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega_K} \\
 - \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega_K} v(q) \sum_{K'\sigma'} \langle\langle c_{K'+q\sigma'}^+ c_{K'\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 + \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega_K} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} \langle\langle c_{K'+Q+q\sigma'}^+ c_{K'\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle c_{K+q\sigma}^+ c_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega_K} \\
 + \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle c_{K+Q+q\sigma}^+ c_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega_K}, \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{K\sigma} \langle\langle c_{K+Q+q\sigma}^+ c_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{n_{K+Q\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega_{K+Q}} \\
 - \sum_{K\sigma} \frac{n_{K+Q\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega_{K+Q}} v(q) \sum_{K'\sigma'} \langle\langle c_{K'+Q+q\sigma'}^+ c_{K'+Q\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 + \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega_{K+Q}} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} \langle\langle c_{K'+q\sigma'}^+ c_{K'+Q\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle c_{K+Q+q\sigma}^+ c_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega_{K+Q}} \\
 + \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle c_{K+q\sigma}^+ c_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega_{K+Q}} \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_K} \\
 + \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega'_K} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} \langle\langle C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 - \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_K} V(q) \sum_{K'\sigma'} \langle\langle C_{K'+Q+q\sigma'}^+ C_{K'+Q\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega'_K} \\
 + \sum_{K'\sigma'} b_{K'+q\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega'_K} \tag{7}
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_{K+Q}} \\
 + \sum_{K\sigma} \frac{n_{K+Q\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega'_{K+Q}} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K'} \langle\langle C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'+Q\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 - \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_{K+Q}} V(q) \sum_{K'\sigma'} \langle\langle C_{K'+q\sigma'}^+ C_{K'\sigma'} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle \\
 - \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega'_{K+Q}} \\
 + \sum_{K'\sigma'} b_{K'+q\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \sum_{K\sigma} \frac{\langle\langle C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle}{\Omega'_{K+Q}} \tag{8}
 \end{aligned}$$

onde :

$$\Omega_K = \omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+q}$$

$$\Omega_{K+Q} = \omega - \epsilon_{K+Q} + \epsilon_{K+Q+q}$$

(9)

$$\Omega'_K = \omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+Q+q}$$

$$\Omega'_{K+Q} = \omega - \epsilon_{K+Q} + \epsilon_{K+q}$$

Para simplificar vamos usar a seguinte nomenclatura :

$$A_1(q, \omega) = \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle = \sum_K A_1(K, q) = \sum_K \rho_K$$

$$A_2(q, \omega) = \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle = \sum_K A_2(K, q) =$$

$$= \sum_K \rho_{K+Q}$$

(10)

$$B_1(q, \omega) = \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+Q+q\sigma}^+ C_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle = \sum_K B_1(K, q)$$

$$B_2(q, \omega) = \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+q\sigma}^+ C_{K+Q\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle = \sum_K B_2(K, q)$$

Os termos independentes serão grafados :

$$\begin{aligned}
 E_1(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega_K} \\
 E_2(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{n_{K+Q\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega_{K+Q}} \\
 E_3(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_K} \\
 E_4(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_{K+Q}}
 \end{aligned} \tag{11}$$

Teremos também os coeficientes :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega_K} V(q) = F(q, \omega) V(q) \\
 a_2 &= \sum_{K\sigma} \frac{n_{K+Q\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega_{K+Q}} V(q) \\
 b_1 &= \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega_{K+Q}} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \\
 b_2 &= \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_K} V(q) \\
 c_1 &= \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega'_K} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \\
 c_2 &= \sum_{K\sigma} \frac{n_{K+Q\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega'_{K+Q}} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} \\
 d_1 &= \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_K} V(q) \\
 d_2 &= \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega'_{K+Q}} V(q) \\
 \alpha &= \sum_{K'\sigma'} b_{K'\sigma'} W_{\sigma\sigma'}
 \end{aligned} \tag{12}$$



Com esta notação, as equações (5), (6), (7) e (8) podem ser expressas e agrupadas da forma :

$$\begin{aligned}
 A_1(q, \omega) &= - E_1(q, \omega) - a_1 A_1(q, \omega) + b_1 B_1(q, \omega) - \alpha \sum_K \frac{1}{\Omega_K} \\
 &\quad [B_2(K, q) - B_1(K, q)] \\
 A_2(q, \omega) &= - E_2(q, \omega) - a_2 A_2(q, \omega) + b_2 B_2(q, \omega) + \alpha \sum_K \frac{1}{\Omega_{K+Q}} \\
 &\quad [B_2(K, q) - B_1(K, q)] \tag{13}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_1(q, \omega) &= - E_3(q, \omega) - c_1 B_1(q, \omega) - d_1 A_2(q, \omega) - \alpha \sum_K \frac{1}{\Omega_K} \\
 &\quad [\rho_{K+Q} - \rho_K]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_2(q, \omega) &= - E_4(q, \omega) + c_2 B_2(q, \omega) - d_2 A_1(q, \omega) + \alpha \sum_K \frac{1}{\Omega_{K+Q}} \\
 &\quad [\rho_{K+Q} - \rho_K]
 \end{aligned}$$

É fácil verificar que :

$$a_1 = a_2, \quad b_1 = b_2, \quad c_1 = c_2 \quad \text{e} \quad d_1 = d_2$$

Considerando estas últimas igualdades e somando as equações (13) duas a duas, obtemos :

$$A_1 + A_2 = - (E_1 + E_2) - a_1(A_1 + A_2) + b_1(B_1 + B_2) + \alpha \sum_K \left[ \frac{1}{\Omega_{K+Q}} - \frac{1}{\Omega_K} \right] (B_2 - B_1) \quad (14)$$

$$B_1 + B_2 = - (E_3 + E_4) + c_1(B_1 + B_2) - d_1(A_1 + A_2) + \alpha \sum_K \left[ \frac{1}{\Omega_{K+Q}} - \frac{1}{\Omega_K} \right] (\rho_{K+Q} - \rho_K)$$

Temos que, quando

$$q \rightarrow 0 \rightarrow \Omega_K \approx \omega \quad \text{e} \quad \Omega_{K+Q} \approx \omega$$

Além disso, como :

$$\sum_K \frac{\rho_{K+Q}}{\Omega_K} = \sum_K \frac{\rho_K}{\Omega_{K+Q}} \quad \text{e} \quad \sum_K \frac{\rho_K}{\Omega_{K+Q}} = \sum_K \frac{\rho_{K+Q}}{\Omega_K} ,$$

as equações (14) reduzem-se a :

$$A_1 + A_2 = - (E_1 + E_2) - a_1(A_1 + A_2) + b_1(B_1 + B_2)$$

e

$$B_1 + B_2 = - (E_2 + E_3) + c_1(B_1 + B_2) - d_1(A_1 + A_2)$$

Resolvendo este sistema de equações obtemos :

$$\frac{1}{2} (A_1 + A_2) = \frac{-E_{12}(1 - c_1) - E_{34} b_1}{(1 + a_1)(1 - c_1) + d_1 b_1} , \quad (15)$$

sendo :

$$\frac{1}{2} (A_1 + A_2) = \sum_{K\sigma} \langle\langle C_{K+Q\sigma}^+ C_{K\sigma} | \rho^+(q); \omega + is \rangle\rangle = \frac{2\pi}{V(q)} \chi(q, \omega) ,$$

$$E_{12} = E_1 + E_2 = \frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega_K} ,$$

$$E_{34} = E_3 + E_4 = \frac{1}{2\pi} \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega_K} ,$$

$$c_1 = L(q, \omega) \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} = \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\Omega_K} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} ,$$

$$b_1 = P(q, \omega) \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} = \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega_K} \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'} ,$$

$$a_1 = F(q, \omega) V(q) = \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+q\sigma}}{\Omega_K} V(q)$$

e

$$d_1 = P(q, \omega) V(q) = \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\Omega_K} V(q)$$

Levando estes valores à equação (15), e esta à equação (7) do Capítulo III, obtemos :

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + F(q, \omega) V(q) + \frac{[P(q, \omega)]^2 V(q) \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'}}{1 - L(q, \omega) \sum_{\sigma'} W_{\sigma\sigma'}} ,$$

ou explicitamente :

$$\begin{aligned}
 \epsilon(q, \omega) = & 1 + V(q) F'(q, \omega) + \\
 & + \frac{V(q) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma} ([P'(q, \omega)]^2 - [P''(q, \omega)]^2) (1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})}{(1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2 + (L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2} \\
 & - \frac{2V(q) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma} P'(q, \omega) P''(q, \omega) L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma}}{(1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2 + (L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2} \\
 & - i \left\{ V(q) F''(q, \omega) + \right. \\
 & + \frac{V(q) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma} ([P'(q, \omega)]^2 - [P''(q, \omega)]^2) L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma}}{(1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2 + (L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2} \\
 & \left. + \frac{2V(q) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma} P'(q, \omega) P''(q, \omega) [1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma}]}{(1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2 + (L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma})^2} \right\},
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

onde  $F'(q, \omega)$  e  $F''(q, \omega)$  são dados pelas equações (13) e (14) do Capítulo III, e

$$L'(q, \omega) = p.v. \sum_{K\sigma} \frac{n_{K\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}}{\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+Q+q}}$$

$$L''(q, \omega) = \pi \sum_{K\sigma} (n_{K\sigma} - n_{K+Q+q\sigma}) \delta(\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+Q+q})$$

$$P'(q, \omega) = p.v. \sum_{K\sigma} \frac{b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}}{\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+Q+q}}$$

$$P''(q, \omega) = \pi \sum_{K\sigma} (b_{K\sigma} - b_{K+q\sigma}) \delta(\omega - \epsilon_K + \epsilon_{K+Q+q}),$$

que depois de integradas ficam :

$$\begin{aligned}
 L'(q, \omega) = & \frac{K_F m}{2\pi^2 \hbar^2} \left\{ 1 + \left[ \frac{K_F}{2Q} - \frac{m^2}{\hbar^4 Q^3 K_F} \left( \omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right)^2 \right] \right. \\
 & \ln \left| \frac{\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} + \frac{\hbar^2 Q K_F}{m}}{\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} - \frac{\hbar^2 Q K_F}{m}} \right| + \\
 & + \left[ \frac{K_F}{2Q} - \frac{m^2}{\hbar^4 Q^3 K_F} \left( \omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right)^2 \right] \\
 & \left. \ln \left| \frac{\omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} - \frac{\hbar^2 Q K_F}{m}}{\omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} + \frac{\hbar^2 Q K_F}{m}} \right| \right\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L''(q, \omega) = 0 \quad \text{se} \quad & \left| \left( \omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right) \frac{m}{\hbar^2 Q K_F} \right| > 1 \\
 \text{ou} \quad & \left| \left( \omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right) \frac{m}{\hbar^2 Q K_F} \right| > 1 \quad (18)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 L''(q, \omega) = I' - I'' \quad \text{se} \quad & \left| \left( \omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right) \frac{m}{\hbar^2 Q K_F} \right| \leq 1 \\
 \text{ou} \quad & \left| \left( \omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right) \frac{m}{\hbar^2 Q K_F} \right| \leq 1
 \end{aligned}$$

Nesta equação temos :

$$I' = \frac{m}{8\pi\hbar^2 Q} \left[ K_F^2 - \left( \omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right)^2 \left( \frac{m}{\hbar^2 Q} \right)^2 \right]$$

$$I'' = \frac{m}{8\pi\hbar^2 Q} \left[ K_F^2 - \left( \omega - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \right)^2 \left( \frac{m}{\hbar^2 Q} \right)^2 \right]$$

$$P'(q, \omega) = \frac{\Delta q m^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3 Q \epsilon_F^{1/2}} \left[ 1 - \frac{(\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m})^2}{(\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m})^2 - \frac{2\hbar^2 Q^2 \epsilon_F}{m}} \right] \quad (19)$$

$$P''(q, \omega) = 0 \quad \text{se} \quad \left| (\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}) \frac{m}{\hbar^2 K_F Q} \right| > 1 \quad (20)$$

$$P''(q, \omega) = - \frac{q \cdot \omega m}{16\pi \hbar^2 \Delta} \quad \text{se} \quad \left| (\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}) \frac{m}{\hbar^2 K_F Q} \right| \leq 1$$

A equação (16) fornece a constante dielétrica do gás de elétrons na aproximação HFG. Fazendo :

$$\text{Im } \epsilon_N(q, \omega) = - V(q) F''(q, \omega)$$

e

$$\text{Im } \epsilon_G(q, \omega) = - \frac{V(q) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'} (\left[ P'(q, \omega) \right]^2 - \left[ P''(q, \omega) \right]^2) L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'}}{(1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'})^2 + (L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'})^2} - \frac{2V(q) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'} P'(q, \omega) P''(q, \omega) (1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'})}{(1 - L'(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'})^2 + (L''(q, \omega) \sum_{\sigma} W_{\sigma\sigma'})^2}$$

podemos escrever :

$$\text{Im } \epsilon(q, \omega) = \text{Im } \epsilon_N(q, \omega) + \text{Im } \epsilon_G(q, \omega) \quad , \quad (21)$$

Como vemos a parte imaginária fica separada em duas partes, sendo - uma a parte imaginária da constante dielétrica intrabanda de metais normais  $[\text{Im } \epsilon_N(q, \omega)]$  , cuja representação gráfica aparece na figura (III.1) e sendo a outra devida à presença da onda estática de carga  $[\text{Im } \epsilon_G(q, \omega)]$  que representamos graficamente na figura (IV.1).

Como a constante dielétrica do gás de elétrons foi obtida considerando uma onda estática de carga, o coeficiente de absorção será dado por :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= -\omega \operatorname{Im} \epsilon(\omega) = -\omega \operatorname{Im} \epsilon_N(\omega) - \omega \operatorname{Im} \epsilon_G(\omega) = \\ &= \alpha_N(\omega) + \alpha_G(\omega) , \end{aligned} \tag{22}$$

onde  $\alpha_N(\omega)$  praticamente coincide com o valor dado pela equação (16) do Capítulo III. Claramente,  $\alpha_G(\omega)$  é a contribuição devida à presença da onda estática de carga [fig. (IV.2)]. Pode-se ver que no limite  $\Delta \rightarrow 0$ , i.ê., quando a amplitude da onda estática de carga tende a zero, o termo  $\alpha_G(\omega)$  se anula.

Estimaremos com a ajuda da fórmula de Butcher<sup>2</sup> a contribuição interbanda ao coeficiente de absorção, usando os valores apropriados para o  $\text{Na}^6$ . Na figura (IV.3) mostramos esta contribuição  $[\alpha_0(\omega)]$ , e na figura (IV.4) voltamos a mostrá-la, conjuntamente com a contribuição associada à presença da onda estática de carga. Pode-se notar que a contribuição desta última no coeficiente de absorção total é muito menor que a contribuição interbanda.

Não obstante, observa-se que ela proporciona uma contribuição à absorção no material que começa antes da contribuição interbanda. Como aquela é quase três ordens de grandeza menor que a interbanda, sua detecção experimental seria extremamente difícil nestes casos metálicos, sendo provavelmente indiscernível sobre o "ruído de fundo".

Antes de encerrar este Capítulo, desejamos lembrar a expressão :

$$\alpha \approx - \frac{\dot{E} \cdot \dot{P}}{E \cdot P}$$

em que  $\alpha = \alpha_N + \alpha_G + \alpha_0$  é a absorção total e a barra representa valor médio temporal.

Os valores  $\alpha_N$ ,  $\alpha_G$  e  $\alpha_0$  foram definidos, e  $P$  é a polarização total correspondente a essa absorção,

$$P = P_N + P_G + P_0 \quad ,$$

onde  $P_N$  e  $P_G$  são respectivamente a polarização normal e a polarização de onda estática de carga do gás de elétrons (intrabanda), e  $P_0$  é a polarização por excitações interbandas.



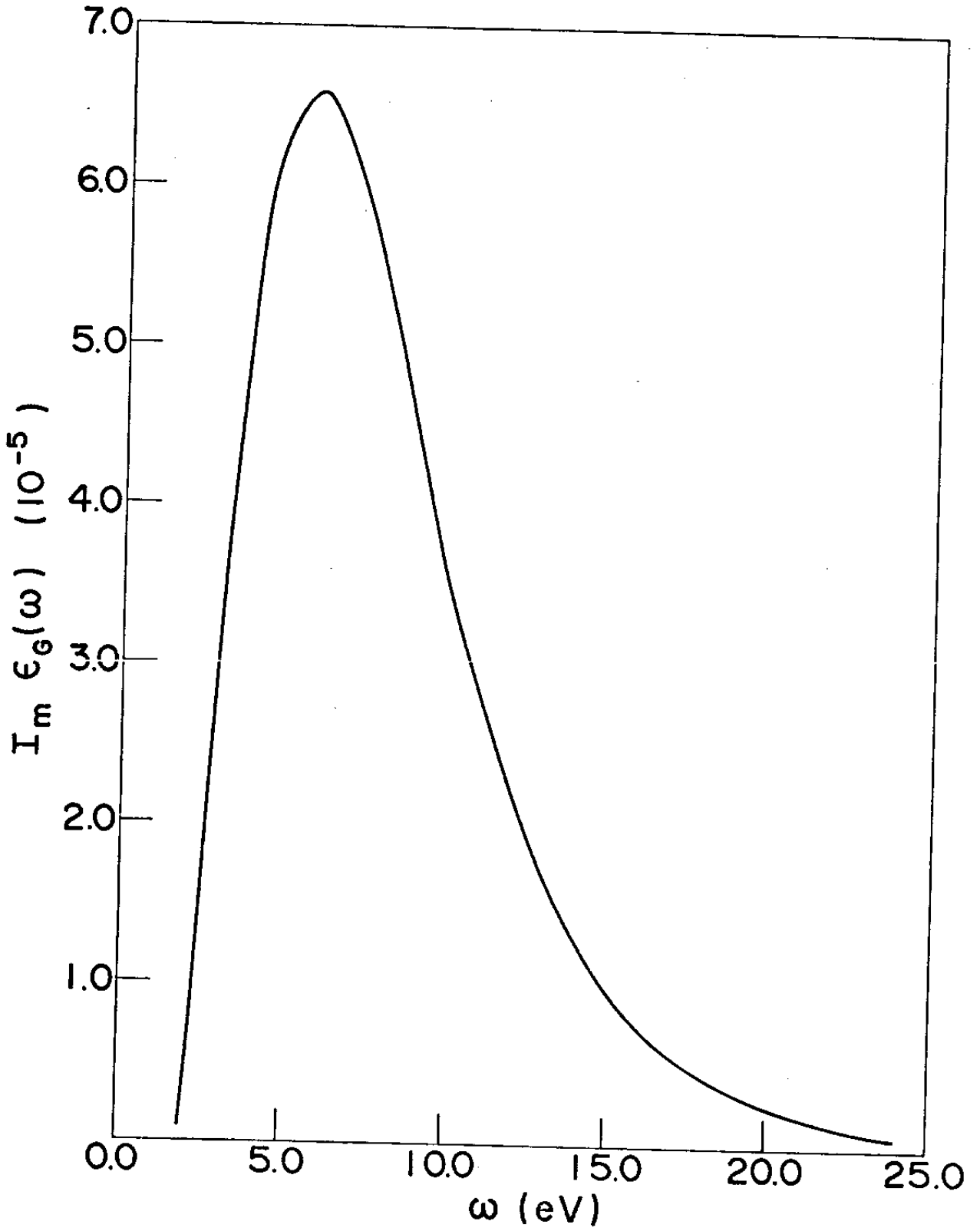


FIGURA [IV.1]

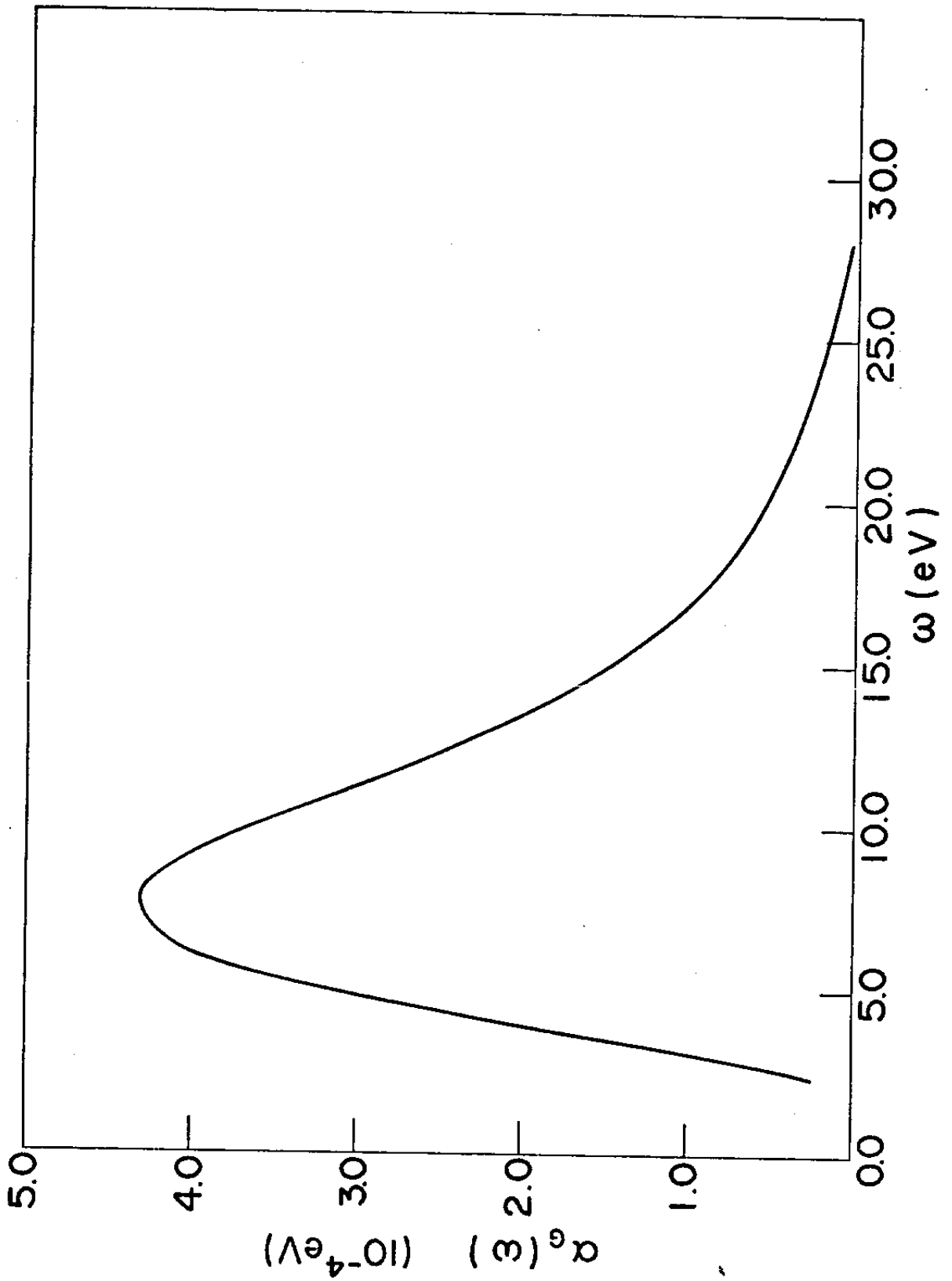


FIGURA (IV.2)

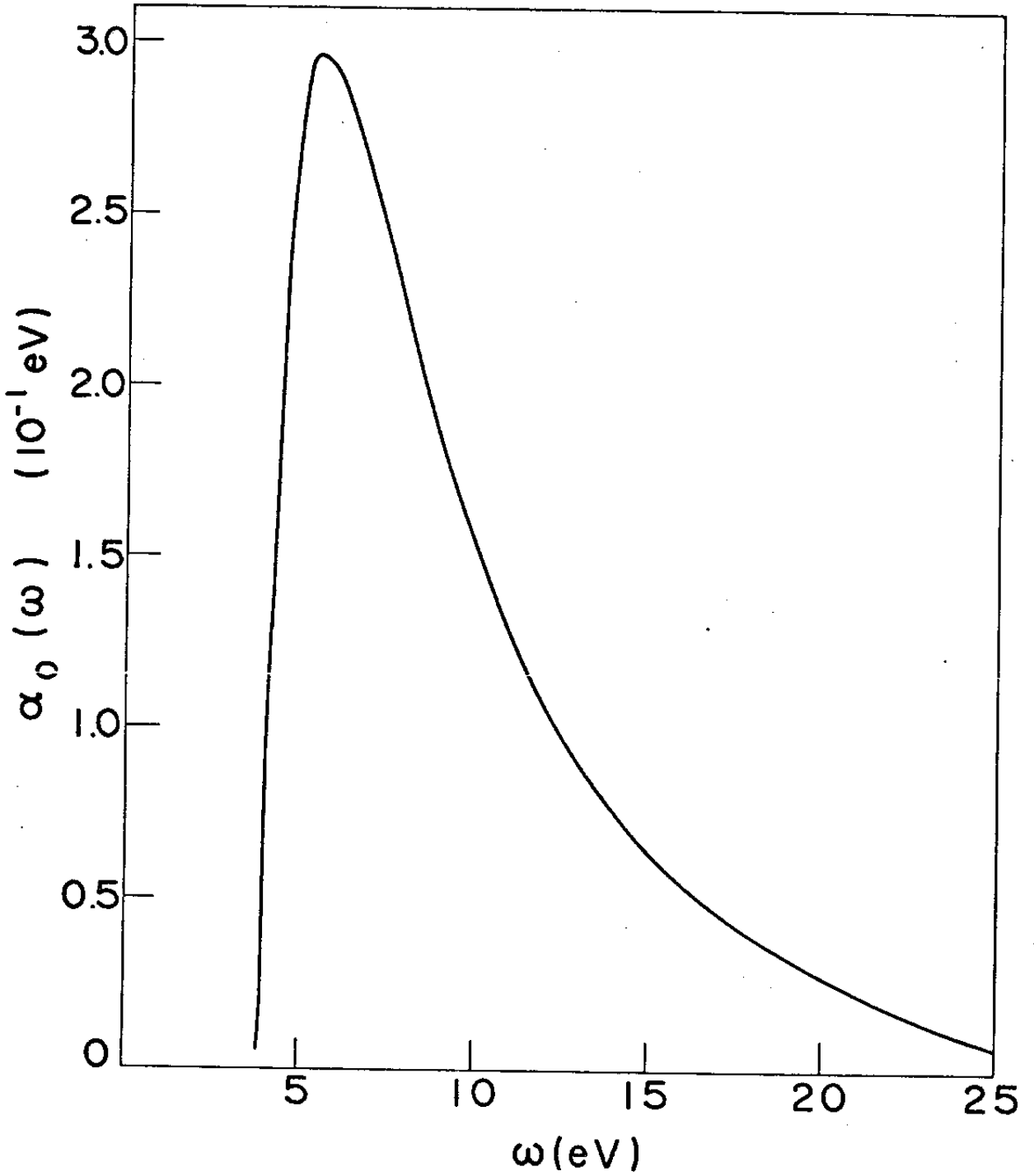


FIGURA (IV.3)

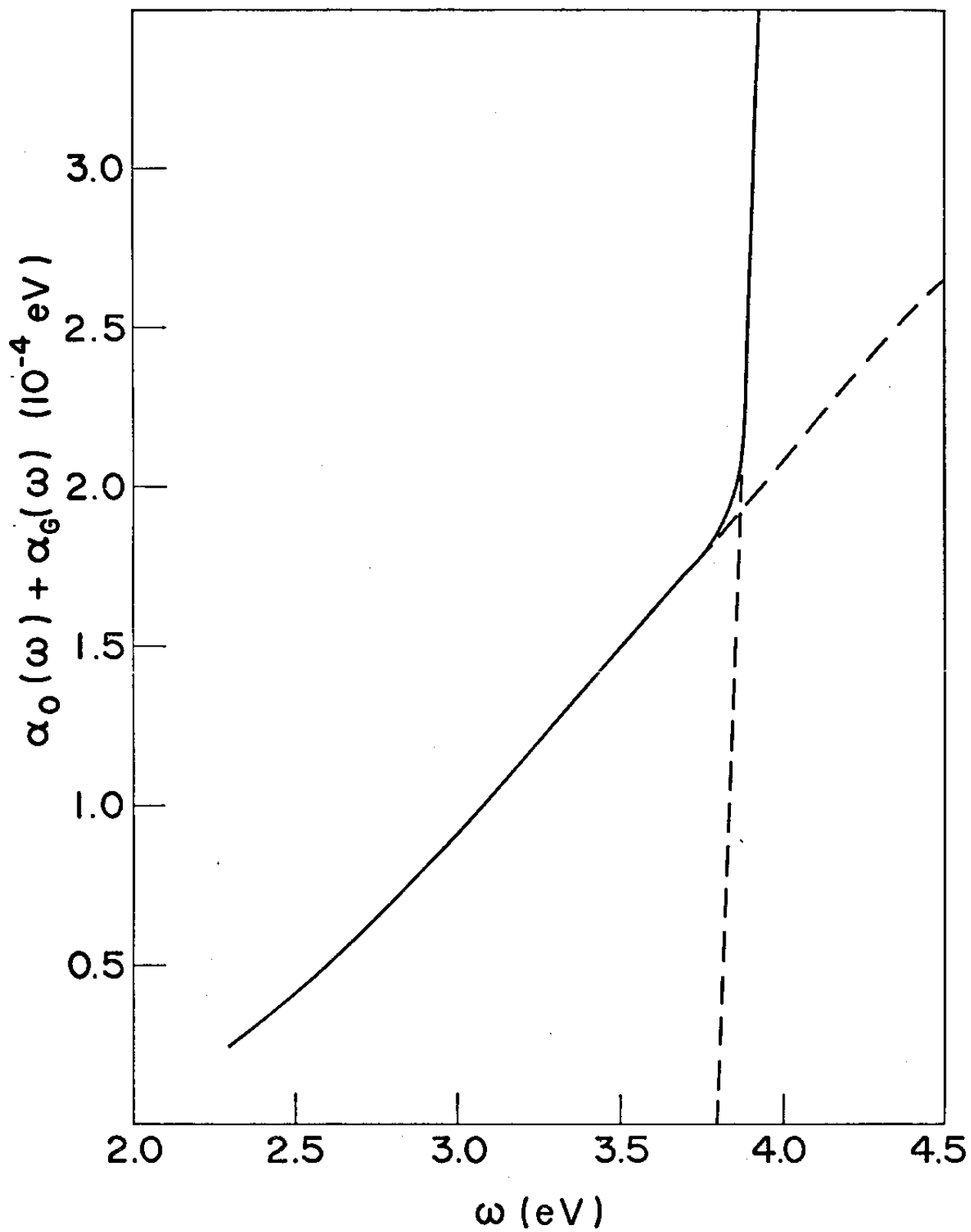


FIGURA (IV.4)

### CONCLUSÕES

Como conclusão final podemos dizer que, para perceber a existência do estado de onda estática de carga no gás de elétrons a densidade metálicas, seriam necessários métodos particularmente refinados de detecção que pudessem colocá-la em evidência em medidas de propriedades óticas.

REFERÊNCIAS

1. Brown Frederick C., The Physics of Solids, Benjamin, N.Y. 1967.
2. Butcher P.N., Proc. Phys. Soc. (London), A 64, 765 (1951).
3. Dresselhaus M.S., Fundamentals of the Optical Properties of Solids, U.E.C., 1971.
4. Landau L. et E. Lifchitz, Electrodynamique des Milieux Continus, Éditions MIR, Moscou, 1969.
5. Nozières P. and Pines D. Phys. Rev., 109, nº 3, 762 (1957).
6. Overhauser A.W., Collective Effects in Interband Optical Absorption, Scientific Laboratory, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan.
7. Patterson James D., Introduction to the Theory of Solids State Physics, Addison-Wesley, Mass. 1971.
8. Pines David and Philippe Nozières, The Theory of Quantum Liquids, Benjamin, N.Y., 1966.
9. Pines David, Elementary Excitations in Solids, Benjamin, N.Y., 1964.
10. Pines David, The Many-Body Problem, Benjamin, N.Y., 1962.
11. Slater John C., Quantum Theory of Molecules and Solids - Volume 3, McGraw-Hill, N.Y., 1967.
12. Zubarev D.N., Soviet Physics Uspekhi, V.3, nº 3, 320 (1960).