

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Benjamin Garcia de Figueiredo

**Efeitos de correlação eletrônica em átomos de dois
elétrons em sistema bidimensional**

São Carlos

2019

Benjamin Garcia de Figueiredo

**Efeitos de correlação eletrônica em átomos de dois
elétrons em sistema bidimensional**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Programa de Graduação em Física do Insti-
tuto de Física de São Carlos da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Ba-
charel em Física

Orientador: Prof. Dr. Guo-Qiang Hai

**São Carlos
2019**

RESUMO

Átomos de dois elétrons são um objeto de importância histórica no estudo teórico de sistemas quânticos. Restritos a um sistema bidimensional, átomos servem de modelo para excítons e impurezas doadoras negativamente carregadas em sistemas semicondutores bidimensionais, e numa rede bidimensional dão origem a uma banda metaestável possivelmente associada à supercondutividade não-convencional. Estuda-se o comportamento do estado fundamental de átomos de dois elétrons em sistema bidimensional como função da carga nuclear em diferentes aproximações. Utiliza-se um conjunto de funções de onda variacionais simples com três parâmetros não-lineares, com as quais se calcula as energias de estado fundamental, ligação e correlação eletrônica, assim como os valores esperados dos potenciais e das distâncias médias entre as partículas. Verifica-se o comportamento assintótico esperado dos observáveis, e determina-se o valor da carga nuclear crítica Z_c , menor carga para a qual o estado ligado de dois elétrons é estável, de 0.809, comparada com $Z_c \simeq 0.911$ em três dimensões.

Palavras-chave: Átomos. Correlação eletrônica. Sistema bidimensional.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
2	MÉTODOS TEÓRICOS	7
2.1	Cálculo variacional do estado fundamental do sistema de dois elétrons	8
2.2	Expansão a N termos	10
2.3	Soluções numéricas e convergência	11
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1	Energias do estado fundamental e efeitos de correlação	13
3.2	Distância média entre partículas e potencial médio	15
4	CONCLUSÃO	17
	REFERÊNCIAS	19

1 INTRODUÇÃO

Átomos são, desde os primórdios da teoria quântica, objetos de grande interesse teórico. Com efeito, o cálculo do espectro de energias do átomo de hidrogênio foi palco de grande desenvolvimentos, desde a sua descrição por séries espectrais devido a Rydberg, à “antiga teoria quântica” de Bohr-Sommerfeld, a mecânica quântica de Heisenberg e Schrödinger e os efeitos relativísticas e de quantização de campos posteriormente estudados.

O acréscimo de um elétron ao sistema mostra-se um salto considerável em dificuldades para sua descrição teórica. Mesmo o problema reduzido de três corpos é um sistema não-integrável, e faz necessário o emprego de métodos aproximativos. Associado a esse salto de dificuldade está a correlação eletrônica, contribuição à energia do sistema associada à não-separabilidade da função de onda de muitos corpos. Esses efeitos são mais expressivos em baixas dimensionalidades, e se mostram fundamentais para se estabelecer estados ligados nos regimes de pequenas cargas nucleares. Uma medida de sua magnitude é a carga nuclear crítica, o menor valor teórico da carga nuclear para o qual o estado fundamental permanece estável contra dissociação.

Átomos em sistema bidimensional provêm uma descrição efetiva de sistemas como excítons e impurezas doadoras negativamente carregadas¹ em semicondutores de camadas, análogos ao íon H^- em duas dimensões. Mais geralmente, são um dos modelos mais simples para explorar estados de dois elétrons fracamente ligados, que subjacem o mecanismo de fenômenos como a supercondutividade. Em cristais bidimensionais, pares de elétrons correlacionados podem formar bandas de energia metaestáveis situadas entre as bandas de energia obtidas na aproximação de elétrons independentes^{2, 3}, possivelmente relacionadas a efeitos de supercondutividade não-convencional.

No presente trabalho, investigamos o estado fundamental de átomos de dois elétrons em sistema bidimensional e os efeitos da correlação eletrônica neles presente. Calculamos, com uma função variacional simples, contendo poucos parâmetros, as energias do estado fundamental, de ligação, e de correlação eletrônica como função da carga nuclear. Isso permite que determinemos a carga nuclear crítica para sistemas bidimensionais. Utilizando os parâmetros obtidos nesse processo, são calculados também outros observáveis referentes ao sistema.

2 MÉTODOS TEÓRICOS

A equação de Schrödinger para um átomo qualquer de dois elétrons, na aproximação de um núcleo pontual com carga Ze e massa $m_{\text{núcleo}}$, é

$$\left[\frac{\mathbf{P}_{\text{núcleo}}^2}{2m_{\text{núcleo}}} + \sum_{i=1}^2 \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^2 \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\text{núcleo}}|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde Ψ é o vetor de estado total do sistema, incluindo a função de onda e os graus de liberdade de spin. Como a hamiltoniana não é sensível a spin (na prática, correções relativísticas ignoráveis nessa aproximação são sensíveis a tais graus de liberdade), é possível fatorar os spinores de Ψ e obter uma equação de autovalores para os graus de liberdade restantes, por exemplo, na representação de posição.

Assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer (isso é, $m_{\text{núcleo}} \rightarrow \infty$), é possível fatorar os graus de liberdade de Ψ associados ao núcleo. Nesse esquema, a única porção não-trivial do problema do átomo de dois elétrons é a de determinação da função de onda eletrônica. Adotando o sistema de unidades atômicas de Rydberg, no qual $2m_e = e^2/2 = \hbar = 1$, temos o problema de autovalores

$$\left[-\nabla_1^2 - \nabla_2^2 - \frac{2Z}{r_1} - \frac{2Z}{r_2} + \frac{2}{r_{12}} \right] \psi = E\psi, \quad (2.2)$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ é a separação entre os elétrons, E a energia associada ao autoestado $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Para propósitos práticos, temos a condição

$$E_0(Z) \leq E_0^{(1)}(Z) = -4Z^2 R_y, \quad (2.3)$$

para que um átomo de dois elétrons seja ligado, onde $E_0(Z)$ é a energia do estado fundamental na Eq. (2.2) e $E_0^{(1)}(Z)$ é a energia do estado fundamental do átomo hidrogenoide bidimensional de carga nuclear Z^4 . A carga nuclear crítica Z_c , definida por $E_0(Z_c) = E_0^{(1)}(Z_c)$, é a menor carga necessária para se ligar dois elétrons ao núcleo. Para o átomo de dois elétrons em sistema tridimensional, o valor da carga crítica obtida recentemente por cálculos variacionais de alta precisão é $Z_c \simeq 0.91102822407725573$ ⁵.

Em qualquer dimensionalidade, o sistema da Eq. (2.2) é não-integrável. Assim, é necessário adotar métodos aproximativos para determinação do espectro de energias. Em particular, para se determinar o estado fundamental, faz-se uso do teorema variacional: Para qualquer função de onda $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$,

$$\langle H \rangle_{\psi_0} = \frac{\int \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2} \geq E_0, \quad (2.4)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental da hamiltoniana H .

Para se obter aproximadamente E_0 , é importante considerar efeitos de estatística quântica. O elétron, sendo uma partícula de spin $1/2$, é um férmion. Assim, o estado total do átomo de dois elétrons deve ser, necessariamente, antissimétrico na troca de \mathbf{r}_1 por \mathbf{r}_2 . É possível impor essa condição de duas formas: Fazendo ψ uma função simétrica e impondo antisimetria dos graus de liberdade de spin, ou reciprocamente fazendo ψ uma função antissimétrica e impondo simetria dos graus de liberdade de spin.

Sabe-se que átomos de dois elétrons em geral têm como estado fundamental um singleto de spin, isso é, com ψ uma função simétrica. Isso é o resultado que se esperaria ao se tomar o termo de interação intereletrônica como perturbativo, caso no qual, em ordem zero de teoria de perturbação, o estado de menor energia é o produto de dois estados fundamentais hidrogênicos, que em duas dimensões é

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{8Z^2}{\pi} \exp(-2Zr_1 - 2Zr_2). \quad (2.5)$$

Mais geralmente, funções de onda separáveis nas posições dos dois elétrons, combinadas de forma a respeitar a estatística quântica do sistema, dão origem à aproximação de Hartree-Fock. Mais especificamente, para esse caso o limite de Hartree-Fock é a melhor aproximação possível à energia real do sistema utilizando uma função de onda multiplicativamente separável. Uma primeira aproximação a esse limite é a adoção de Z como um parâmetro variacional em Eq. (2.5). O parâmetro Z_{eff} obtido pelo método variacional denomina-se carga nuclear efetiva, e pode ser interpretado como o valor da carga nuclear sentida por um elétron que vê o núcleo blindado pelos outros elétrons do sistema.

A energia do estado fundamental prevista por essa aproximação de carga efetiva Z_{eff} deve ser muito próxima a do limite de Hartree-Fock. A diferença do limite de energia obtido pelo método de Hartree-Fock e o valor exato da energia do estado fundamental é denominada de energia de correlação eletrônica. A magnitude dessa energia é sensível tanto à forma da interação quanto à dimensionalidade do sistema.

2.1 Cálculo variacional do estado fundamental do sistema de dois elétrons

Na investigação do estado fundamental do íon H^- em três dimensões, a adoção de funções de onda aproximadas da forma $\exp(-ar_1 - br_2)$ mostra-se frutífera^{6, 7, 8}. Para nossos propósitos, tomaremos um conjunto de funções de 3 parâmetros variacionais na forma

$$\psi_{abc}(r_1, r_2, r_{12}) = \exp(-ar_1 - br_2 - cr_{12}) + \{a \leftrightarrow b\}, \quad (2.6)$$

onde $\{a \leftrightarrow b\}$ representa a expressão precedente com as duas variáveis trocadas.

Note que recuperamos, a menos de normalização, a função de onda da Eq. (2.5) impondo $a = b = 2Z$ e $c = 0$. Quando adotamos a aproximação $a = b$ e $c = 0$ nos cálculos variacionais, obtemos $a = b = 2Z_{\text{eff}}$.

Nas coordenadas (r_1, r_2, r_{12}) , o operador de energia cinética $T = -\nabla_1^2 - \nabla_2^2$ toma a forma

$$T = -\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} - \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} - \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \{r_1 \leftrightarrow r_2\}, \quad (2.7)$$

de forma que a atuação da hamiltoniana da Eq. (2.2) na função de onda da Eq. (2.6) será, genericamente, uma combinação linear de termos da forma $r_1^{k_1} r_2^{k_2} r_{12}^{k_{12}} \exp(-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12})$, com k_1, k_2, k_{12} inteiros e α, β, γ funções lineares nos parâmetros variacionais. Nas integrais de energia, é mais fácil tratar esses integrandos fazendo a transformação de variáveis

$$\begin{cases} s = r_1 + r_2 - r_{12}, \\ t = r_1 - r_2 + r_{12}, \\ u = -r_1 + r_2 + r_{12}. \end{cases} \quad (2.8)$$

Com essa transformação, a energia total pode ser expressa como uma soma de integrais da forma

$$I(l, m, n, a, b, c) = 2\pi \int_0^\infty ds \int_0^\infty dt \int_0^\infty du \frac{s^l t^m u^n e^{-as-bt-cu}}{\sqrt{stu(s+t+u)}}, \quad (2.9)$$

que podem ser reescritas [9](#), (4.638.1) como

$$\begin{aligned} I(l, m, n, a, b, c) &= 2\sqrt{\pi} \Gamma\left(l + \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \times \\ &\times \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x}(a+x)^{l+\frac{1}{2}}(b+x)^{m+\frac{1}{2}}(c+x)^{n+\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

e resolvidas numericamente.

A título de exemplo, calcularemos a contribuição de parte do termo $-\langle \psi_{abc} | \partial^2 / \partial r_1^2 | \psi_{abc} \rangle$ à energia total. Escrevendo $|abc\rangle$ para o vetor representado por $\exp(-ar_1 - br_2 - cr_{12})$ na representação de posição, teremos

$$-\langle \psi_{abc} | \partial^2 / \partial r_1^2 | \psi_{abc} \rangle = -a^2 \langle abc|abc\rangle - (a^2 + b^2) \langle abc|bac\rangle - b^2 \langle bac|bac\rangle. \quad (2.11)$$

Expandindo explicitamente o primeiro termo da soma, temos

$$\begin{aligned} -a^2 \langle abc|abc\rangle &= -8\pi a^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} dr_{12} \times \\ &\times \frac{r_1 r_2 r_{12} e^{-2ar_1 - 2br_2 - 2cr_{12}}}{\sqrt{P(r_1, r_2, r_{12})}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

sendo $P(r_1, r_2, r_{12}) = (r_1 + r_2 + r_{12})(r_1 + r_2 - r_{12})(r_1 - r_2 + r_{12})(r_2 - r_1 + r_{12})$, que entra na expressão devido ao jacobiano da transformação $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mapsto (r_1, r_2, r_{12})$. Realizando a substituição dada pela Eq. (2.8), obtemos

$$r_1 r_2 r_{12} = \frac{1}{8} (s^2 t + st^2 + s^2 u + 2stu + t^2 u + su^2 + tu^2), \quad (2.13)$$

e podemos avaliar cada um dos sete termos da soma acima individualmente. Expandindo a integral do primeiro termo da soma, por exemplo, teremos

$$-\frac{\pi a^2}{4} \int_0^\infty ds \int_0^\infty dt \int_0^\infty du \frac{s^2 t \exp\left(-\frac{a+b}{2}s - \frac{b+c}{2}t - \frac{a+c}{2}u\right)}{\sqrt{stu(s+t+u)}} \quad (2.14)$$

e portanto, a contribuição (não normalizada) do termo $s^2 t$ de $\langle abc|abc\rangle$ no elemento de matriz $-\langle \psi_{abc} | \partial^2 / \partial r_1^2 | \psi_{abc} \rangle$ é

$$I\left(2, 1, 0, \frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}\right) = -\frac{3\pi^2 a^2}{32} \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x} \left(\frac{a+b}{2} + x\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{b+c}{2} + x\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{a+c}{2} + x\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.15)$$

2.2 Expansão a N termos

Para melhorar a aproximação, é sempre possível tomar combinações lineares de funções da forma (2.6), de forma que a função de onda variacional se escreva, para uma expansão em N desses termos,

$$\Psi = \sum_{n=1}^N \ell_n \psi_{a_n b_n c_n}, \quad (2.16)$$

onde os coeficientes lineares ℓ_n são também parâmetros variacionais. Definimos os elementos de matriz da Hamiltoniana H_{ij} , assim como a matriz de sobreposição S_{ij} (devido à não-ortonormalidade do conjunto de funções), como

$$S_{ij} = \int \psi_{a_i, b_i, c_i}^* \psi_{a_j, b_j, c_j} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.17)$$

$$H_{ij} = \int \psi_{a_i, b_i, c_i}^* H \psi_{a_j, b_j, c_j} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.18)$$

de forma que podemos escrever, para a energia média E do estado Ψ ,

$$\left(\sum_{i,j=1}^N \ell_i^* \ell_j S_{ij} \right) E = \sum_{i,j=1}^N \ell_i^* \ell_j H_{ij}. \quad (2.19)$$

Tomando a derivada parcial em relação a ℓ_j de cada lado e impondo explicitamente a condição necessária para minimização nos parâmetros lineares de que $\partial E / \partial \ell_j = 0$, temos

$$\sum_{i=1}^N (H_{ij} - E S_{ij}) \ell_i = 0, \quad (2.20)$$

ou seja, a minimização da energia nos parâmetros lineares $\{\ell_n\}$ é obtida pela solução do problema de autovalor generalizado de H e S ,

$$(H - ES) \boldsymbol{\ell} = 0, \quad (2.21)$$

com E o valor da energia e $\boldsymbol{\ell} = \sum \ell_i \mathbf{e}_i$ o vetor de parâmetros variacionais lineares.

2.3 Soluções numéricas e convergência

Feitas as considerações anteriores, o cálculo do estado fundamental $E_0(Z)$ se reduz a: (1) A avaliação de integrais da forma (2.10) nos elementos de matriz (2.18). (2) A resolução do problema de autovalores generalizado simétrico (2.21). (3) A minimização do autovalor $E_0(\{(a_i, b_i, c_i)\}_i, Z)$ nos $3N$ parâmetros variacionais não-lineares. Como não é possível encontrar uma expressão analítica para os resultados acima, esses passos são realizados numericamente.

Na tabela 1 encontra-se, para valores pequenos de N e diferentes vínculos entre os parâmetros, a energia de estado fundamental prevista pela função de onda variacional para $Z = 1$ (ânion de hidrogênio) e $Z = 2$ (hélio). Para um sistema fortemente ligado como o hélio, a própria teoria de perturbação em primeira ordem ($a = b = 2Z, c = 0$) prevê um estado ligado (tendo vista que $-E_0^{(1)} = 4Z^2 = 16$), enquanto para o H^- , que é fracamente ligado, até mesmo a aproximação de Z_{eff} ($a = b, c = 0$) não prevê ligação, indicando que $Z = 1$ é próximo de um caso limítrofe para o método de Hartree-Fock. A significância relativa dos parâmetros para o resultado final é revelada observando como a imposição de que $a = b$ e $c \neq 0$ apresenta resultados melhores do que a situação em que a e b variam livremente com $c = 0$. Assim, podemos afirmar que os efeitos de correlação são principalmente controlados pelos parâmetros c_i de (2.16).

Para confirmar a convergência em N do método e estimar sua precisão, restringimos ao caso de $Z = 1$ e corremos N até 20 termos em (2.16) (Figura 1). O caso particular do íon H^- em sistema bidimensional é bem estudado devido à sua relevância como um modelo teórico para uma impureza doadora negativamente carregada (D^-) em materiais de camada. Tem-se como referência um valor $E_0 = -4.480480 R_y$ ¹⁰, sendo que para $N = 20$ a energia variacional obtida é de $E_0 = -4.480467 R_y$, correspondendo a 99,9997% do valor de referência. Verifica-se, além disso, que valores de N pequenos já apresentam concordância grande com a referência.

Tabela 1: Estimativas variacionais da energia do estado fundamental do íon H^- e do hélio (He) em sistema bidimensional para $N = 1, \dots, 4$

N	a, b, c	$H^- (Z = 1)$	He ($Z = 2$)
1	$a = b = 2Z, c = 0$	-3.64381	-19.28761
1	$a = b, c = 0$	-3.98157	-23.26918
1	$a \neq b, c = 0$	-4.30720	-23.52126
1	$a = b, c \neq 0$	-4.32064	-23.67001
1	$a \neq b, c \neq 0$	-4.42598	-23.74323
2	$a \neq b, c \neq 0$	-4.47469	-23.78962
3	$a \neq b, c \neq 0$	-4.47950	-23.79633
4	$a \neq b, c \neq 0$	-4.47970	-23.79814

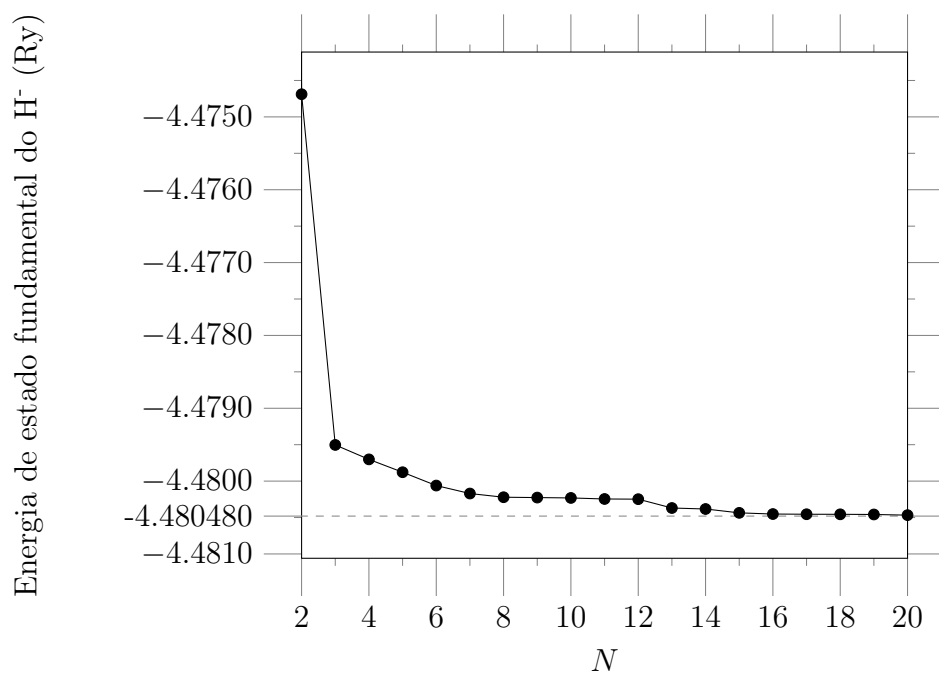


Figura 1: Estimativa variacional da energia de estado fundamental do íon H^- em 2D como função do número de termos na expansão da Eq. (2.16).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Energias do estado fundamental e efeitos de correlação

A figura 2 mostra a energia do estado fundamental como função da carga nuclear $Z \in [0.8, 4]$ nas três diferentes aproximações: (1) Com a função de onda na aproximação perturbativa dada pela Eq. (2.5) (curva verde: Perturbação). (2) Com a função de onda variacional dada pela Eq. (2.6) em condições $a = b = 2Z_{\text{eff}}$ e $c = 0$ (curva laranja: HF com Z_{eff}). Nesta aproximação, determina-se o perfil de carga nuclear efetiva. Constata-se, por, regressão linear, que $Z_{\text{eff}} \approx Z - 0.294524$, ou seja, a blindagem efetiva causada pelos elétrons independe da carga nuclear. (3) Com a função de onda variacional dada pela Eq. (2.16) com 4 termos ($N = 4$) (curva vermelha: Variacional). A energia obtida nesta aproximação possui um erro, por comparação com a tabela 1, inferior a $10^{-4} R_y$ em relação a energia exata do estado fundamental. A figura 3 mostra a energia de ligação de átomos de dois elétrons, definida como a diferença ($E_0^{(1)} - E_0$) das energias do estado fundamental de um e dois elétrons para uma dada carga nuclear. Fica clara a importância de efeitos de interação elétron-elétron e de correlação eletrônica na existência de estado ligado de dois elétrons no regime de Z pequeno.

Encontramos a carga nuclear crítica, definida como a menor carga necessária para se ligar dois elétrons ao núcleo, $Z_c \simeq 0.809$ para o qual $E_0(Z_c) = E_0^{(1)}(Z_c)$. Isso deve ser comparado com o valor correspondente em 3D de $Z_c \simeq 0.911$. Este valor vai a 1.006 na ausência de efeitos de correlação com a aproximação “HF com Z_{eff} ”. Vê-se que, assim como em 3D, no sistema 2D o método de Hartree-Fock com Z_{eff} não prevê ligação no H⁻. Assegura-se a precisão desse valor de carga crítica observando o comportamento assintótico em N mostrando na Figura 4.

A redução da energia do estado fundamental do átomo de dois elétrons devido à interação elétron-elétron além da aproximação de perturbação, está mostrada na Figura 5. Podemos aproximar a energia de correlação pela diferença das energias obtidas com a aproximação “HF com Z_{eff} ” (aproximando a do limite de Hartree-Fock) e a variacional (aproximando a energia exata). Analisando a energia de correlação (Figura 6), observa-se que sua variação com Z é pequena com um valor em torno de $0.5 R_y$ que cresce monotonamente. Interessantemente, esse comportamento não é obedecido na região de $Z \in [Z_c, 1]$, na qual vemos um inicial decréscimo dessa energia até um mínimo em torno de $Z = 0.88$.

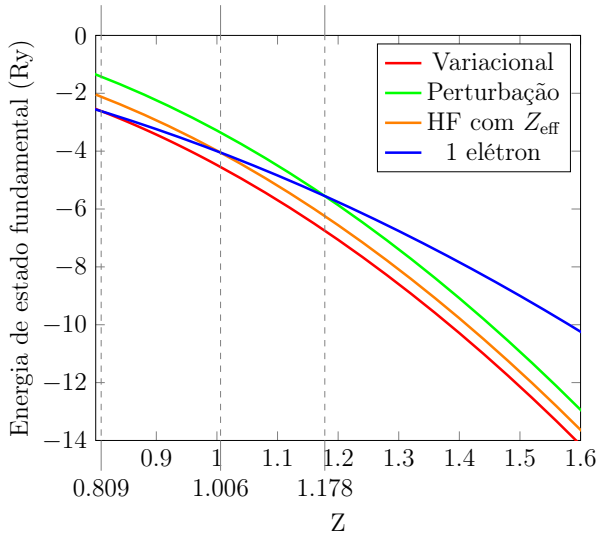


Figura 2: Energia do estado fundamental do sistema de átomos de dois elétrons obtida por diferentes métodos aproximativos, junto a do estado fundamental do sistema de um elétron.

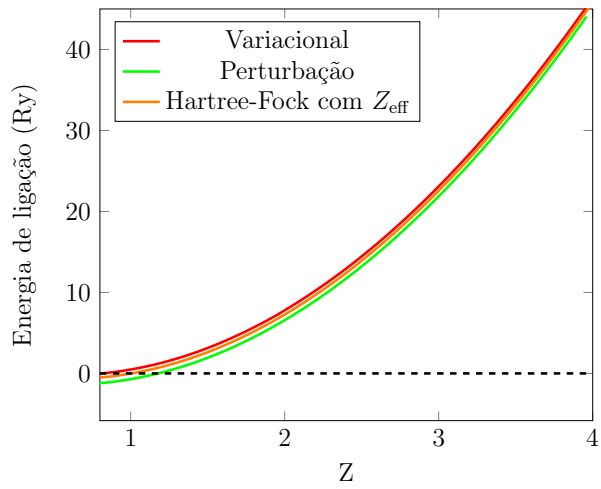


Figura 3: Energia de ligação de átomos de dois elétrons nas diferentes aproximações consideradas.

N	Z_c
1	0.836868
2	0.813256
3	0.810300
4	0.809059
5	0.809110

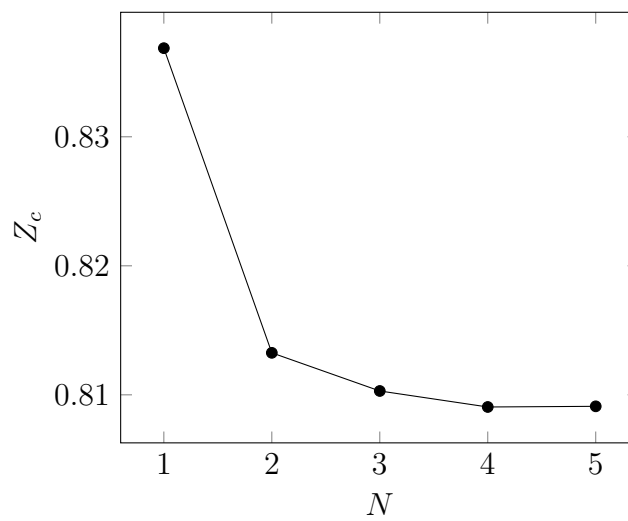


Figura 4: Carga nuclear crítica Z_c como função do número de termos N da funções de onda na expansão.

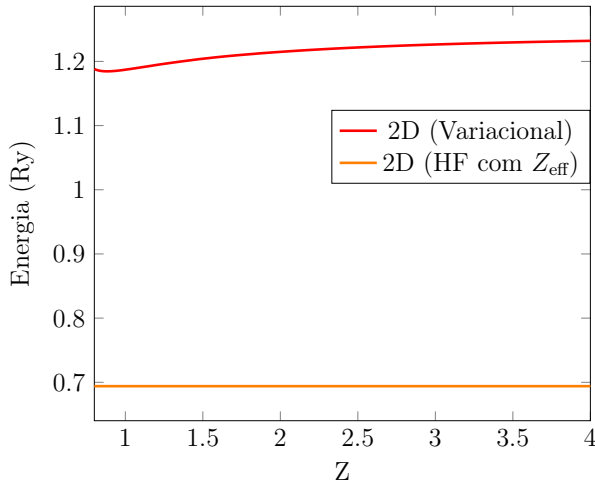


Figura 5: Diferença entre a energia do estado fundamental obtida por diferentes métodos e a energia do estado fundamental prevista em teoria de perturbação.

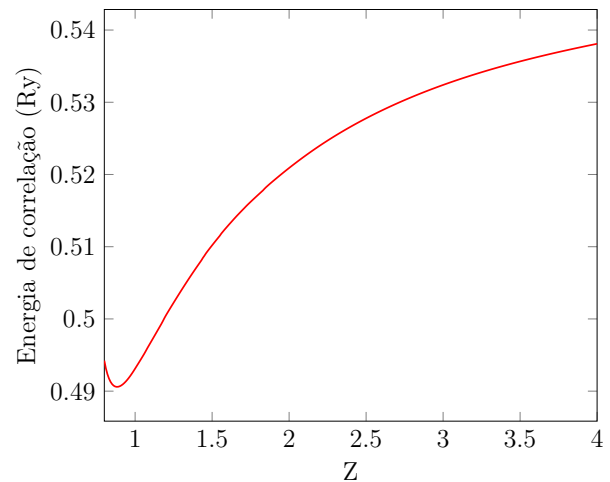


Figura 6: Energia de correlação como função da carga nuclear.

3.2 Distância média entre partículas e potencial médio

Uma vez encontrados os parâmetros variacionais, e portanto a função de onda aproximada, é possível calcular o valor esperado de observáveis. Temos, assim, as médias das separações elétron-núcleo (Figura 7) e elétron-elétron (Figura 8), assim como dos potenciais elétron-núcleo e elétron-elétron.

Para as separações entre as partículas, observa-se a grande imprecisão dos métodos de Hartree-Fock com e sem carga efetiva comparados com o valor real no regime de Z pequeno. Para Z grande, os métodos convergem, com comportamento assintótico proporcional a Z^{-1} . Na realidade, a teoria de perturbação em ordem zero possui globalmente comportamento proporcional a Z^{-1} . Pode-se dizer, portanto, que a solução não-perturbada e o método de Hartree-Fock são assintoticamente exatos para os valores médios de distância entre partículas, sendo que o efeito da correlação é de afastar em média as partículas.

O potencial elétron-núcleo (Figura 9) apresenta o comportamento assintótico proporcional a Z^2 , como esperado, e é muito bem capturada pela aproximação de carga nuclear efetiva, e portanto pelo método de Hartree-Fock. Observa-se que de fato a energia de correlação se deve ao valor esperado do potencial inter-eletrônico (Figura 10), que assintoticamente possui comportamento linear em Z .

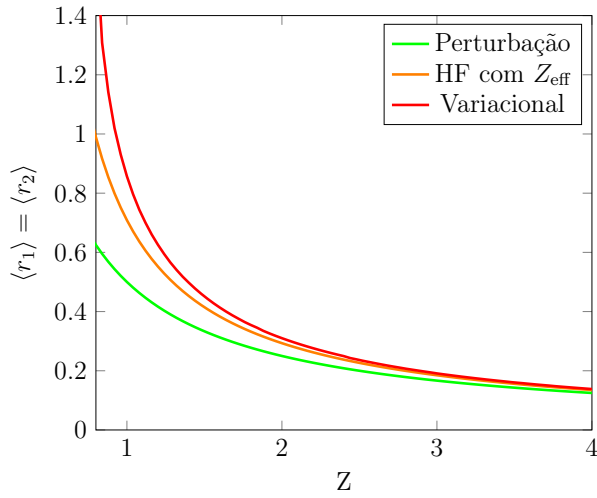


Figura 7: Distância média elétron-núcleo nas diferentes aproximações.

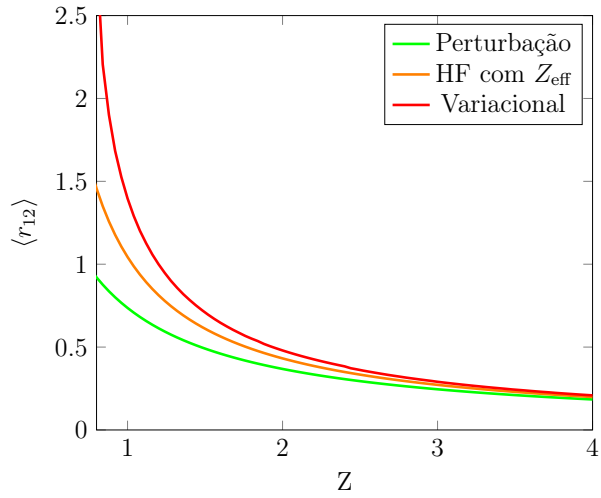


Figura 8: Distância média elétron-elétron nas diferentes aproximações.

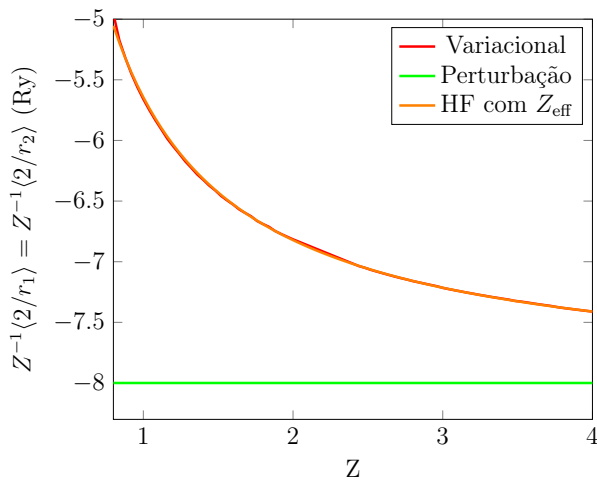


Figura 9: Potencial elétrico médio entre o elétron e o núcleo, nas diferentes aproximações, normalizado por um fator de Z^{-2} .

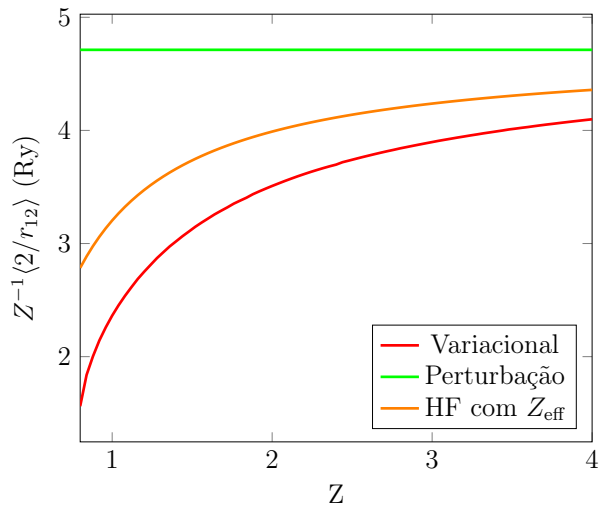


Figura 10: Potencial elétrico médio entre os elétrons, nas diferentes aproximações, normalizado por um fator de Z^{-1} .

4 CONCLUSÃO

Uma função de onda variacional na forma proposta estima o estado fundamental do sistema de dois elétrons com boa precisão em todo o intervalo de cargas nucleares, mesmo usando poucos termos na expansão. A simplicidade dessa função facilita a interpretação física da solução, e é operacionalmente e computacionalmente vantajosa comparada com expansões que envolvem muitos termos. Isso torna a proposta interessante como um ponto de partida para analisar, por exemplo, um modelo de sólido com estados de dois elétrons correlacionados localizados nos sítios de uma rede.

Nós averiguamos a importância da energia de correlação eletrônica em sistemas bidimensionais em regimes de carga nuclear pequena, observando sua importância até mesmo para o íon H^- , que é previsto como instável nas aproximações de Hartree-Fock consideradas. Isso é refletido no valor de Z_c em duas dimensões, de cerca de 0.809, valor até agora não encontrado na literatura e consideravelmente menor que o correspondente valor tridimensional. Esse resultado serve como uma estimativa numérica explícita da diferença de comportamento entre sistemas bidimensionais e tridimensionais ao formarem estados ligados com dois elétrons. Observa-se também a existência de um mínimo na magnitude da energia de correlação para um valor de carga nuclear de cerca de 0.88.

Finalmente, nós explicitamente verificamos para o sistema bidimensional uma série de comportamentos observados no sistema tridimensional análogo, como a independência em Z do valor da carga nuclear blindada, e os comportamentos assintóticos de observáveis. Esses resultados são mais difíceis de se calcular em duas dimensões devido à não-ocorrência de determinadas simplificações que ocorrem em três dimensões no cálculo das integrais consideradas.⁸

REFERÊNCIAS

- 1 PHELPS, D. E.; BAJAJ, K. K. Ground-state energy of a D^- ion in two-dimensional semiconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 27, p. 4883–4886, Abr 1983. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.4883>>.
- 2 HAI, G.-Q.; CASTELANO, L. K. Metastable electron-pair states in a two-dimensional crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 26, n. 11, p. 115502, Mar 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F26%2F11%2F115502>>.
- 3 HAI, G.-Q.; CÂNDIDO, L.; BRITO, B. G. A.; PEETERS, F. M. Electron pairing: from metastable electron pair to bipolaron. **Journal of Physics Communications**, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 035017, Mar 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F2399-6528%2Faaae0>>.
- 4 PARFITT, D. G. W.; PORTNOI, M. E. The two-dimensional hydrogen atom revisited. **Journal of Mathematical Physics**, v. 43, n. 10, p. 4681–4691, 2002. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1503868>>.
- 5 ESTIENNE, C. S.; BUSUTTIL, M.; MOINI, A.; DRAKE, G. W. F. Critical nuclear charge for two-electron atoms. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 112, p. 173001, Abr 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.173001>>.
- 6 HYLLERAAS, E. A. Neue berechnung der energie des heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. **Zeitschrift für Physik**, v. 54, n. 5, p. 347–366, Maio 1929. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01375457>>.
- 7 CHANDRASEKHAR, S. Some remarks on the negative hydrogen ion and its absorption coefficient. **Astrophysical Journal**, v. 100, p. 176, 1944.
- 8 HOGAASEN, H.; RICHARD, J.-M.; SORBA, P. Two-electron atoms, ions, and molecules. **American Journal of Physics**, v. 78, n. 1, p. 86–93, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1119/1.3236392>>.
- 9 GRADSHTEIN, I.; RYZHIK, I.; JEFFREY, A.; GERONIMUS, Y.; TSEYTLIN, M. **Table of Integrals, Series, and Products**. Academic Press, 1965. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CJUQAQAIAAJ>>.
- 10 RUAN, W. Y.; CHAN, K. S.; PUN, E. Y. B. Solution of the schrödinger equation for two-dimensional d-centres with correlation functions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 13, n. 6, p. 1329–1335, Jan 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F13%2F6%2F313>>.