

Sólidos: um problema de muitos corpos

**The single-particle problem:
The “hydrogen” atom**

The single-particle problem: The “hydrogen” atom

Vamos aqui relembrar resultados básicos de MQ, a saber a solução do átomo de “hidrogênio”.

A Eq. de Schrodinger para um elétron sob ação de um potencial central criado por um núcleo de carga $+Ze$ é

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

Número atômico

Massa reduzida

The single-particle problem: The “hydrogen” atom

Vamos aqui relembrar resultados básicos de MQ, a saber a solução do átomo de “hidrogênio”.

A Eq. de Schrodinger para um elétron sob ação de um potencial central criado por um núcleo de carga $+Ze$ é

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

Número atômico

Massa reduzida

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

The single-particle problem: The “hydrogen” atom

Vamos aqui relembrar resultados básicos de MQ, a saber a solução do átomo de “hidrogênio”.

A Eq. de Schrodinger para um elétron sob ação de um potencial central criado por um núcleo de carga $+Ze$ é

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

Número atômico

Massa reduzida

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

Definindo $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 \approx 0,5 \text{ \AA}$ (raio de Bohr)

The single-particle problem: The “hydrogen” atom

Vamos aqui relembrar resultados básicos de MQ, a saber a solução do átomo de “hidrogênio”.

A Eq. de Schrodinger para um elétron sob ação de um potencial central criado por um núcleo de carga $+Ze$ é

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

Número atômico

Massa reduzida

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

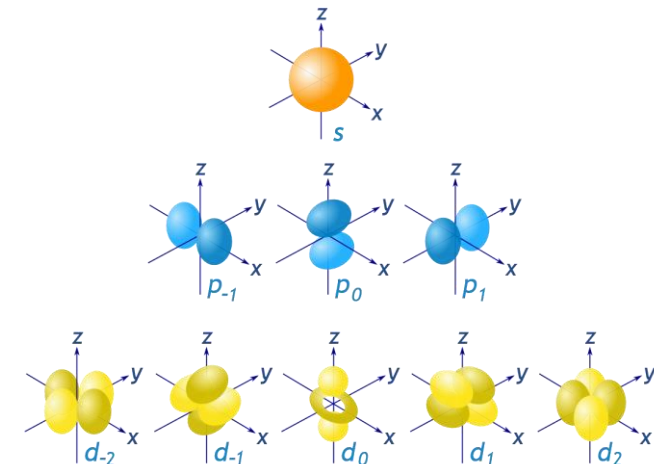
Definindo $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 \approx 0,5 \text{ \AA}$ (raio de Bohr)

temos:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$\psi_{2p} = \begin{cases} -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \text{sen}\theta e^{i\phi} & m = 1 \\ \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta & m = 0 \\ \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \text{sen}\theta e^{-i\phi} & m = -1 \end{cases}$$



The many-body problem: Electrons in solids

Contudo, um sólido contém muitos elétrons e íons, daí a Hamiltoniana (não relativística) deve incluir

$$\hat{H} = ??$$

The many-body problem: Electrons in solids

Contudo, um sólido contém muitos elétrons e íons, daí a Hamiltoniana (não relativística) deve incluir

Energia cinética dos elétrons

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$$

The many-body problem: Electrons in solids

Contudo, um sólido contém muitos elétrons e íons, daí a Hamiltoniana (não relativística) deve incluir

Energia cinética dos elétrons

Interação elétron-íon

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

The many-body problem: Electrons in solids

Contudo, um sólido contém muitos elétrons e íons, daí a Hamiltoniana (não relativística) deve incluir

Energia cinética dos elétrons

Interação elétron-íon

Interação elétron-íon

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
The diagram shows the Hamiltonian equation with three terms enclosed in rounded rectangular boxes. The first term, $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$, is enclosed in a red box and has a red arrow pointing to the label 'Energia cinética dos elétrons'. The second term, $-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$, is enclosed in a green box and has a green arrow pointing to the label 'Interação elétron-íon'. The third term, $+\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, is enclosed in an orange box and has an orange arrow pointing to the label 'Interação elétron-íon'.

The many-body problem: Electrons in solids

Contudo, um sólido contém muitos elétrons e íons, daí a Hamiltoniana (não relativística) deve incluir

Energia cinética dos elétrons

Interação elétron-íon

Interação elétron-íon

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
$$- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

Energia cinética dos íons

The many-body problem: Electrons in solids

Contudo, um sólido contém muitos elétrons e íons, daí a Hamiltoniana (não relativística) deve incluir

Energia cinética dos elétrons

Interação elétron-íon

Interação elétron-íon

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

Energia cinética dos íons

Interação íon-íon

$e^2 \rightarrow e^2 / (4\pi\epsilon_0)$
 $\vec{R}_I \rightarrow$ posição do I-ésimo íon
 $\vec{r}_i \rightarrow$ posição do i-ésimo elétron

The many-body problem: Electrons in solids

Por simplicidade, vamos separar a dinâmica dos elétrons da dinâmica dos íons (Born-Oppenheimer), tratando os íons como estáticos. A função de onda de um problema de N elétrons é

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

tal que

$$d^{3N}\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

The many-body problem: Electrons in solids

Por simplicidade, vamos separar a dinâmica dos elétrons da dinâmica dos íons (Born-Oppenheimer), tratando os íons como estáticos. A função de onda de um problema de N elétrons é

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

tal que

$$d^{3N}\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Assim, podemos definir a função densidade (volumétrica) de elétrons como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\sigma dx_2 \dots dx_N |\psi(\mathbf{r}\sigma, x_2, \dots, x_N)|^2$$

Notem que $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$

The many-body problem: Electrons in solids

Por simplicidade, vamos separar a dinâmica dos elétrons da dinâmica dos íons (Born-Oppenheimer), tratando os íons como estáticos. A função de onda de um problema de N elétrons é

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

tal que

$$d^{3N}\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Assim, podemos definir a função densidade (volumétrica) de elétrons como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\sigma dx_2 \dots dx_N |\psi(\mathbf{r}\sigma, x_2, \dots, x_N)|^2$$

Notem que $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$

Nessa situação, a Hamiltoniana torna-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

cujo valor esperado de energia é

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^* (\{\mathbf{r}_i\}) \hat{H} \psi (\{\mathbf{r}_i\})$$

Vamos resolver essa integral!!!

The many-body problem: Electrons in solids

Por simplicidade, vamos separar a dinâmica dos elétrons da dinâmica dos íons (Born-Oppenheimer), tratando os íons como estáticos. A função de onda de um problema de N elétrons é

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

tal que

$$d^{3N}\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Assim, podemos definir a função densidade (volumétrica) de elétrons como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\sigma dx_2 \dots dx_N |\psi(\mathbf{r}\sigma, x_2, \dots, x_N)|^2$$

Notem que $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$

Nessa situação, a Hamiltoniana torna-se

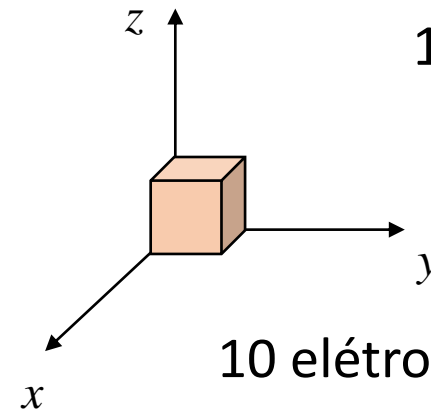
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

cujo valor esperado de energia é

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^* (\{\mathbf{r}_i\}) \hat{H} \psi (\{\mathbf{r}_i\})$$

Vamos resolver essa integral!!!

Integração numérica



$10 \times 10 \times 10 \rightarrow 1$ elétron

$10^{3N} \rightarrow N$ elétrons

10 elétrons = 10^{30} termos na int.

The many-body problem: Electrons in solids

Por simplicidade, vamos separar a dinâmica dos elétrons da dinâmica dos íons (Born-Oppenheimer), tratando os íons como estáticos. A função de onda de um problema de N elétrons é

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

tal que

$$d^{3N}\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Assim, podemos definir a função densidade (volumétrica) de elétrons como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\sigma dx_2 \dots dx_N |\psi(\mathbf{r}\sigma, x_2, \dots, x_N)|^2$$

Notem que $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$

Nessa situação, a Hamiltoniana torna-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

cujo valor esperado de energia é

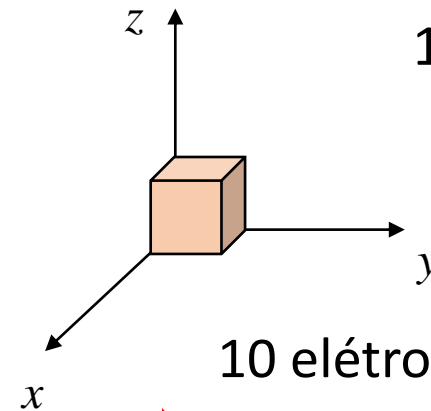
$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^* (\{\mathbf{r}_i\}) \hat{H} \psi (\{\mathbf{r}_i\})$$

Vamos resolver essa integral!!!

Integração numérica

10 x 10 x 10 → 1 elétron

10^{3N} → N elétrons



10 elétrons = 10³⁰ termos na int.

Algumas centenas de anos
em pentafllops computadores

The many-body problem: Electrons in solids

Por simplicidade, vamos separar a dinâmica dos elétrons da dinâmica dos íons (Born-Oppenheimer), tratando os íons como estáticos. A função de onda de um problema de N elétrons é

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$$

tal que

$$d^{3N}\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

Assim, podemos definir a função densidade (volumétrica) de elétrons como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\sigma dx_2 \dots dx_N |\psi(\mathbf{r}\sigma, x_2, \dots, x_N)|^2$$

Notem que $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$

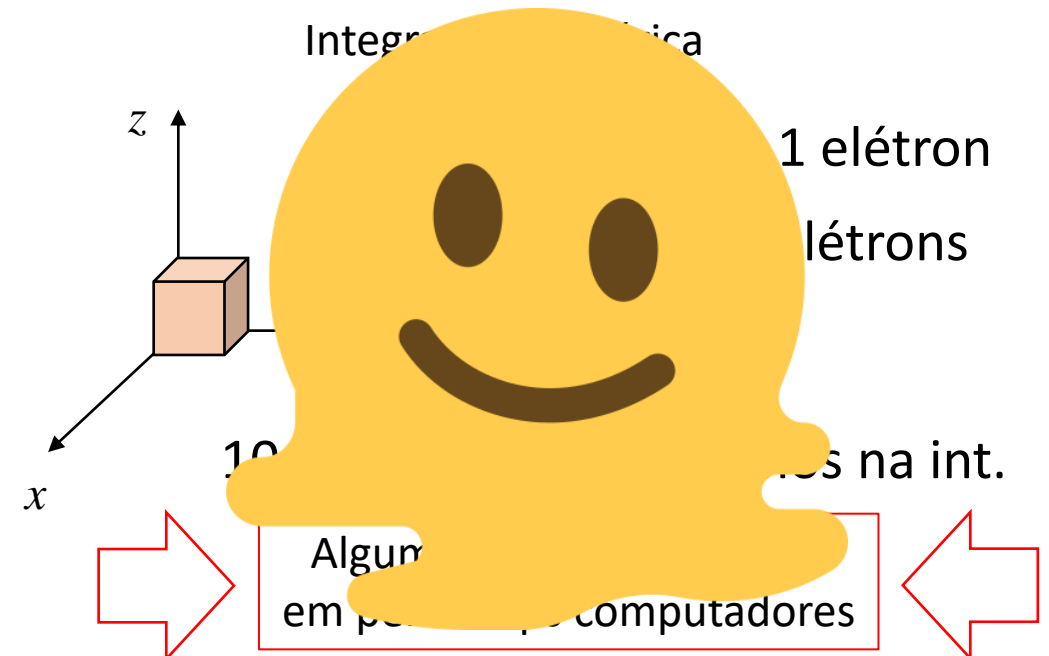
Nessa situação, a Hamiltoniana torna-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

cujo valor esperado de energia é

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^* (\{\mathbf{r}_i\}) \hat{H} \psi (\{\mathbf{r}_i\})$$

Vamos resolver essa integral!!!



The many-body problem: Electrons in solids

Vamos analisar *one-body operators* $\hat{O} = \sum_{i=1}^N O(\mathbf{r}_i)$

$$E^{\text{ion-e}} = \sum_i \langle \psi | v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

The many-body problem: Electrons in solids

Vamos analisar *one-body operators* $\hat{O} = \sum_{i=1}^N O(\mathbf{r}_i)$

$$E^{\text{ion-e}} = \sum_i \langle \psi | v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$E^{\text{ion-e}} = N \int d\mathbf{r} v^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$E^{\text{ion-e}} = \int d\mathbf{r} v^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \text{Uma variável de integração!!}$$

The many-body problem: Electrons in solids

Vamos analisar *one-body operators* $\hat{O} = \sum_{i=1}^N O(\mathbf{r}_i)$

$$E^{\text{ion-e}} = \sum_i \langle \psi | v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N v^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$E^{\text{ion-e}} = N \int d\mathbf{r} v^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$E^{\text{ion-e}} = \int d\mathbf{r} v^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \text{Uma variável de integração!!}$$

Se $\rho(\mathbf{r})$ é conhecido, o problema é drasticamente simplificado. Para sistema não interagentes, podemos encontra-lo exatamente, enquanto para casos interagentes, podemos apresentar boas soluções aproximadas.



**The many-body problem:
Electrons in solids**

Vamos analisar *two-body operators* $\hat{O} = \sum_{i,j}^{N,N} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

$$E^{ee} = \langle \psi | \hat{V}^{ee} | \psi \rangle$$

**The many-body problem:
Electrons in solids**

Vamos analisar *two-body operators* $\hat{O} = \sum_{i,j}^{N,N} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

$$E^{ee} = \langle \psi | \hat{V}^{ee} | \psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \frac{|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

The many-body problem: Electrons in solids

Vamos analisar *two-body operators* $\hat{O} = \sum_{i,j}^{N,N} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

$$E^{ee} = \langle \psi | \hat{V}^{ee} | \psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \frac{|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Pair density

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

The many-body problem: Electrons in solids

Vamos analisar *two-body operators* $\hat{O} = \sum_{i,j}^{N,N} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

$$E^{ee} = \langle \psi | \hat{V}^{ee} | \psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \frac{|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Pair density

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$E^{ee} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Rightarrow \text{Duas variáveis de integração!!}$$

The many-body problem: Electrons in solids

Vamos analisar *two-body operators* $\hat{O} = \sum_{i,j}^{N,N} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

$$E^{ee} = \langle \psi | \hat{V}^{ee} | \psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \frac{|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Pair density

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

$$E^{ee} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

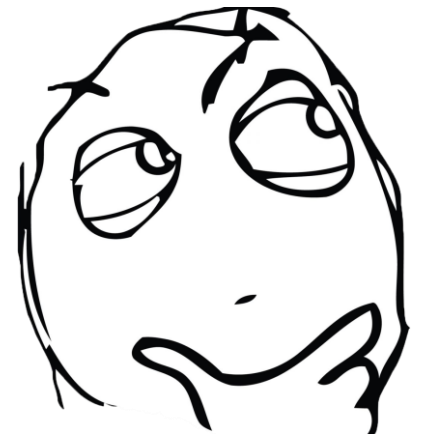
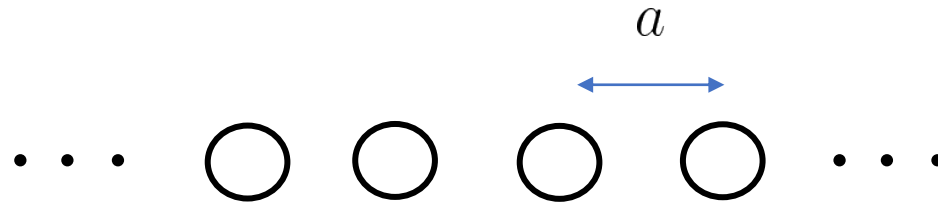
→ Duas variáveis de integração!!



Não se sabe construir nem mesmo aproximadamente $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

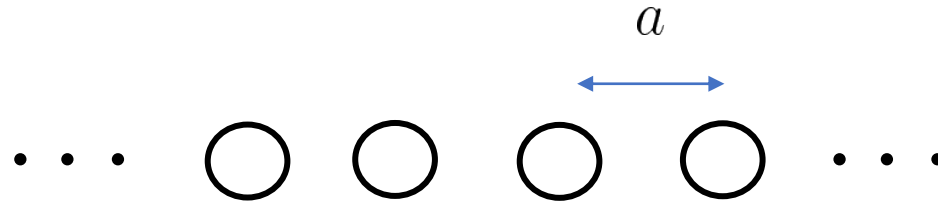
The many-body problem: Electrons in solids

Vamos super simplificar o problema de muitos elétrons para o caso de N “átomos” de um único orbital 1s, tratando o problema na rede



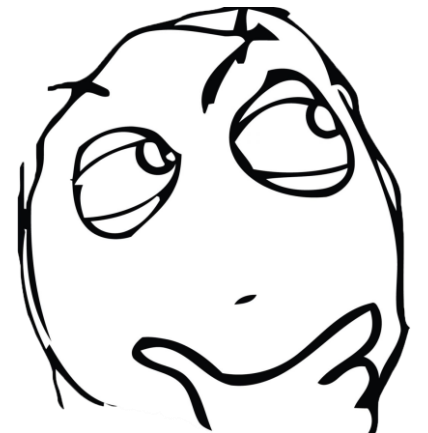
The many-body problem: Electrons in solids

Vamos super simplificar o problema de muitos elétrons para o caso de N “átomos” de um único orbital 1s, tratando o problema na rede



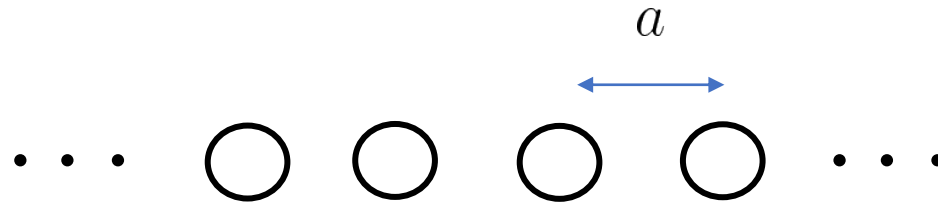
Se temos $N_e = N_\uparrow + N_\downarrow$ elétrons e N sítios, quantos estados terá o espaço de Hilbert? **Combinatória!!**

$$\#states = \frac{N!}{N_\uparrow! (N - N_\uparrow)!} \times \frac{N!}{N_\downarrow! (N - N_\downarrow)!}$$



The many-body problem: Electrons in solids

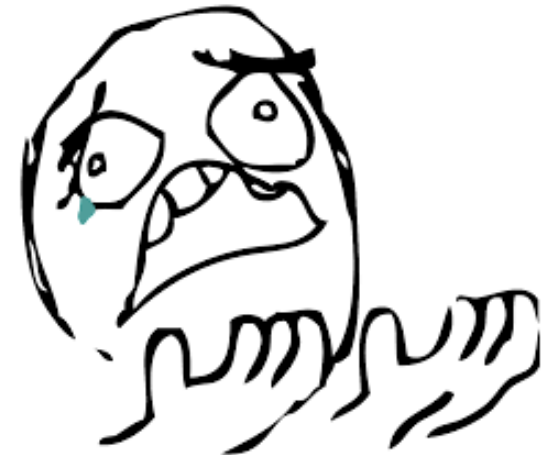
Vamos super simplificar o problema de muitos elétrons para o caso de N “átomos” de um único orbital 1s, tratando o problema na rede



Se temos $N_e = N_\uparrow + N_\downarrow$ elétrons e N sítios, quantos estados terá o espaço de Hilbert? **Combinatória!!**

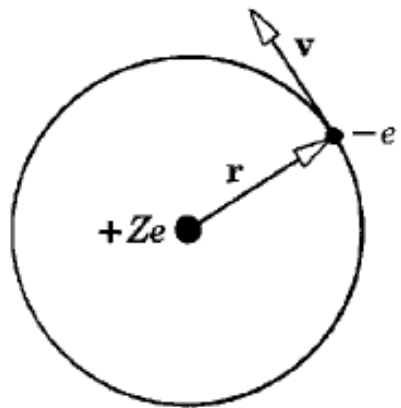
$$\#states = \frac{N!}{N_\uparrow! (N - N_\uparrow)!} \times \frac{N!}{N_\downarrow! (N - N_\downarrow)!}$$

Se $N_e = N$, não há como armazenar na memória os estados com mais de 20 elétrons



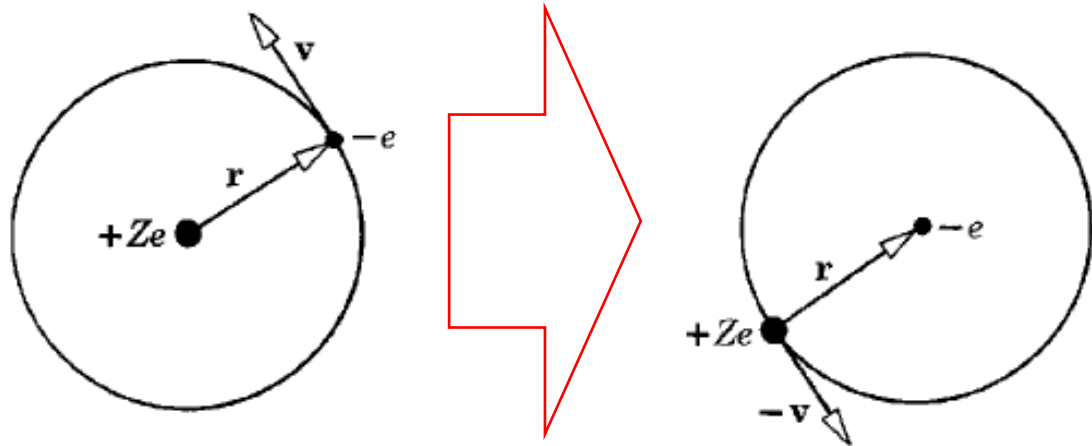
Relativistic corrections

Relativistic corrections



Órbita clássica de um
elétrons ao redor de
um núcleo

Relativistic corrections

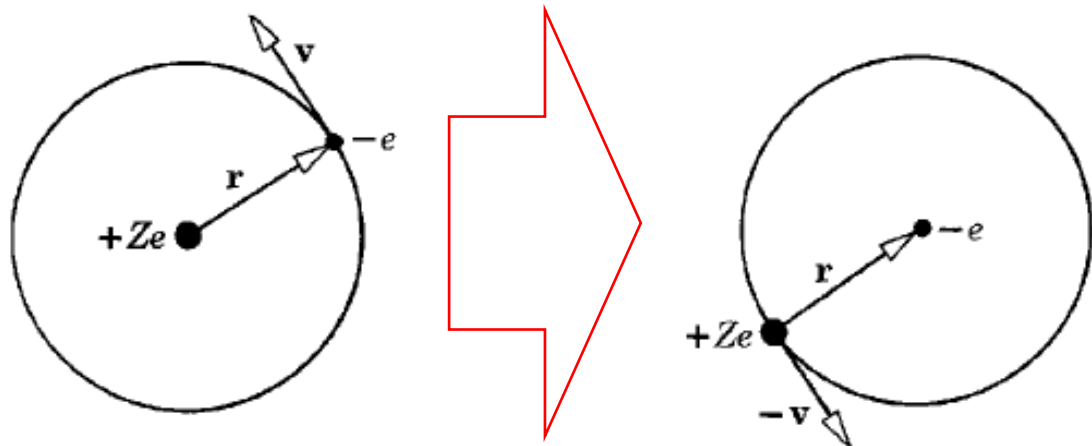


Órbita clássica de um elétron ao redor de um núcleo

A órbita clássica a partir do ref. do elétron

$$\mathbf{j} = -Zev$$

Relativistic corrections



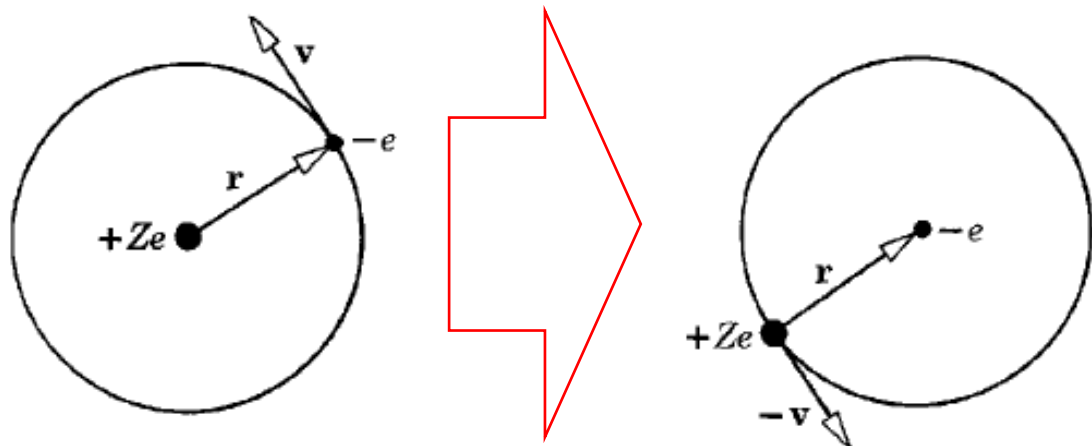
Órbita clássica de um elétron ao redor de um núcleo

A órbita clássica a partir do ref. do elétron

$$\mathbf{j} = -Ze\mathbf{v}$$

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{j} \times \mathbf{r}}{r^3} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3}$$

Relativistic corrections



Órbita clássica de um elétron ao redor de um núcleo

A órbita clássica a partir do ref. do elétron

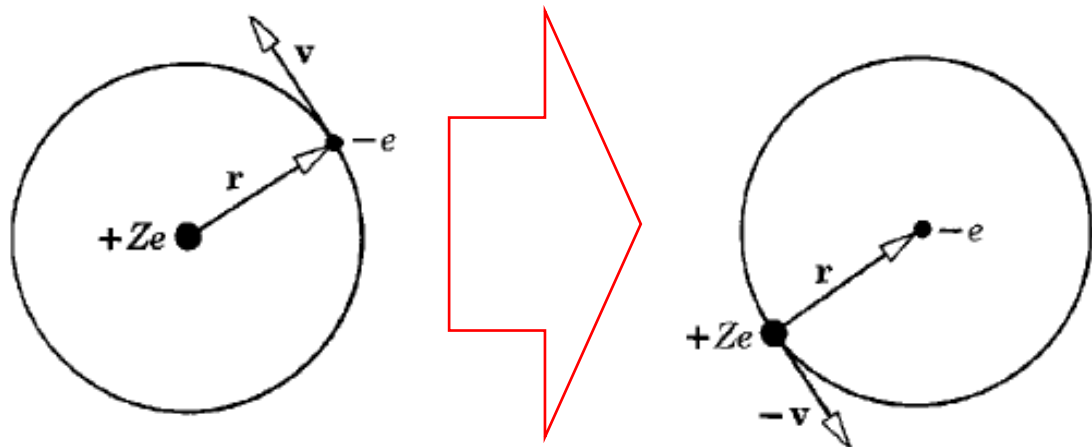
$$\mathbf{j} = -Ze\mathbf{v}$$

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{j} \times \mathbf{r}}{r^3} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3}$$

Como $\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}$, então

$$\mathbf{B} = -\epsilon_0\mu_0\mathbf{v} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$$

Relativistic corrections



Órbita clássica de um elétron ao redor de um núcleo

A órbita clássica a partir do ref. do elétron

$$\mathbf{j} = -Zev$$

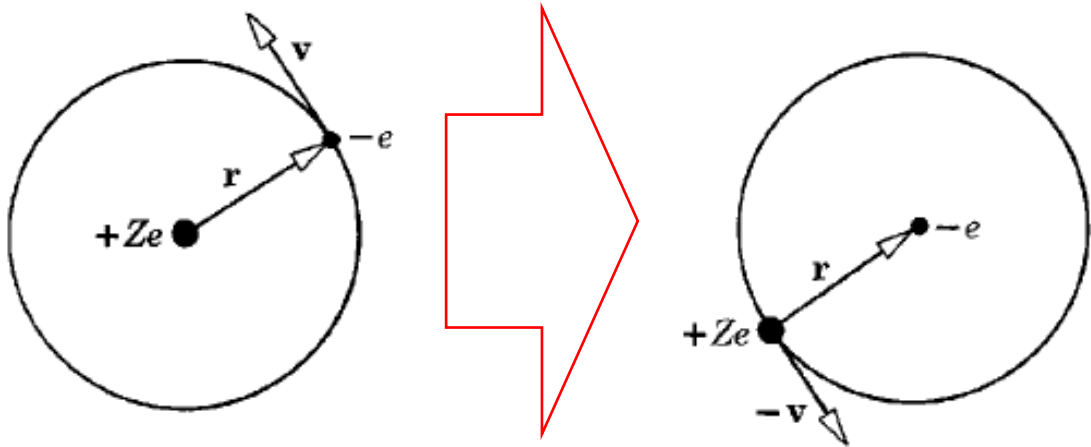
$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0 \mathbf{j} \times \mathbf{r}}{4\pi r^3} = -\frac{Ze\mu_0 \mathbf{v} \times \mathbf{r}}{4\pi r^3}$$

Como $\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}$, então

$$\mathbf{B} = -\epsilon_0\mu_0 \mathbf{v} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$$

$$-e\mathbf{E} = \mathbf{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

Relativistic corrections



Órbita clássica de um elétron ao redor de um núcleo

A órbita clássica a partir do ref. do elétron

$$\mathbf{j} = -Ze\mathbf{v}$$

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{j} \times \mathbf{r}}{r^3} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3}$$

Como $\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}$, então

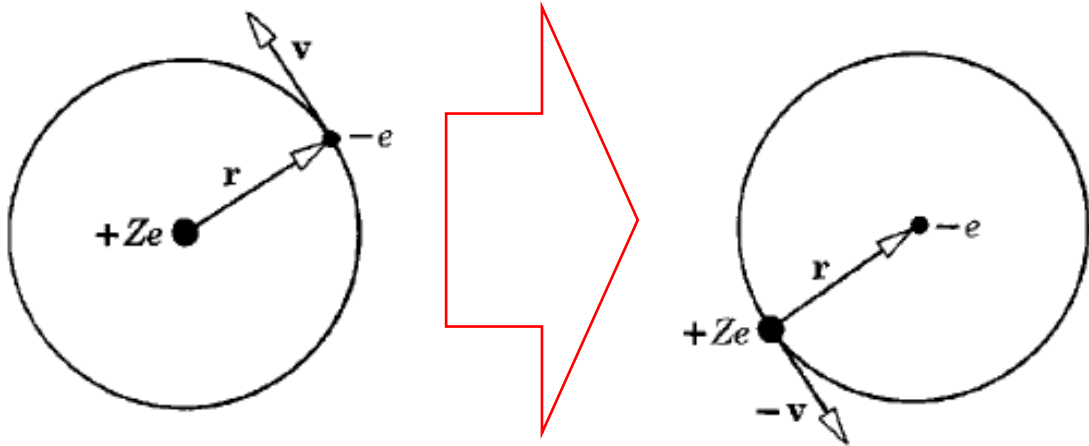
$$\mathbf{B} = -\epsilon_0\mu_0\mathbf{v} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$$

$$-e\mathbf{E} = \mathbf{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{v} \times \mathbf{r} = \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L}$$



Relativistic corrections



Órbita clássica de um elétron ao redor de um núcleo

A órbita clássica a partir do ref. do elétron

$$\mathbf{j} = -Ze\mathbf{v}$$

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{j} \times \mathbf{r}}{r^3} = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3}$$

Como $\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}$, então

$$\mathbf{B} = -\epsilon_0\mu_0\mathbf{v} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$$

$$-e\mathbf{E} = \mathbf{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{v} \times \mathbf{r} = \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L}$$

Daí,

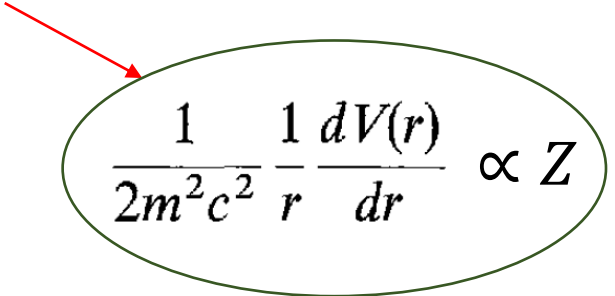
$$\hat{H}_{SO} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

$$-\frac{e}{m} \mathbf{S}$$

Relativistic corrections

Esta é a contribuição do acoplamento spin-órbita

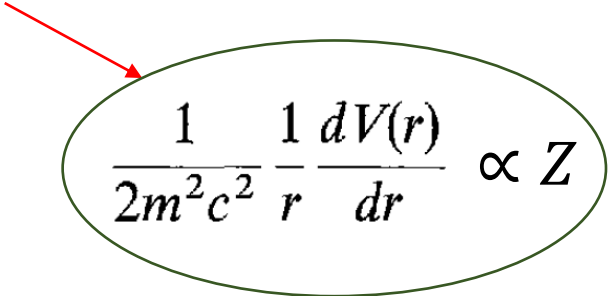
$$\hat{H}_{SO} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$


$$\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \propto Z$$

Relativistic corrections

Esta é a contribuição do acoplamento spin-órbita

$$\hat{H}_{SO} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$


$$\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \propto Z$$


De fato, esse termo spin-órbita aparece na expansão da Hamiltoniana de Dirac

$$H = m_e c^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R) - \frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) + \dots$$

Relativistic corrections

Esta é a contribuição do acoplamento spin-órbita

$$\hat{H}_{SO} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$


$$\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \propto Z$$

De fato, esse termo spin-órbita aparece na expansão da Hamiltoniana de Dirac

$$H = m_e c^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R) - \frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) + \dots$$

De um modo geral, essas contribuições relativísticas levam em correções da ordem de α^2 :


$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

Com $\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cong \frac{1}{137.036}$ sendo a constante de estrutura fina.

Relativistic corrections

Esta é a contribuição do acoplamento spin-órbita

$$\hat{H}_{SO} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$



$$\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \propto Z$$

De fato, esse termo spin-órbita aparece na expansão da Hamiltoniana de Dirac

$$H = m_e c^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R) - \frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) + \dots$$

De um modo geral, essas contribuições relativísticas levam em correções da ordem de α^2 :

$$E = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

Com $\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cong \frac{1}{137.036}$ sendo a constante de estrutura fina.

A quantização do campo EM ou da constante de estrutura hiperfina levam em correções ainda menores

Bohr energies:	of order	$\alpha^2 m c^2$
Fine structure:	of order	$\alpha^4 m c^2$
Lamb shift:	of order	$\alpha^5 m c^2$
Hyperfine splitting:	of order	$(m/m_p) \alpha^4 m c^2$

