



UNIVERSIDADE FEDERAL DO
AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



OZEIAS DA COSTA PICANÇO

**ACOPLAMENTO INTERBANDA INDUZIDO POR
HIBRIDIZAÇÃO A TEMPERATURA NULA EM
SUPERCONDUTORES DE DUAS BANDAS**

Manaus-Am
Agosto/2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

OZEIAS DA COSTA PICANÇO

**ACOPLAMENTO INTERBANDA INDUZIDO POR
HIBRIDIZAÇÃO A TEMPERATURA NULA EM
SUPERCONDUTORES DE DUAS BANDAS**

Dissertação de mestrado acadêmico apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aluno: Ozeias da Costa Picanço
Orientador: Dr. Igor Tavares Padilha

**Manaus-Am
Agosto/2019**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P585a Picanço, Ozeias da Costa
Acoplamento Interbanda Induzido Por Hibridização a
Temperatura Nula em Supercondutores de Duas Bandas / Ozeias
da Costa Picanço. 2019
56 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Igor Tavares Padilha
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Supercondutividade. 2. Temperatura Nula. 3. Hibridização. 4.
Bandas de Energia. 5. Acoplamento. I. Padilha, Igor Tavares II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

Universidade Federal
do Amazonas

Programa de Pós-Graduação em Física

ATA DA 82ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

MESTRANDO: Ozeias da Costa Picanço

DATA: 06/08/2019

HORÁRIO: 09:00h

LOCAL: Sala 03, Bloco de Estatística

TÍTULO: "Acoplamento interbanda induzido por hibridização a temperatura nula em supercondutores de duas bandas"

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha	Presidente - DF/UFAM
Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota	Membro - DF/UFAM
Prof. Dr. Márcio Gomes da Silva	Membro - IFAM

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para o *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título "**Acoplamento interbanda induzido por hibridização a temperatura nula em supercondutores de duas bandas**" do candidato **Ozeias da Costa Picanço**. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – **Prof. Dr. Igor Tavares Padilha**. Após a explanação da candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES (SESSÃO SUSPensa) – as exigências que constam na folha de modificações devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 60 dias).

NÃO APROVADO

Encerrada a sessão, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **Igor Tavares Padilha**, lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 06 de agosto de 2019.

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha

Presidente

Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota

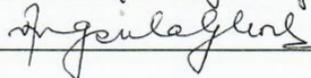
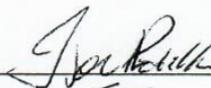
Membro

Prof. Dr. Márcio Gomes da Silva

Membro

Profa. Dra. Angsula Ghosh

Coordenadora do PPG-FIS



*“O começo de todas as ciências
é o espanto de as coisas serem o que são.”
(Aristóteles)*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, em especial aos meus pais, sr. Raimundo de Jesus Rodrigues Picanço e sra. Maria Justina da Costa Picanço, que em toda minha jornada escolar e acadêmica sempre me deram apoio incondicional, além de me ensinarem o valor da vida e o caminho a seguir.

Ao orientador Dr. Igor Tavares Padilha, pelas sugestões e discussões acerca de pontos cruciais, além de toda a paciência nos muitos momentos em que tive dúvidas. Ao Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota, pelas valiosas observações que culminaram no enriquecimento do conteúdo estudado, bem como sua solicitude e preocupação para com o aprimoramento deste trabalho. Ao Dr. Márcio Gomes da Silva, Octavio Rodriguez, Fidel Guerrero Zayas, Angsula Ghosh, Mircea Galiceanu e a todos os professores do departamento de Física que de alguma forma contribuíram com esta dissertação.

Aos funcionários da Universidade Federal do Amazonas, que através de seus trabalhos puderam fornecer-me o ambiente e estruturas necessárias para que fosse possível desenvolver esta dissertação, principalmente na sala de mestrado da pós graduação em Física.

Aos amigos do PPGFIS que estiveram ao meu lado nesta jornada: Luã Catique, Cláudio Natálio, Cleverton Dias, Henrique Pecinato, Joziano de Miranda, Cássio Maciel, Salomão Costa, Nahuel Arenillas, Marcílio Ramos, Thainnar Sales, Jorge Passos, Leandro Biase, Marcos Kelvin Lira, Paola Araújo, Marcus Vinícius, William Miguel Ramos, Edieliton Silva, Adriano Carolino, Douglas Gonçalves, Lilian Oliveira, Aécio Filipe.

À minha namorada e futura esposa, Roberta Lorena Bernardino, por todo amor e carinho, pela felicidade que trouxe e continua a trazer à minha vida.

À instituição Universidade Federal do Amazonas, por me abrir as portas e me ensinar a ser o profissional que sou, pela sua estrutura que forneceu o suporte necessário para a realização de um sonho.

À CAPES, por patrocinar financeiramente esta pesquisa.

Resumo

Desde sua descoberta a supercondutividade tem sido objeto cada vez maior de interesse no meio científico no intuito de aplicar suas características incomuns à tecnologia do mundo macroscópico. Para isso, é fundamental primeiramente estudar o comportamento destes materiais em baixas temperaturas, visto que pesquisas recentes apontam para descobertas interessantes nesse limite que têm corroborado o entendimento da supercondutividade como um todo. Tendo isto em mente, foi estudado no presente trabalho uma observação sutil sobre uma particularidade de supercondutores de duas bandas, mais especificamente sobre quais as implicações no acoplamento interbanda advindas da aplicação de hibridização sobre o sistema a temperatura nula. Para tanto, houve uma necessidade em calcular de forma geral os parâmetros de ordem que representam os dois tipos de emparelhamento possíveis, um puramente intrabanda e outro com características misturadas, para posteriormente explorar os gráficos $\Delta \times V$ e $\delta \times V$ a temperatura nula, que ilustram como estes parâmetros de ordem reagem à hibridização, em especial o acoplamento interbanda além do comportamento das bandas de energia do sistema e comparações com modelos já estudados anteriormente.

Palavras-chave: Supercondutividade, Temperatura Nula, Hibridização.

Abstract

Since its discovery, superconductivity has been an object of increasing interest in the scientific community and the application of its unusual characteristics to the technology of the macroscopic world. For this, the study or behavior of these materials at low temperatures is essential, since recent research points to interesting discoveries, whose limit is the corroborated or the understanding of superconductivity as a whole. Bearing in mind a useful observation about a particularity of two-band superconductors, more specific about the implications for interband coupling, resulting from the application of hybridization on the zero temperature system was studied in the present work. For that, there was a need to calculate the general form or the order parameters that represent the two possible types of comparison, an intrinsic resource and one with mixed characteristics, to later explore graphs $\Delta \times V$ and $\delta \times V$ at zero temperature, which illustrates how these order parameters react to hybridization, in particular or interband coupling in addition to the behavior of the energy bands of the system and comparisons with models previously studied.

Keywords: Superconductivity, Zero Temperature, Hybridization.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica e Considerações Gerais	3
2.1	Descoberta e Características Básicas	3
2.2	Teoria BCS - Aspectos Principais	6
2.3	Hibridização	11
2.4	Alguns Modelos Multibandas em Supercondutividade	12
2.4.1	Modelo de Suhl, Matthias e Walker	12
2.4.2	Modelo de Liu/Wilczek	13
2.4.3	Um Modelo de Duas Bandas para Supercondutividade Onda-p	14
2.5	Transição de Fase	15
2.5.1	Definição/Classificação	15
2.5.2	Transição de Fase em um Sistema Magnético Unidimensional	17
2.5.3	Transição de Fase Quântica (TFQ)	18
2.6	Materiais Supercondutores e Aplicações	22
3	Acoplamento Interbanda Induzido por Hibridização a Temperatura Nula em Supercondutores de Duas Bandas	23
3.1	Modelo	23
3.2	Equações de Movimento	26
3.3	Funções de Green e Energias de Excitação do Sistema	30
3.4	Funções de Correlação do Sistema	33
3.5	Parâmetros de Ordem do Sistema	36
3.6	Parâmetros de Ordem do Sistema a $T = 0$	38
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Análise de $\Delta \times V$ e $\delta \times V$	39
4.2	Análise das Bandas de Energia	41
5	Conclusões e Perspectivas	43
A	Apêndice A: Funções de Green na Representação de Zubarev	44
B	Apêndice B: Segunda Quantização: Operadores de Criação e Aniquilação	48
C	Apêndice C: Operadores de Criação-Aniquilação para Férmions	51
	Referências	54

Lista de Figuras

1	Perda da resistência de um material a baixas temperaturas, uma das principais características de um supercondutor. Fonte: ANNETT, 2004.	3
2	Efeito Meissner: Um supercondutor expelle o campo magnético de seu interior. Fonte: ANNETT, 2004.	4
3	Campo crítico vs temperatura típico de um supercondutor. Fonte: CASALBUONI, 2003.	5
4	Diagrama de fase $H - T$ para os supercondutores tipo I e tipo II. Fonte: ANNETT, 2004.	5
5	Representação da interação que origina os pares de Cooper na teoria BCS. Fonte: MANGIN, 2016.	8
6	Diagrama esquemático mostrando a polarização da rede por um elétron, resultando em um acúmulo de cargas positivas que atrai um segundo elétron, formando um par de Cooper. Fonte: SHARMA, 2015.	9
7	Condição de emparelhamento Cooper próximo ao nível de Fermi. Fonte: MANGIN, 2016.	10
8	O gap diminui com a temperatura, primeiro lentamente até aproximadamente $0,75T_c$, onde começa a colapsar rapidamente. Os pontos experimentais são resultados de medições envolvendo Índio, Estanho e Chumbo, enquanto que a linha representa a previsão BCS. Fonte: MANGIN, 2016.	10
9	Resultados do sistema proposto por Suhl, Matthias e Walker: Gap normalizado em função da temperatura. Retirado da referência [17].	13
10	Esquema mostrando o favorecimento do emparelhamento próximo ao nível de Fermi da banda menor, onde há coexistência dos estados superfluido e líquido de Fermi. Retirado da referência [19].	14
11	Parâmetros de gap com hibridização simétrica em função de α . Retirado da referência [21].	15
12	Diagrama de fase de um fluido. Todas as transições de fase são de primeira ordem, exceto no ponto crítico C. Fonte: YEOMANS, 1992.	16
13	Valores de densidades na coexistência líquido-gás ao longo da curva vapor-pressão. $\rho_{liquid}(T) - \rho_{gas}(T)$ é o parâmetro de ordem da transição líquido-gás. Fonte: YEOMANS, 1992.	16
14	Esboço do diagrama $H \times T$ para um ferromagneto unidimensional. Fonte: YEOMANS, 1992.	18
15	Magnetização de um ferromagneto a campo nulo. Abaixo de T_c há uma magnetização espontânea $\pm M(T)$. Fonte: YEOMANS, 1992.	18
16	Dois possíveis diagramas de fase de um sistema próximo a uma transição de fase quântica. Em ambos os casos há um ponto crítico quântico em $g = g_c$ e $T = 0$. Em (b) existe uma linha de transição de fase de segunda ordem ($T > 0$) que culmina no ponto crítico quântico. A teoria das transições de fase nos sistemas clássicos, impulsionados por flutuações térmicas pode ser aplicada dentro da região sombreada. Fonte: SACHDEV, 2011.	21

17	Separação dos diagramas de fases em regimes distintos determinados pela energia Δ , que caracteriza o estado fundamental e $k_B T$. As linhas tracejadas não são transições de fase, mas passagens suaves em $T \sim g - g_c ^{z\nu}$. A transição de fase na figura 16 dentro da região $\Delta > k_B T$ não é mostrada acima. Fonte: SACHDEV, 2011.	21
18	Uma barreira de potencial.	23
19	Modelo de um metal normal acoplado a um supercondutor. Fonte: elaborada pelo autor.	24
20	Dependência dos parâmetros de ordem normalizados Δ e δ em função da hibridização V a temperatura nula. Fonte: Elaborada pelo autor.	40
21	Comportamento das bandas $\omega_{1,2}$ em função do parâmetro ε_k^b/Δ . Fonte: Elaborada pelo autor.	42

Lista de Tabelas

1	Valores de T_c e H_c para alguns supercondutores tipo I e tipo II.Fonte: MANGIN, 2016.	6
2	Efeito Isótopo de alguns supercondutores.Fonte: ANNETT, 2004.	6
3	Energia de Gap normalizada de alguns metais supercondutores a $T = 0K$.Fonte: SHARMA, 2015.	7
4	Distribuição eletrônica com os respectivos subníveis energéticos. Fonte: Autoria própria.	11
5	Exemplos de Transições de Fase encontradas na natureza.Fonte: YEOMANS, 1992.	17
6	Principais expoentes críticos e respectivos valores para campo médio. Fonte: KLEINERT, 2001.	20

1 Introdução

Em Física, muitos fenômenos resultam de uma interação mútua e específica. Um exemplo disso é a relação entre o movimento térmico não correlacionado dos átomos. Com o aumento da temperatura, a energia térmica se torna muito grande em comparação com alguma energia de ordenação relevante que o estado da matéria estabelecido a baixas temperaturas acaba se decompondo. Todas as transições de fase, bem como a construção dos próprios átomos a partir dos constituintes elementares da matéria, seguem esta regra. Portanto, não é surpreendente que muitas vezes propriedades da matéria e que posteriormente podem também se tornar importantes para a tecnologia, são descobertos em experimentos realizados sob condições extremas, como a supercondutividade. Nesse sentido, a supercondutividade em mais de uma banda tem grande relevância, pois ela vem sendo aplicada em vários tipos de sistemas supercondutores, como os de alta temperatura [1], férmions pesados [2], óxidos de cobre [3], entre outros sistemas reais.

A robusta e frenética pesquisa acerca de materiais supercondutores sabidamente tem por maior objetivo o uso de suas características anormais em dispositivos a temperatura ambiente. O primeiro passo foi a descoberta dos supercondutores de alta temperatura, no entanto o comportamento do sistema supercondutor pode sofrer variações conforme o aumento de um ou mais parâmetros controláveis, fazendo surgir uma necessidade de saber como estes afetam o estado supercondutor. Há várias maneiras de fazer esta investigação, sendo a hibridização¹ uma destas possibilidades.

Outro fator crucial na análise destes sistemas são as transições de fase, que têm em comum uma universalidade no que tange às suas características em pequenas regiões onde as partículas comportam-se organizadamente, apesar da naturezas destas transições não serem necessariamente iguais, pois enquanto algumas dependem do grau de agitação térmica de seus constituintes, outras, chamadas de transições de fase quânticas, não tem natureza térmica, de tal maneira que podem ser estudadas a temperatura nula².

Uma técnica matemática comprovadamente adequada para tratar de sistemas de muitos corpos em mecânica quântica é a das Funções de Green, que em limites diferentes converge para resultados esperados em sistemas ferromagnéticos e supercondutores, para citar dois exemplos, além de ser particularmente útil no cálculo de correlações, como será visto posteriormente. Em vista disso, através do tratamento estatístico de Zubarev³ em conjunto com a segunda quantização para operadores fermiônicos⁴, foi feita a descrição matemática deste trabalho.

Assim sendo, a construção deste trabalho se deu da seguinte maneira:

No capítulo 2, a preocupação residiu em fundamentar teoricamente o que a posteriori vieram a ser os resultados do mesmo, começando com uma explanação breve sobre o contexto histórico das primeiras descobertas acerca da supercondutividade, características básicas, os aspectos principais da teoria BCS, passando por alguns modelos multibandas e os conceitos de hibridização, transição de fase e parâmetro de ordem, até chegar na aplicabilidade dos materiais supercondutores.

¹ver seção 2.3.

²ver seção 2.5.3.

³ver apêndice A.

⁴ver apêndice C.

No capítulo 3 é apresentado o modelo e o problema propriamente começa a ser atacado, através da técnica das funções de Green na representação de Zubarev, definindo primeiramente os parâmetros de ordem de nosso interesse. Em seguida, foram calculadas as equações de movimento, funções de Green, energias de excitação, funções de correlação até chegarmos aos parâmetros de ordem e equações de gap, fazendo algumas considerações relativas à teoria BCS, e aplicamos o limite de temperatura nula.

No capítulo 4 foram feitas análises relativas aos dois parâmetros de ordem calculados anteriormente, bem como o comportamento das bandas de energia do sistema. Para tal, foi escolhido resultados numéricos referentes à classe particular de supercondutores Metais de Transição. Assim, obtemos os gráficos dos parâmetros de ordem normalizados pela energia de Fermi $\Delta \times V$ e $\delta \times V$, no intuito de saber como a hibridização V gera a supercondutividade assimétrica.

Na conclusão descrevemos de forma sucinta os resultados obtidos, suas implicações e perspectivas que podem ser adicionadas a investigações futuras.

Nos apêndices A,B,C foi detalhado o método das funções de Green usadas no contexto do trabalho, uma breve discussão sobre a segunda quantização e os operadores de criação-aniquilação para férmions, que embasam a escolha do Hamiltoniano usado no problema.

2 Fundamentação Teórica e Considerações Gerais

2.1 Descoberta e Características Básicas

A primeira tentativa de modelar um metal data de 1900, o chamado modelo de Drude ⁵, onde os elétrons estão livres no metal e os íons positivos vibram em torno de suas posições de equilíbrio, proposta cinco anos após a descoberta do elétron por J. J. Thomson ⁶. Embora desordenados, quando submetidos a uma diferença de potencial, os elétrons se ordenam em uma direção preferencial, que caracteriza a corrente elétrica. Esta corrente, porém, sofre oposição devido às imperfeições da rede e a vibrações térmicas oriundas do deslocamento dos íons de suas posições de equilíbrio, a chamada resistência elétrica. Sabe-se que, conforme um material é submetido a temperatura cada vez menores, as vibrações térmicas diminuem, de tal maneira que um metal teria resistência mesmo em $T = 0K$, visto que em geral ele contém impurezas e imperfeições.

A característica mais fundamental do fenômeno da supercondutividade é o fato de que, a baixas temperaturas, alguns materiais podem conduzir sem nenhuma resistência aparente, ao contrário de um metal em estado normal, situação ilustrada na Figura 1. Esta descoberta, feita em 1911 pelo físico neerlandês Heike Kamerlingh Onnes (1853 - 1926) para o mercúrio (Hg) a aproximadamente $T_c = 4,2K$ [4], é lembrada até hoje como o marco inicial do estudo de materiais supercondutores.

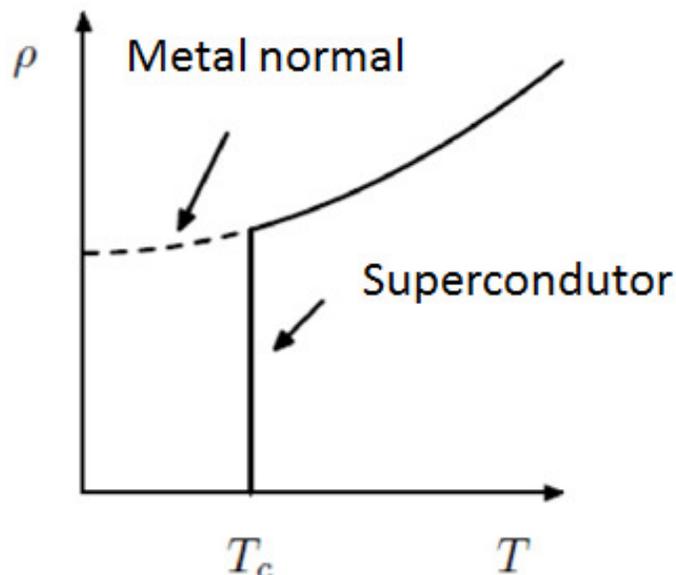


Figura 1: Perda da resistência de um material a baixas temperaturas, uma das principais características de um supercondutor. Fonte: ANNETT, 2004.

⁵Paul Drude (1863 - 1906), Físico alemão.

⁶Joseph John Thomson (1856 - 1940), Físico britânico.

Outra característica básica de um supercondutor é o chamado efeito Meissner, em homenagem ao seu descobridor, o físico alemão Walther Meissner (1882 - 1974), que em 1933 percebeu que abaixo de uma certa temperatura crítica e quando imersos em campos magnéticos pouco intensos, o fluxo é expelido de dentro de materiais supercondutores, de tal maneira que dentro deles o campo se anula, situação ilustrada na Figura 2. Devido a isso, os supercondutores são considerados materiais diamagnetos perfeitos, pois conforme a Lei de Lenz ⁷, a variação do fluxo magnético através de um circuito "cria" uma corrente induzida numa direção oposta a essa direção de fluxo. Entretanto, em um átomo diamagnético, os elétrons orbitais mudam seu movimento de rotação de tal maneira a produzir um momento magnético resultante oposto ao campo magnético aplicado. Assim sendo, podemos dizer nesse caso que um campo magnético fica impedido de penetrar no interior de uma substância supercondutora, porque nestes materiais os elétrons de condução ajustam seus deslocamentos de maneira a produzir um campo magnético oposto, ou seja, o supercondutor como um todo comporta-se como um único átomo diamagnético. Assim, as duas características principais dos supercondutores, ou seja, o efeito Meissner e a ausência de resistência a um fluxo de corrente, estão relacionadas entre si.⁸ No entanto, também foi descoberto que há uma dependência do campo magnético externo aplicado com a temperatura crítica, fazendo com que haja um campo crítico, acima do qual o fenômeno não mais acontece e o metal volte ao seu estado normal, comportamento ilustrado na Figura 3.

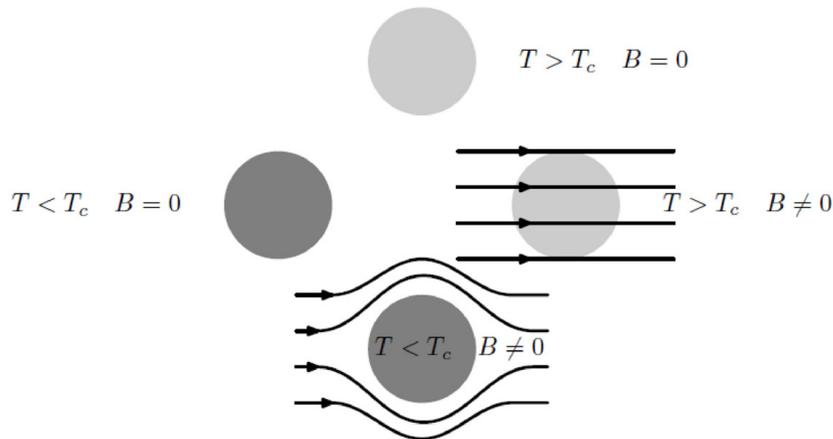


Figura 2: Efeito Meissner: Um supercondutor repele o campo magnético de seu interior. Fonte: ANNETT, 2004.

Entretanto, há uma divisão nos supercondutores com relação à resposta deste campo. Nos supercondutores ditos de tipo I, o campo dentro dele permanece nulo até todo o estado supercondutor ser destruído no campo crítico H_c , comportamento típico de materiais monoatômicos; No caso dos supercondutores de tipo II, materiais tais como "ligas" e cerâmicas, há dois campos críticos H_{c1} e H_{c2} , sendo que para pequenos valores de campo aplicado, a

⁷Heinrich Friedrich Emil Lenz (1804 - 1865), Físico estoniano.

⁸Estritamente falando, não existem "materiais supercondutores", mas sim um "estado supercondutor" de certos materiais.

magnetização varia linearmente com o campo e dentro do material não há fluxo magnético, assim como no tipo I. Porém, uma vez que o campo excede H_{c1} , o fluxo magnético começa a penetrar na amostra, até chegar em H_{c2} e a supercondutividade ser destruída quando a magnetização se anular. A explicação da termodinâmica entre H_{c1} e H_{c2} foi dada por Abrikosov ⁹. Na Tabela 1 vemos alguns supercondutores do tipo 1 e 2, bem como seus campos e temperaturas críticas, enquanto que os dois comportamentos estão ilustrados na Figura 4.

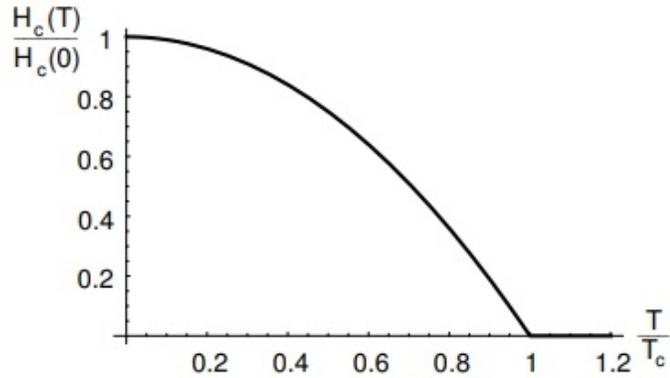


Figura 3: Campo crítico vs temperatura típico de um supercondutor. Fonte: CASALBUONI, 2003.

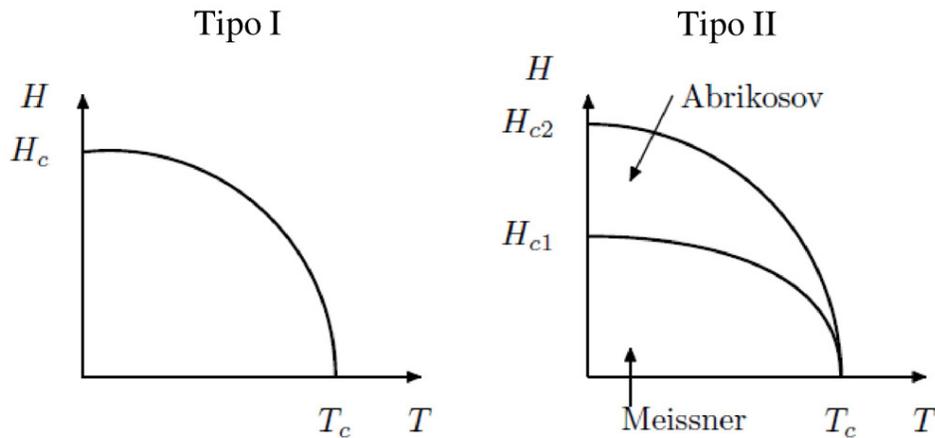


Figura 4: Diagrama de fase $H - T$ para os supercondutores tipo I e tipo II. Fonte: ANNETT, 2004.

Até o surgimento da teoria BCS, a compreensão causal do fenômeno da supercondutividade ficou sem uma resposta por cerca de 50 anos, pelo fato de que compreendê-la exigia um entendimento da importância do comportamento coletivo dos elétrons, ou efeito de muitos corpos. Assim sendo, em regime clássico seria inviável esta análise e podemos dizer que a supercondutividade, apesar de poder ser observada em nível macroscópico, é um fenômeno essencialmente de natureza quântica.

⁹Alexei Alexeevich Abrikosov (1928 - 2017), Físico russo.

Tipo I	$T_c(K)$	$H_c(0K)[T]$	Tipo II	$T_c(K)$	$\mu_0 H_{c1}(0)[T]$	$\mu_0 H_{c2}(0)[T]$
Al	1,175	0,0105	$Nb(\text{Fio})$	9,3	0,18	2
Hg	4,154	0,0411	Nb_3Sn	18,2	0,44	23
Nb	9,25	0,2060	NbN	16	0,0093	15
Pb	7,196	0,0803	K_3C_60	19	0,013	32
Sn	3,722	0,0305	Rb_3C_60	29,6	0,012	57

Tabela 1: Valores de T_c e H_c para alguns supercondutores tipo I e tipo II. Fonte: MANGIN, 2016.

2.2 Teoria BCS - Aspectos Principais

Em 1957 os Físicos estadunidenses John Bardeen (1908-1991), Leon Cooper (1930 -) e Robert Schrieffer (1931 -) publicaram no artigo intitulado "Microscopic Theory of Superconductivity" a primeira teoria microscópica da supercondutividade, chamada de Teoria BCS em razão de seus nomes [5]. Uma primeira explicação advinda desta teoria foi a do efeito isótopo, no qual a temperatura crítica T_c de um supercondutor varia com a massa dos íons da rede cristalina M de acordo com a equação 2.1:

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (2.1)$$

Assim, o fenômeno estaria intimamente ligado com os íons da rede, fato que posteriormente foi confirmado experimentalmente. A teoria BCS original previu que o expoente α é aproximadamente 0.5, com exceções para alguns metais de transição como Molibdênio e Ósmio que apresentam um efeito reduzido, e outros como Rutênio, que têm efeito isótopo essencialmente nulo. Em outros sistemas, como o supercondutor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_7$, a ausência do efeito isótopo pode indicar que os fônons da rede não estão envolvidos ao todo no mecanismo de emparelhamento. Na Tabela 2 temos a constante α e a temperatura crítica T_c para alguns supercondutores.

Supercondutor	$T_c(K)$	α
Zn	0,9	0,45
Pb	7,2	0,49
Hg	4,2	0,49
Mo	0,9	0,33
Os	0,65	0,2
Ru	0,49	0,0
Zr	0,65	0,0
Nb_3Sn	23	0,08
MgB2	39	0,35
$YBa_2Cu_3O_7$	90	0,0

Tabela 2: Efeito Isótopo de alguns supercondutores. Fonte: ANNETT, 2004.

A segunda previsão da teoria BCS é a existência de um gap de energia 2Δ no nível de Fermi. Em um metal normal, os estados eletrônicos estão preenchidos até a energia de Fermi, e há uma densidade finita de estados no nível de Fermi. Porém em um supercondutor BCS,

abaixo da temperatura crítica T_c a densidade eletrônica de estados adquire um pequeno gap 2Δ que separa os estados ocupados dos não ocupados. Este gap está fixado na energia de Fermi, e então (ao contrário de um gap de banda em um semicondutor ou um isolante) a condução elétrica não é impedida, ou seja, a presença deste hiato de energia implica que um fóton com energia inferior a 2Δ não pode ser absorvido pelo supercondutor, e a contrario sensu, é necessário uma energia mínima igual a esse valor para excitar um superelétron para o estado normal. Este gap de energia, da ordem de $3,5 K_B T_C$, foi descoberto experimentalmente ao mesmo tempo que a teoria BCS foi desenvolvida, e imediatamente após, foram publicadas diferentes medidas experimentais da energia de gap 2Δ que estavam em excelente acordo com as previsões. A Tabela 3 apresenta alguns destes resultados.

Outra ideia chave da teoria BCS é a existência de uma atração efetiva entre elétrons próximos à superfície de Fermi, contrariando o fato de que, por serem férmions, eles deveriam se repelir pela força eletrostática de origem Coulombiana.

$$V(r - r') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|} \quad (2.2)$$

Entretanto, isto obviamente é verdade para elétrons isolados, porém em um metal devemos pensar no conceito de quasipartícula. A quasipartícula, ideia criada por Landau, é um fenômeno característico da Física de muitos corpos a baixas temperaturas, em que efeitos coletivos de um conjunto de partículas se organizam, comportando-se como se fossem uma única partícula livre quântica. A ideia é que, quando um elétron se move no metal, outros elétrons devem "sair do caminho", pois o princípio da exclusão de Pauli impede que dois elétrons de mesmo spin estejam no mesmo estado energético e fazendo com que eles minimizem a energia repulsiva dada pela equação 2.2.

Metal	$\frac{2\Delta}{K_B T_C}$	Metal	$\frac{2\Delta}{K_B T_C}$
Al	3,3	Tl	3,57
Zn	3,2	Pb	4,38
Ga	3,5	Va	3,4
Cd	3,2	Nb	3,8
In	3,6	Mo	3,4
Sn	3,5	La	3,7
Hg	4,6	Ta	3,6

Tabela 3: Energia de Gap normalizada de alguns metais supercondutores a $T = 0K$. Fonte: SHARMA, 2015.

Em um condutor normal, a representação do estado do gás de elétrons a $T = 0$ é a esfera de Fermi no espaço do vetor de onda k . Nesse caso, os elétrons preenchem os estados disponíveis até o máximo de energia (energia de Fermi ε_F) e todos os estados acima deste ficam vazios, sendo que um estado excitado pode ser formado e levar um elétron a "pular" para o próximo nível acima da superfície da esfera de Fermi. No estado fundamental ($T = 0K$), a relação entre o raio da esfera $k_F(0) = k_F$ com a energia de Fermi $\varepsilon_F(0) = \varepsilon_F$ é dada por:

$$\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} k_F(0)^2 \quad (2.3)$$

No entanto, para um supercondutor nesta mesma situação representado por uma rede cristalina, os elétrons interagem com os íons, criando uma deformação local na estrutura periódica, conforme a Figura 6. À medida que o elétron se propaga pelo cristal, a deformação o acompanha, sendo que esta interação cria um aumento local na densidade de cargas positivas, que atrai um segundo elétron. Assim, dois elétrons "efetivamente" acabam se atraindo mutuamente, indiretamente, através desta deformação local. Dizemos que a interação entre os elétrons é intermediada por um fônon¹⁰ associado à deformação da rede, que cria uma espécie de estado ligado entre os dois elétrons. Esta partícula composta por dois elétrons e um fônon é conhecida por "par de Cooper". Vale ressaltar que a importância de Fröhlich¹¹, que em 1950 demonstrou que a interação elétron-fônon poderia provocar uma ligação entre os dois elétrons.

Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) consideraram que a interação elétron-fônon, que causa a supercondutividade, ocorria da seguinte maneira: primeiramente um elétron com momento inicial $\hbar k_m$ transfere momento $\hbar q$ a um fônon de vetor de onda q , ficando com momento final $\hbar(k_m - q)$; o fônon criado interage com outro elétron, com momento inicial $\hbar k_n$, que o absorve, ficando com momento $\hbar(k_n + q)$, sendo que a excitação e a absorção do fônon são causadas pela interação eletrostática entre os elétrons e os íons da rede e é nesse instante que o primeiro elétron desloca os íons, gerando o fônon (Figura 5).

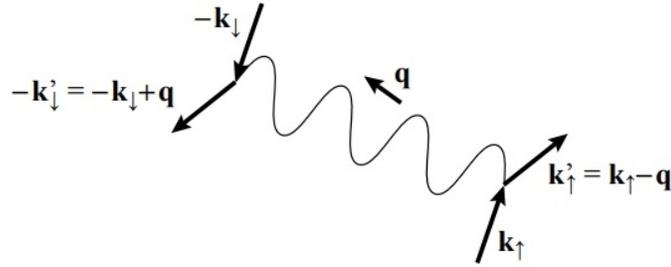


Figura 5: Representação da interação que origina os pares de Cooper na teoria BCS. Fonte: MANGIN, 2016.

Assim, os íons em movimento interagem com o segundo elétron, transferindo momento para o mesmo; duas condições devem ser obedecidas para gerar o par de Cooper: o estado inicial e final devem ser estados com vetores de onda e spins opostos, do tipo

$$V_{k'k} = \langle k'_\uparrow, -k'_\downarrow | \hat{V} | k_\uparrow, -k_\downarrow \rangle \quad (2.4)$$

nesse contexto o estado $|k_\uparrow, -k_\downarrow\rangle$ é o par de Cooper. O fato dos fônons intermediarem o processo de interação impõe que as transições possíveis sejam entre estados de pares com energia menores que a energia máxima de um fônon, que é da ordem de $\hbar\omega_D$ (a energia de Debye varia aproximadamente de 10 a 20 mEv). Conseqüentemente, os únicos estados que formam os pares são aqueles em que os vetores de onda com momento k estejam em uma faixa de energia $\hbar\omega_D$ em torno da energia de Fermi ε_F .

¹⁰quantum de energia de vibração de uma rede cristalina.

¹¹Herbert Fröhlich, Físico francês.

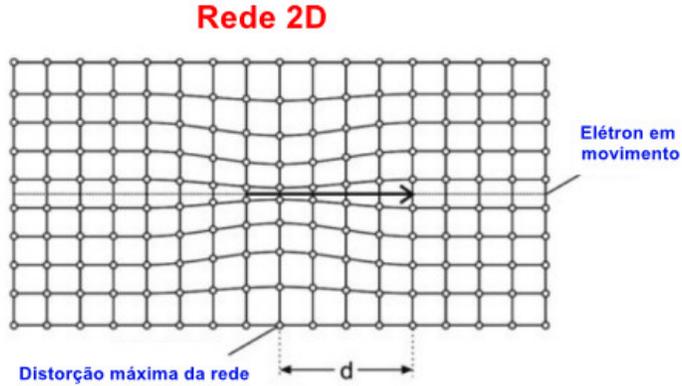


Figura 6: Diagrama esquemático mostrando a polarização da rede por um elétron, resultando em um acúmulo de cargas positivas que atrai um segundo elétron, formando um par de Cooper. Fonte: SHARMA, 2015.

Devido ao fato de a velocidade do elétron ser muito maior que a do fônon, haverá um retardamento na propagação da deformação em relação ao elétron. Isso faz com que elétrons que formam um par de Cooper permaneçam correlacionados por longas distâncias. A dimensão do par pode ser estimada simplesmente multiplicando-se a velocidade de Fermi, $v_F \approx 10^8 \text{ cm/s}$ pela frequência de Debye, $\omega_D \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Esta dimensão é muito maior que o alcance da interação repulsiva coulombiana blindada, que portanto tem pouco efeito sobre a formação do par. A teoria BCS mostra que pares de Cooper são formados com maior probabilidade entre elétrons em estados com vetores de onda e spin opostos (Figura 7) e que no estado fundamental de um supercondutor todos os pares de Cooper ocupam o mesmo estado de energia. O resultado mais importante desta teoria é a previsão, como já mencionada, de que o primeiro estado excitado acima do estado fundamental se encontra a uma distância (em energia), representado por 2Δ , e corresponde ao estado de elétrons independentes. Em outras palavras, entre o estado supercondutor e o estado normal existe um hiato de energia que é o responsável pelas características incomuns dos supercondutores, como a supercorrente e o efeito Meissner. O valor aproximado de Δ , a temperatura nula, calculado pela teoria BCS é:

$$\Delta(0) \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/V_0g(E_F)} \quad (2.5)$$

onde V_0 é a interação efetiva entre os elétrons de um par. A dependência com a temperatura é dada por:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = \tanh\left(\frac{\Delta(T)T_C}{\Delta(0)T}\right) \quad (2.6)$$

Como $\Delta(T)$ comparece dos dois lados da equação 2.6, esta equação deve ser resolvida gráfica ou numericamente. Segundo a teoria BCS, ela tem o aspecto mostrado na Figura 8 [6].

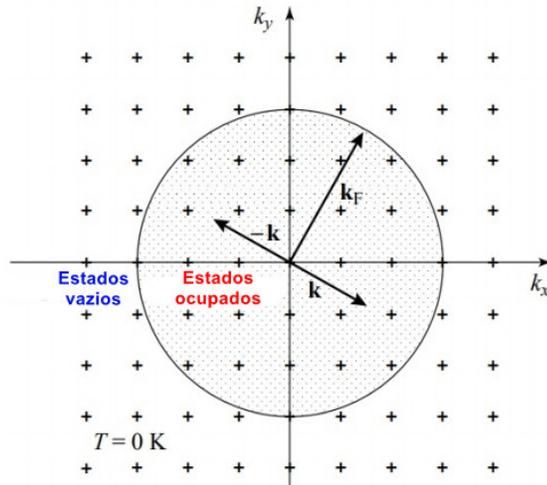


Figura 7: Condição de emparelhamento Cooper próximo ao nível de Fermi. Fonte: MANGIN, 2016.

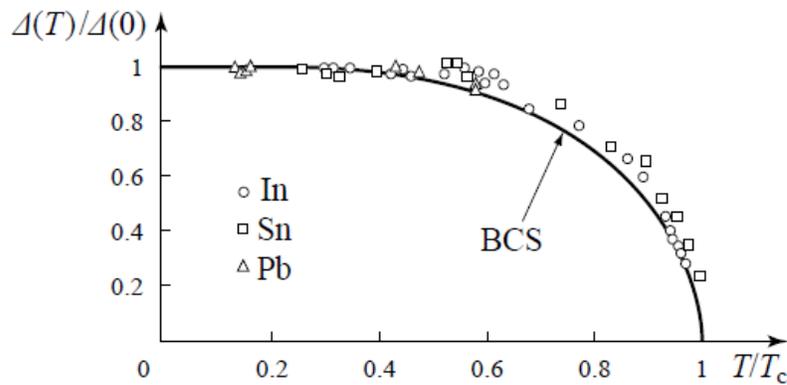


Figura 8: O gap diminui com a temperatura, primeiro lentamente até aproximadamente $0,75T_c$, onde começa a colapsar rapidamente. Os pontos experimentais são resultados de medições envolvendo Índio, Estanho e Chumbo, enquanto que a linha representa a previsão BCS. Fonte: MANGIN, 2016.

2.3 Hibridização

Define-se hibridização como uma mistura que gera novos orbitais, de maneira favorável à formação de uma geometria adequada para a ligação, em igual número, denominados orbitais híbridos. A hibridização é determinada pelo arranjo. Pauling introduziu o conceito de hibridização[7] mostrando que ele é possível por meio da combinação linear entre os orbitais s e p do carbono de forma a obter ligações mais fortes que as ligações simples entre um orbital s e um orbital p . A título de exemplo, nos metais de transição¹² há duas bandas sobrepostas, d e s , relativas à densidades de estados estreita e larga, respectivamente. Essa notação é usada geralmente quando se fala dos espectros e dos níveis de energia dos átomos, sendo que o número indica o valor de n (número quântico principal) e a letra indica o valor de l (número quântico azimutal), que determina o número máximo de elétrons em cada orbital, de acordo com o princípio de Aufbau, baseado na regra de Madelung¹³, ilustrado na Tabela 4.

Nível	Camada	Número máximo de elétrons	Subníveis conhecidos
$n = 1$	K	2	$1s^2$
$n = 2$	L	8	$2s^2, 2p^6$
$n = 3$	M	18	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$
$n = 4$	N	32	$4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$
$n = 5$	O	32	$5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 5f^{14}$
$n = 6$	P	18	$6s^2, 6p^6, 6d^{10}$
$n = 7$	Q	2	$7s^2$

Tabela 4: Distribuição eletrônica com os respectivos subníveis energéticos. Fonte: Autoria própria.

Assim, no caso dos metais de transição, a banda s será associada à condução nos metais porque pode conter no máximo dois elétrons (maior mobilidade), enquanto a banda d será mais estreita, visto que por poder comportar até dez elétrons, estes terão menor mobilidade.

No contexto do presente trabalho, no entanto, a hibridização tem por papel representar um parâmetro que em laboratório pode ser controlado, como as variáveis intensivas termodinâmicas pressão e temperatura. O motivo da adição desta variável é que trabalhos recentes têm mostrado que supercondutores podem ter suas características modificadas em função destes parâmetros, como por exemplo na liga supercondutora $Rb_{0,19}WO_3$, que para pressões da ordem de $\sim 5GPa$ tem uma diminuição da resistividade à temperatura ambiente, bem como uma diminuição pequena na T_c . Nessa pressão, a resistividade aumenta lentamente até $10GPa$, junto com uma diminuição mais acentuada da T_c , sendo que as curvas de resistividade acima desse valor de pressão tem um comportamento diferente e uma T_c menor que $3K$, o que sugere uma transição de fase entre $5GPa$ e $10GPa$ [8]. Em outro caso, uma transição de fase estrutural é induzida por pressão, como uma mudança na estrutura $NaCl$ para $CsCl$ a $37GPa$, tendo relação com o acoplamento elétron fônon[9]. Para o diboreto de magnésio (MgB_2), alguns trabalhos sugerem vários gaps[10][11][12][13], entretanto a quantidade de orbitais que determinam a superfície de Fermi não é necessariamente o número de gaps BCS

¹²Os elementos de transição ou metais de transição são definidos pela IUPAC como "Um elemento cujo átomo possui um subnível d incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível d incompleto" e são representados na tabela periódica pelo bloco B (grupo 3 ao 12).

¹³Erwin Madelung (1881 - 1972), Físico alemão.

observados. Essa constatação está ligada com o fato de que dois orbitais podem hibridizar entre si e formarem uma única banda, que se encaixa com a rede de fônons e aumenta o gap supercondutor da mesma, portanto isso sugere que a quantidade de gaps diferentes que aparecem em sistemas dessa natureza estão ligados à hibridização dos orbitais.

Há duas maneiras da hibridização de orbitais acontecer: simétrica ou antissimétrica, onde já foi demonstrado que enquanto a primeira atua em detrimento da interação intra-banda[14], a segunda reforça a supercondutividade[15].

2.4 Alguns Modelos Multibandas em Supercondutividade

Após dado o primeiro passo para uma construção de uma teoria microscópica que descrevesse a supercondutividade, era necessário expandi-la. Originalmente, os resultados da seção anterior descrevia a supercondutividade em uma banda de elétrons em interação (banda s), sendo que como já vimos, os elétrons estão em uma estreita camada definida pela energia de Debye $\hbar\omega_D$ em torno do nível de Fermi ε_F e contribuem de forma igual no emparelhamento supercondutor, pois como nessa região a interação atrativa entre os elétrons é mediada pelos fônons (considerando $\hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$), o que resulta em um gap supercondutor constante, independente dos vetores de onda dos pares de Cooper, interação expressa na forma do hamiltoniano no espaço k :

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k (c_k^\dagger c_k + c_{-k}^\dagger c_{-k}) - V \sum_{k,k'} c_{k'}^\dagger c_{-k'}^\dagger c_{-k} c_k \quad (2.7)$$

O primeiro termo representa a energia cinética dos pares de Cooper, e o segundo o potencial efetivo atrativo ($V > 0$). Entretanto, pela teoria BCS, os pares de Cooper são formados na faixa $\pm\hbar\omega_D$ em torno do nível de Fermi, assim a pergunta seguinte foi qual seria o efeito dessa atração para um único par de elétrons fora do mar de Fermi ocupado. Surpreendentemente, sob a condição de interação elétron-fônon, eles formaram um estado ligado, resultado inesperado tendo em vista que dois elétrons no espaço livre não se ligariam em caso de ligação atrativa fraca. Esta conclusão mostra que o líquido de Fermi é instável até mesmo para interações fracas entre as partículas e portanto, em materiais e ligas mais complexas, este tratamento não está de acordo com a realidade. Foi assim que, dois anos após a teoria BCS, surgiu um modelo que generalizou este problema para sistemas com sobreposição de bandas (no caso, duas), que incluía formação de pares de elétrons da mesma banda, interação intrabanda e pares de elétrons entre bandas diferentes.[16]

2.4.1 Modelo de Suhl, Matthias e Walker

Em 1959, no intuito de apontar uma extensão à teoria BCS e consequentemente descrever supercondutores mais realistas, os físicos Suhl, Matthias e Walker propuseram uma situação onde havia um supercondutor de duas bandas com sobreposição de elétrons, caso que surge em elementos de transição onde o espalhamento $s-d$ supostamente contribui consideravelmente com a resistividade no estado normal[17]. O hamiltoniano do sistema nesse caso é:

$$\hat{H} = \sum_{\kappa\sigma} \epsilon_{\kappa s} c_{\kappa\sigma}^\dagger c_{\kappa\sigma} + \sum_{\kappa d} \epsilon_{\kappa d} d_{\kappa\sigma}^\dagger d_{\kappa\sigma} - \sum_{\kappa\kappa'} V_{ss} c_{\kappa\uparrow}^\dagger c_{-\kappa\downarrow}^\dagger c_{-\kappa'\downarrow} c_{\kappa'\uparrow} - V_{dd} \sum_{\kappa\kappa'} d_{\kappa\uparrow}^\dagger d_{-\kappa\downarrow}^\dagger d_{-\kappa'\downarrow} d_{\kappa'\uparrow} - V_{sd} \sum_{\kappa\kappa'} (c_{\kappa\uparrow}^\dagger c_{-\kappa\downarrow}^\dagger d_{-\kappa'\downarrow} d_{\kappa'\uparrow} + d_{\kappa\uparrow}^\dagger d_{-\kappa\downarrow}^\dagger c_{-\kappa'\downarrow} c_{\kappa'\uparrow}) \quad (2.8)$$

onde $\epsilon_{\kappa s}$ e $\epsilon_{\kappa d}$ representam as relações de dispersão dos elétrons s e d , além de c^\dagger , c e d^\dagger , d corresponderem respectivamente aos operadores de aniquilação e criação; V_{ss} , V_{dd} e V_{sd} são as interações atrativas resultantes da emissão e absorção de um fônon nos processos $s-s$, $d-d$ e $s-d$, respectivamente. Utilizando as aproximações da teoria BCS em conjunto com as transformações de Bogoliubov [18], foi mostrado que, para $V_{ss} = V_{dd} = 0$ (caso interbanda), os dois gaps existentes se colapsam, de tal maneira que o sistema, a exemplo da teoria BCS, tenha um único gap. Entretanto, se $V_{sd} = 0$ (caso intrabanda), o sistema apresenta duas temperaturas críticas, sendo uma associada à banda s e a outra à banda d . Finalmente, se $V_{sd}^2 \ll V_{ss}V_{dd}$, então o sistema apresenta uma única temperatura (a maior do caso anterior). Estes resultados podem ser resumidos em um único gráfico, apresentado na Figura 9.

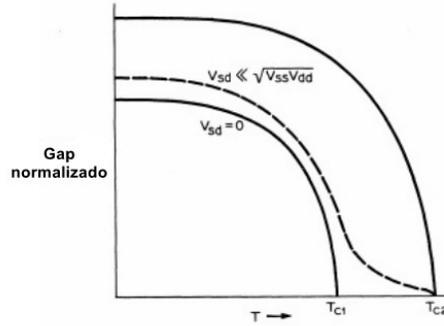


Figura 9: Resultados do sistema proposto por Suhl, Matthias e Walker: Gap normalizado em função da temperatura. Retirado da referência [17].

2.4.2 Modelo de Liu/Wilczek

Uma outra forma de emparelhamento foi estudada por Liu e Wilczek, onde foi suposto um sistema contendo o estado superfluido e o líquido normal de Fermi simultaneamente, com excitações com e sem gap, em regime de acoplamento fraco [19], estado previsto para uma mistura de duas espécies fermiônicas com massas diferentes. Para elétrons em sólidos apropriados, isso definiria um material que é ao mesmo tempo supercondutor e metálico. O hamiltoniano proposto foi o seguinte:

$$H = \sum_{p\alpha} \epsilon_p^\alpha \psi_p^{\alpha\dagger} \psi_p^\alpha + g \sum_{pp'q} \psi_{Aq+p}^\dagger \psi_{Bq-p}^\dagger \psi_{Bq-p'} \psi_{Aq+p'} \quad (2.9)$$

onde a e b são duas espécies de partículas com dispersão parabólica, ou seja,

$$\epsilon_\alpha(p) = \frac{p^2}{2m_\alpha} - \mu_\alpha \quad (2.10)$$

com $\alpha = a, b$. O interesse nesse estudo em que estavam presentes apenas interações inter-bandas era de estudar o emparelhamento fermiônico dos gases atômicos ultra-frios, sendo que este emparelhamento ocorre entre espécies cujos vetores de Fermi não são os mesmos na superfície de Fermi no limite de acoplamentos fracos. Assim, eles encontraram como resultado um sistema em que existem ambos estados: líquido de Fermi e superfluido, sendo as excitações relacionadas a cada um desses estados sem gap e com gap, respectivamente. Em um sólido, por exemplo, isto seria definido como um novo estado da matéria, entretanto este possível novo estado da matéria na proposta de Liu/Wilczek tem energia instável, relacionada a máximos na energia livre, o que desfavorece ser um estado fundamental do sistema (Figura 10).

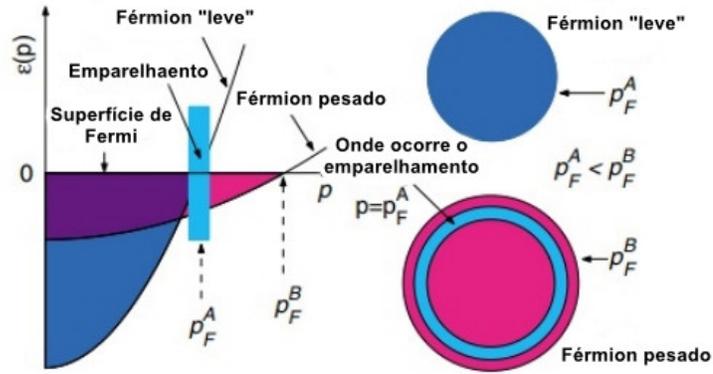


Figura 10: Esquema mostrando o favorecimento do emparelhamento próximo ao nível de Fermi da banda menor, onde há coexistência dos estados superfluido e líquido de Fermi. Retirado da referência [19].

2.4.3 Um Modelo de Duas Bandas para Supercondutividade Onda-p

Como último exemplo de sistema multibandas, temos o caso em que duas bandas são formadas por orbitais eletrônicos com momento, tal que a hibridização $V(k)$ pode ser simétrica ou antissimétrica sob simetria de inversão, levando em conta apenas interações intrabandas e investigando o aparecimento de um gap de emparelhamento induzido interbanda. [20].

O sistema descreve a hibridização em duas bandas (s e p), que pode ser aplicado no contexto da matéria condensada ou em átomos frios, por exemplo. Nesse caso, foi mostrado no caso interbanda que ordenações supercondutoras são induzidas na ausência total de interação atrativa entre as duas bandas, que se revelam completamente dependentes da hibridização entre elas, o que mostra que a hibridização em um sistema de duas bandas seja um fator fundamental para obtenção de gaps no emparelhamento de onda-p. E no caso da hibridização antissimétrica, foi mostrado que a supercondutividade interbanda induzida tem uma simetria de onda p. Um outro resultado interessante neste trabalho está ilustrado na Figura ?? . Nela, é mostrada o comportamento dos gaps em função de um parâmetro adimensional $\alpha = 2m\gamma$, onde γ representa a intensidade da hibridização simétrica. Pode-se ver que existe uma hibridização crítica na qual os dois gaps desaparecem. Desta forma, baseado no fato

de que a hibridização pode ser "ligada" por parâmetros externos, como pressão e dopagem, a produção de um gap de onda-p induzida com algumas características desejadas, pode então, ser controlada.

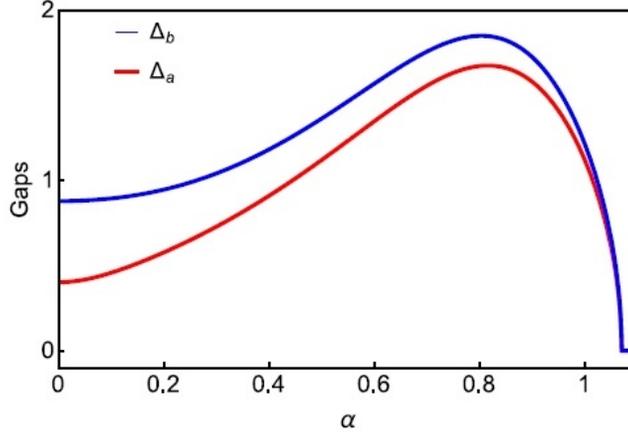


Figura 11: Parâmetros de gap com hibridização simétrica em função de α . Retirado da referência [21].

2.5 Transição de Fase

2.5.1 Definição/Classificação

Chama-se transição de fase qualquer mudança macroscópica em decorrência de mudanças em parâmetros relevantes do sistema em análise. Em termos termodinâmicos, ocorre quando há uma descontinuidade na energia livre ou em uma de suas derivadas, visível através de mudanças nas propriedades das substâncias. Exemplos simples são a transição líquido-gás da água, a mudança do estado normal para o supercondutor ou de um paramagneto para ferromagneto. O diagrama de fase de um fluido típico é mostrado na Figura 12. Conforme se varia temperatura e pressão, a água pode existir na forma líquida, sólida e gasosa. Os limites de fase bem definidos na figura separam cada estado. No cruzamento dos limites de fase há um salto na densidade e no calor latente, características de uma transição de fase de primeira ordem.

A transição de fase pode ser induzida em laboratório através do controle dos parâmetros intensivos do sistema, tais como temperatura, pressão e potencial químico. Entretanto, para sabermos quando exatamente se dará a transição, é preciso termos controle, no caso da água, dos parâmetros temperatura e pressão, visto que a transição líquido-vapor depende desta última, pois a pressão é medida tendo como referência o nível do mar. Assim, nesse caso, se fixarmos pressão e temperatura, a transição de fase de uma amostra fica determinada, o que faz com que essas duas variáveis controladas possam ser chamadas de "variáveis termodinâmicas". Se considerarmos a linha de coexistência líquido-vapor, ao se aumentar a temperatura, a diferença das densidades nos estados líquido-gás vai diminuindo até zero em valor crítico, mostrado na Figura 13. A diferença entre as densidades que não são nulas abaixo de T_C é o parâmetro de ordem líquido-vapor.

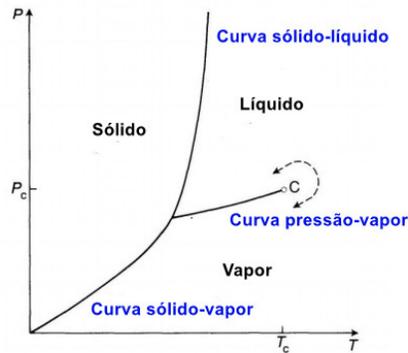


Figura 12: Diagrama de fase de um fluido. Todas as transições de fase são de primeira ordem, exceto no ponto crítico C. Fonte: YEOMANS, 1992.

Considerando o movimento ao longo da linha de coexistência líquido-gás, vemos na Figura 13 que, conforme a temperatura aumenta, a diferença em densidade entre o líquido e o gás decresce continuamente a zero, sendo a diferença em densidade abaixo da temperatura crítica chamada de parâmetro de ordem da transição líquido-gás.

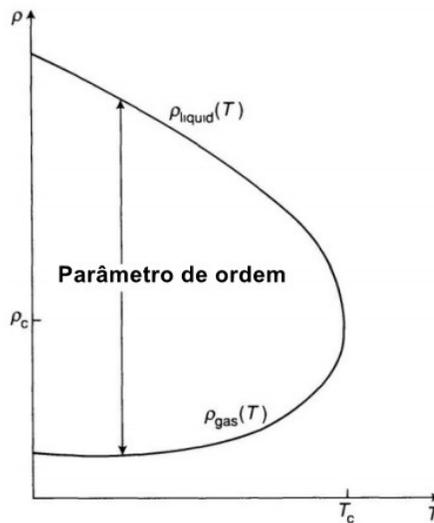


Figura 13: Valores de densidades na coexistência líquido-gás ao longo da curva vapor-pressão. $\rho_{liquid}(T) - \rho_{gas}(T)$ é o parâmetro de ordem da transição líquido-gás. Fonte: YEOMANS, 1992.

Comportamento análogo é observado na transição de fase magnética, onde todas as transições ocorrem a campo magnético nulo $H = 0$. Cruzando o limite de fase a baixas temperaturas com a temperatura crítica, há um salto na magnetização e acima da temperatura crítica é possível ir de forma contínua de um estado com magnetização negativa para um estado com magnetização positiva. O ponto crítico em si separa estes dois comportamentos, ou seja, a magnetização é contínua mas sua derivada não é. Esta manifestação em si, como no caso de um fluido, causa divergência na função calor específico e na susceptibilidade. O

parâmetro de ordem na transição de fase ferromagnética é a magnetização, que varia com a temperatura ao longo da curva de coexistência a campo nulo.

Aplicações de transições de fases aparecem em uma variedade de sistemas físicos, incluindo mistura de fluidos, supercondutores e materiais magnéticos, entre outros, como mostrado na Tabela 5. Segundo Ehrenfest¹⁴, a ordem de uma transição de fases em um sistema termodinâmico corresponde à ordem da menor derivada da energia livre que apresenta uma descontinuidade em $T = T_c$, onde T_c simboliza o ponto de transição de fase. Como já mencionado, no caso de uma transição de fase de primeira ordem, a derivada da energia livre apresenta uma descontinuidade que afeta as grandezas termodinâmicas diretamente, incluindo calor latente e magnetização, entre outros observáveis. No caso da transição de fase de segunda ordem, a descontinuidade se manifesta na segunda derivada da energia livre, que em um sistema termodinâmico poderiam ser o calor específico ou a susceptibilidade. Uma classificação mais moderna para transição de fase em sistemas termodinâmicos diz que a transição de primeira ordem envolve uma descontinuidade no calor latente, enquanto as transições que não envolvem calor latente são contínuas, podendo ser de segunda, terceira ou demais ordens.

Transição	Exemplo	Parâmetro de Ordem
Ferromagnética	Fe	Magnetização
Antiferromagnética	MnO	Magnetização de Sub-rede
Ferrimagnética	Fe_3O_4	Magnetização de Sub-rede
Estrutural	$SrTiO_3$	Deslocamentos Atômicos
Ferroelétrica	$BaTiO_3$	Polarização Elétrica
Ordem-Desordem	$CuZn$	Concentração Atômica de Sub-rede
Superfluida	He^4 Líquido	Função de Onda Condensada
Supercondutora	Nb_3Sn	Função de Onda no Estado Fundamental

Tabela 5: Exemplos de Transições de Fase encontradas na natureza. Fonte: YEOMANS, 1992.

2.5.2 Transição de Fase em um Sistema Magnético Unidimensional

Dentre vários exemplos de transição de fase, podemos considerar um ferromagneto unidimensional na presença de um campo magnético H , que pode ser descrito por uma rede de spins que, a priori, podem interagir entre si de forma localizada e com intensidade fraca, sendo que essa interação permite que ocorram domínios magnéticos ao longo da rede. No caso 1D, um diagrama de fases $H \times T$ (campo magnético versus temperatura) tem três tipos de comportamento, conforme Figura 14.

Observa-se que, para $T < T_c$, os spins se alinham de acordo com o campo magnético externo aplicado, ou seja, para $H > 0$ os spins criam uma magnetização $M > 0$, enquanto que para $H < 0$ a organização dos spins é tal que $M < 0$. Ao longo da linha $H = 0$, a ordenação pode levar tanto a $M > 0$ quanto a $M < 0$, dependendo exclusivamente de como os spins estavam distribuídos inicialmente, apesar de que no caso do modelo de Ising unidimensional, a magnetização M é nula mesmo em $T = 0$.

¹⁴Paul Ehrenfest, Físico austríaco.

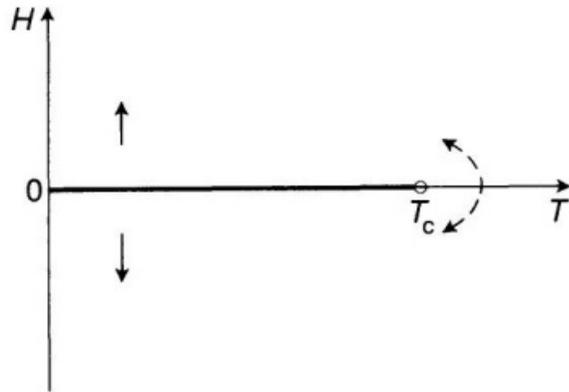


Figura 14: Esboço do diagrama $H \times T$ para um ferromagneto unidimensional. Fonte: YEOMANS, 1992.

Próximo à transição, é possível obter propriedades físicas definindo um observável físico que leve à quebra de simetria do sistema. Se $T < T_c$, há uma magnetização espontânea, visível através do alinhamento de todos os spins no mesmo sentido, o que caracteriza uma fase simétrica. Entretanto, para $T > T_c$ essa simetria é desfeita, com a magnetização do sistema sendo nula (Figura 15). Podemos dizer então, que para esse modelo, o parâmetro de ordem natural que determina a quebra de simetria é a magnetização M .

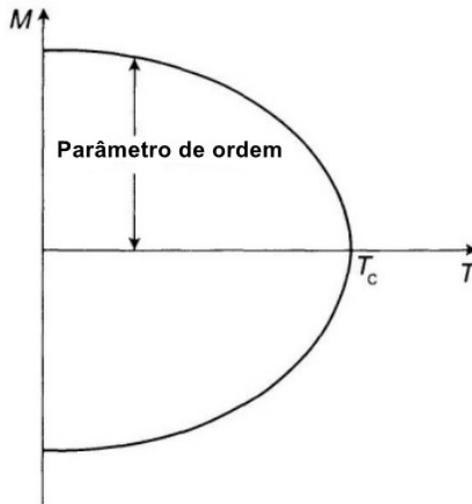


Figura 15: Magnetização de um ferromagneto a campo nulo. Abaixo de T_c há uma magnetização espontânea $\pm M(T)$. Fonte: YEOMANS, 1992.

2.5.3 Transição de Fase Quântica (TFQ)

Uma das primeiras pistas de que efeitos de origem quântica influenciam fenômenos críticos advém de uma proposta de Hertz[21], onde foi mostrado que para a energia das flutuações quânticas pequenas o suficiente em comparação à energia térmica, o tratamento clássico não

é adequado. Entretanto, em situações onde o sistema está a temperatura nula, a medida que T tende a zero, as flutuações térmicas também tendem a zero, deixando de existir no limite de temperatura nula, apesar de ainda haver no sistema flutuações de origem quântica em razão do princípio da incerteza de Heisenberg. Exatamente nesse instante, a transição de fase é regida por um parâmetro não-térmico g , que pode significar pressão, campo magnético, etc, e apesar de ser impossível obtermos $T = 0$ em um sistema físico real, no regime de baixas temperaturas, resultados experimentais e teóricos comprovaram a existência de um ponto crítico quântico, ou seja, valores críticos de g (g_c) para os quais ocorre uma transição de fase a $T = 0$, e esse ponto crítico quântico afeta o comportamento do sistema condensado a temperaturas finitas. Vários materiais exibem estas características, tais como supercondutores de altas temperaturas, férmions pesados, gases de elétrons bidimensionais, entre outros.

Uma transição de fase quântica (TFQ) é a transição que ocorre em função da competição entre parâmetros diversos que são características de determinado sistema. Os pontos críticos quânticos (PCQ) são pontos onde a transição ocorre a temperatura nula, exatamente onde a TFQ é definida, entretanto sua influência se estende aos parâmetros físicos a temperaturas finitas, por exemplo na intensidade da interação atrativa entre os elétrons de um supercondutor, daí a relevância de seu estudo.

A priori, não deveria existir pontos críticos quânticos em um supercondutor, visto que a teoria BCS prevê o surgimento do fenômeno para valores pequenos de interação, entretanto quando algum parâmetro externo controlável (como a hibridização) suprime a supercondutividade, torna-se necessário que essa interação tenha um valor finito e assim o comportamento crítico destes sistemas é possível.

Supondo um Hamiltoniano $H(g)$ cujos graus de liberdade residem nos sítios de uma rede e que varia em função do acoplamento adimensional g e seguindo a evolução da energia do estado fundamental de $H(g)$ no caso de uma rede finita, esta energia do estado fundamental será uma função analítica suave de g , exceto no caso em que g acopla com uma quantidade conservada (ou seja, $H(g) = H_0 + gH_1$, onde H_0 e H_1 comutam). Isso significa que H_0 e H_1 podem ser diagonalizadas simultaneamente e assim as autofunções são independentes de g embora os autovalores variem com g . Assim, deve existir uma passagem de um nível excitado para o fundamental em $g = g_c$, fazendo surgir assim uma descontinuidade. Esta passagem de um nível ao outro pode se tornar progressivamente mais nítida à medida que a rede aumenta, chegando ao ponto não-analítico em $g = g_c$.

As transições de fase de segunda ordem ou contínuas são transições nas quais a escala de energia característica das flutuações acima do estado fundamental desaparece à medida que g aproxima-se de g_c . Na vizinhança desse tipo de transição vários parâmetros físicos possuem comportamento não analítico e divergem segundo uma lei de potência, caracterizada por expoentes críticos. Na teoria BCS, assim como neste trabalho, estes expoentes críticos são os de campo médio, que são já conhecidos, resumidos na tabela 6.

Seja Δ uma energia que representa uma escala que caracteriza algumas densidades espectrais de flutuações a temperatura nula na qual $g \neq g_c$. Assim, Δ poderia ser a energia da menor excitação acima do estado fundamental, desde que este seja diferente de zero (ou seja, existe um intervalo de energia ou gap), sendo Δ assim uma escala na qual há uma mudança qualitativa na natureza do espectro da frequência, desde sua menor frequência ao comportamento de maior frequência. Na maioria das vezes, como g se aproxima de g_c , encontramos a seguinte relação:

Quantidade Física	Expoente Crítico	Valor para Campo Médio
Calor Específico	α	0
Comprimento de Correlação	ν	1/2
Parâmetro de Ordem	β	1/2
Susceptibilidade	γ	1
Parâmetro de Ordem ($g=0$)	δ	3
Função de Correlação	η	0

Tabela 6: Principais expoentes críticos e respectivos valores para campo médio. Fonte: KLEINERT, 2001.

$$\Delta \sim J |g - g_c|^{zv} \quad (2.11)$$

onde J é a escala de energia característica de um acoplamento microscópico e zv é um expoente crítico, geralmente universal, ou seja, não depende da maioria dos detalhes microscópicos do hamiltoniano $H(g)$. Este comportamento de Δ vale tanto para $g > g_c$ quanto para $g < g_c$ com o mesmo valor do expoente zv , porém com diferentes valores de constantes universais de proporcionalidade.

Além de Δ , transições de fase quânticas de segunda ordem invariavelmente tem uma escala de comprimento divergente ξ , que pode ser a escala de comprimento que determina o decaimento exponencial de correlações de tempo igual no estado fundamental ou a escala de comprimento em que algum cruzamento característico ocorre para as correlações nas maiores distâncias. Este comprimento diverge em

$$\xi^{-1} \sim \Lambda |g - g_c|^v \quad (2.12)$$

onde v é um expoente crítico e Λ é uma escala de comprimento inversa da ordem do inverso do espaçamento da rede. A razão dos expoentes em 2.11 e 2.12 é z , o expoente crítico dinâmico. É importante notar que a discussão acima se refere a singularidades no estado fundamental do sistema. Assim, falando estritamente, transições de fase quânticas ocorrem apenas a temperatura nula. Entretanto, pelo fato de todos os experimentos serem feitos a temperaturas diferentes de zero, uma tarefa central da teoria de transições de fase quânticas é descrever as consequências desta singularidade $T = 0$ nas propriedades físicas em $T > 0$.

Para se ter alguma ideia sobre os aspectos básicos do diagrama de fases com $T > 0$, supomos primeiramente que as transições de fase ocorram apenas para $T \neq 0$. Com este critério limitado, há apenas duas possibilidades importantes para o diagrama de fases com $T > 0$. Eles estão mostrados na Figura 16. No primeiro, mostrado na figura (a), a singularidade termodinâmica está presente apenas em $T = 0$ e todas as propriedades para $T > 0$ são analíticas em função de g próximo a $g = g_c$. No segundo, mostrado na figura (b), existe uma linha de transição de fase $T > 0$ de segunda ordem (esta é uma linha na qual a energia livre termodinâmica não é analítica) que termina em $T = 0$ no ponto crítico quântico $g = g_c$.

A transição de fase $T > 0$ em 16 deve ser vista como refletindo a física da região $\Delta > k_B T$, e assim a linha de transição encontra-se na região correspondente na Figura 17. Na verdade, acha-se que a frequência típica em que os importantes graus de liberdade a longas distâncias flutuam, ω_{tipica} , satisfaz

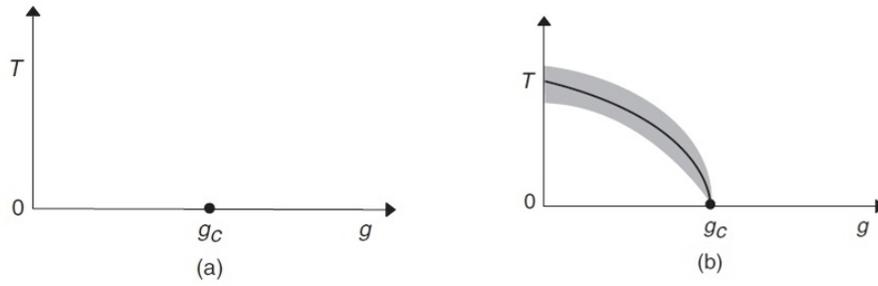


Figura 16: Dois possíveis diagramas de fase de um sistema próximo a uma transição de fase quântica. Em ambos os casos há um ponto crítico quântico em $g = g_c$ e $T = 0$. Em (b) existe uma linha de transição de fase de segunda ordem ($T > 0$) que culmina no ponto crítico quântico. A teoria das transições de fase nos sistemas clássicos, impulsionados por flutuações térmicas pode ser aplicada dentro da região sombreada. Fonte: SACHDEV, 2011.

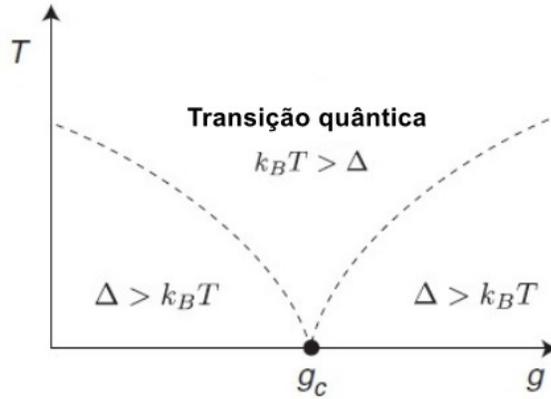


Figura 17: Separação dos diagramas de fases em regimes distintos determinados pela energia Δ , que caracteriza o estado fundamental e $k_B T$. As linhas tracejadas não são transições de fase, mas passagens suaves em $T \sim |g - g_c|^{z\nu}$. A transição de fase na figura 16 dentro da região $\Delta > k_B T$ não é mostrada acima. Fonte: SACHDEV, 2011.

$$\hbar\omega_{tipica} \ll k_B T \quad (2.13)$$

Nestas condições, pode-se mostrar que uma descrição puramente clássica pode ser aplicada a estes importantes graus de liberdade (esta descrição clássica está representada na região sombreada da Figura 16) e consequentemente, a singularidade crítica final ao longo da linha de transição de fase $T > 0$ da figura 16 é descrita pela teoria de transições de fase de segunda ordem em sistemas clássicos. As transições de fase nos modelos clássicos são impulsionadas apenas por flutuações térmicas, por isso eles "congelam" em um estado fundamental sem flutuações em $T = 0$. Em contrapartida, sistemas quânticos possuem flutuações impulsionadas pelo princípio da incerteza de Heisenberg, mesmo no estado fundamental, e portanto podem induzir transições de fase interessantes mesmo em $T = 0$. Assim, em $T > 0$, região na vizinhança de um ponto crítico quântico, temos uma interação fascinante de efeitos causados por flutuações térmicas e quânticas; em alguns casos, como na região sombreada da Figura

16b, podemos encontrar alguns graus de liberdade dominantes e efetivos cujas flutuações são puramente clássica e térmica, e nesse caso, aplica-se a teoria clássica.

2.6 Materiais Supercondutores e Aplicações

Desde sua descoberta, a supercondutividade vem sendo explorada com o objetivo de encontrar materiais com temperatura críticas cada vez maiores a ponto de se aproximarem de temperaturas ambientes. No entanto, por muito tempo os únicos supercondutores conhecidos eram metais ou ligas metálicas. O Nióbio é o elemento puro com temperatura crítica mais elevada (9,2 K), enquanto que até 1973 o composto metálico com maior T_c era o Nb_3Ge com 23,2K, e assim o interesse nesses materiais estava cada vez menor.

A primeira prova de que existiam outros tipos de supercondutores veio do trabalho de Denis Jérôme[22], que em 1980 descobriu supercondutividade em um condutor puramente orgânico $(TMTSF)_2PF_6$, que apesar de uma temperatura de transição baixa (0,9K), contribuiu para mostrar que a supercondutividade não era um fenômeno exclusivo de metais e ligas. Foi assim que Müller¹⁵ e Bednorz¹⁶ revolucionaram este ramo, convencidos de que os candidatos mais promissores para altas temperaturas críticas podiam ser encontrados entre os óxidos. Assim, eles conseguiram sintetizar um material com Lantânio, Bário, Cobre e Oxigênio e observaram uma diminuição na resistividade em torno de 30K, que foi interpretada como a presença de uma fase supercondutora[23]. Daí em diante, o que se viu foi uma corrida para encontrar compostos similares com uma temperatura de transição ainda maior, feito conseguido por Chu¹⁷ com o composto $YBaCuO$, com $T_c = 93K$, superior ao nitrogênio líquido. Compostos mais complexos foram descobertos com $T_c = 110K$ (1988), $128K$ (1991) e $138K$ (1993), tendo em comum a existência de CuO_2 , e assim receberam o nome genérico de "cupratos". Mais recentemente, outros supercondutores de alta temperatura foram descobertos, como uma família de fulerenos dopados com elementos alcalinos em 1991($T_c \leq 40K$)[24], o composto metálico MgB_2 em 2001 ($T_c = 39K$)[25], uma família de pctinídeos em 2008 ($T_c \leq 55K$)[26] e em 2015 o composto SH_3 , com temperatura crítica que chegou a atingir $203K$ sob uma pressão $155GPa$ [27].

Graças às suas propriedades extraordinárias, os supercondutores passaram a ser fonte de inspiração em aplicações tecnológicas. Muitas delas, pensadas em razão de sua perfeita condutividade elétrica, ao efeito Meissner, e outros efeitos foram também implementadas. Podemos citar como exemplo a maioria dos aparelhos de ressonância magnética que são equipados com bobinas supercondutoras, elétroimãs que são cruciais para o funcionamento de grandes aparelhos em laboratórios científicos como o enorme colisor de hádrons LHC do CERN. Em nível experimental, motores, transformadores e linhas de transmissão e limitadores de corrente com fios supercondutores já foram projetados e testados, além de um número de trens magneticamente levitados (MAGLEV) funcionam a base de bobinas supercondutoras e outras aplicações em desenvolvimento.

¹⁵Karl Alexander Müller (1927 -), Físico Suíço.

¹⁶Johannes Georg Bednorz (1950 -), Físico alemão.

¹⁷Chu Ching-wu (1941 -), Físico chinês.

3 Acoplamento Interbanda Induzido por Hibridização a Temperatura Nula em Supercondutores de Duas Bandas

3.1 Modelo

Vamos relembrar primeiramente o conceito de barreira de potencial, representado na figura 18 e que pode ser escrito como:

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x < 0 / x > a \end{cases} \quad (3.1)$$

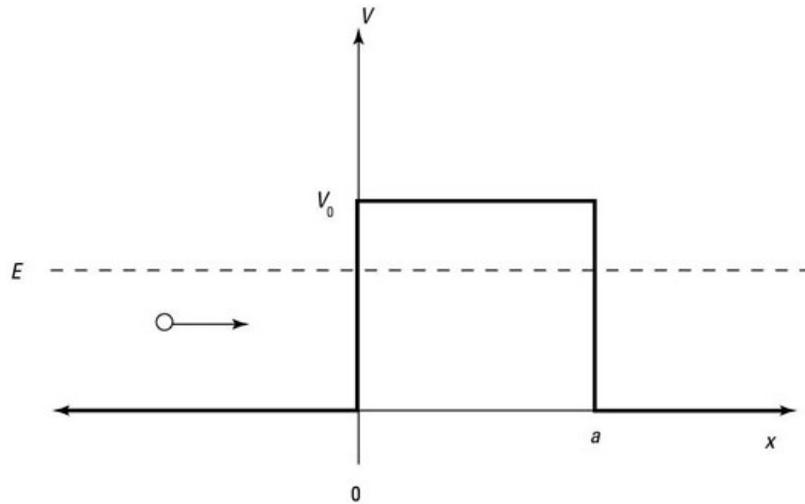


Figura 18: Uma barreira de potencial.

Pela mecânica clássica, uma partícula com energia total E estando na região $x < 0$, incidindo na barreira se movendo no sentido crescente do eixo x , tem máxima probabilidade de ser refletida, caso $E < V_0$, além de probabilidade máxima de ser transmitida para a região $x > a$ caso $E > V_0$. Entretanto, se tratando de mecânica quântica, não existe esta precisão, pois ela prevê que caso E não seja muito maior que V_0 , haverá alguma reflexão, exceto para alguns valores de E , e se E não for muito maior que V_0 , há alguma probabilidade da partícula ser transmitida através da barreira para a região $x > a$.

Quando uma partícula material consegue atravessar uma barreira de altura superior à sua energia total, ela está se comportando exclusivamente como uma onda. É possível detectá-la na região após a barreira como uma partícula localizada, sem que haja necessidade de introduzir uma incerteza significativa no conhecimento de sua energia. Assim, uma partícula de massa m e energia total E , que incide sobre uma barreira de potencial de altura $V_0 > E$ e largura a , tem uma certa probabilidade T de penetrar a barreira e aparecer do outro lado da mesma. Este fenômeno é chamado de Efeito Túnel.

Em 1962, o Físico britânico Brian David Josephson previu que as partículas que transportam os pares de Cooper podem atravessar uma barreira de potencial, fato que veio ser

experimentalmente comprovado em 1963 e este foi o passo inicial para diversas aplicações tecnológicas importantes. Basicamente, o tunelamento de pares de Cooper ocorre na junção de dois materiais supercondutores separados por um metal normal, aparato conhecido como junção Josephson. Nela, ao contrário de uma amostra puramente supercondutora, pode haver uma voltagem não nula entre os supercondutores, devido à amostra não supercondutora que as separa. Josephson inclusive fez uma previsão matemática para a supercorrente que atravessa a barreira neste tipo de experiência.

Na Física do Estado Sólido, materiais do tipo junções têm larga escala de aplicação e, portanto, são importantes objetos de estudo, tais como um transistor, por exemplo. De maneira geral, os portadores ou propriedades das partículas que geram a corrente elétrica destes materiais determina como se comporta a corrente elétrica na junção em função da tensão aplicada. Baseado nisso, temos o modelo físico de nosso trabalho, que pode ser visualizado na figura 19:

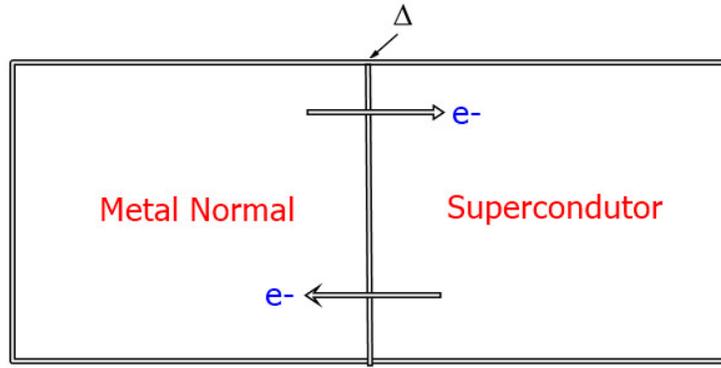


Figura 19: Modelo de um metal normal acoplado a um supercondutor. Fonte: elaborada pelo autor.

Nela, vemos uma junção metal puro - supercondutor, que seriam as bandas "a" e "b", respectivamente. As integrais das funções de onda estão no termo de hibridização V_k , de tal maneira que os elétrons estão constantemente sendo trocados entre metal e supercondutor, mediados por V_k e à uma taxa de variação proporcional ao gap " δ ". Em algum momento, os níveis de energia do supercondutor são desacoplados, de maneira que a supercondutividade deixa de existir. Assim, b_k destrói um elétron no metal "a" e a_k no supercondutor. A discussão acerca da origem do Hamiltoniano 3.2 consta nos apêndices B e C.

Matematicamente, o modelo pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano, considerado no espaço dos momentos:

$$H = \sum_k \left(\varepsilon_k^a a_k^\dagger a_k + \varepsilon_k^b b_k^\dagger b_k \right) - g \sum_{kk'} b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger b_{-k} b_k + \sum_k V_k \left(a_k^\dagger b_k + b_k^\dagger a_k \right) \quad (3.2)$$

em que a_κ^\dagger (a_κ) cria (destrói) um férmion na banda a com momento κ , e de maneira análoga, b_κ^\dagger (b_κ) para a banda b . A energia cinética dos pares de Cooper é representada pelas relações de dispersão $\varepsilon_\kappa^{a,b}$ das bandas, g é a interação atrativa intrabanda entre os férmions e V é o termo que representa a hibridização. Como já comentado na seção 2.3, este termo pode ser controlado através de parâmetros externos, como pressão ou dopagem, permitindo assim a exploração dos diagramas de fase de nosso interesse. Usando uma aproximação do

tipo Hartree-Fock, é possível desacoplar o termo de muitos corpos considerando apenas o valor médio das somas e igulando-as a constantes. Usaremos procedimento análogo para dois operadores genéricos \hat{A} e \hat{B} representado abaixo:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{A}\hat{B} - \langle \hat{A}\hat{B} \rangle + \langle \hat{A}\hat{B} \rangle = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle + \left(\hat{A}\hat{B} - \langle \hat{A}\hat{B} \rangle \right) = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle + \delta \left(\hat{A}\hat{B} \right)$$

onde o termo $\left(\hat{A}\hat{B} - \langle \hat{A}\hat{B} \rangle \right)$ representa a flutuação em torno da média e o foco da nossa aproximação será o termo $\delta(\hat{A}\hat{B})$. Fazendo:

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle = \langle \hat{A} \rangle \hat{B} + \hat{A} \langle \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle$$

Teremos, para quatro operadores genéricos:

$$\hat{M}\hat{N}\hat{O}\hat{P} = \langle \hat{M}\hat{N} \rangle \hat{O}\hat{P} + \hat{M}\hat{N} \langle \hat{O}\hat{P} \rangle - \langle \hat{M}\hat{N} \rangle \langle \hat{O}\hat{P} \rangle + \delta \left(\hat{M}\hat{N} \right) \delta \left(\hat{O}\hat{P} \right)$$

Desprezando as flutuações, ou seja, considerando-as muito pequenas, os dois últimos termos da expressão anterior podem ser anulados, resultando:

$$\hat{M}\hat{N}\hat{O}\hat{P} \approx \langle \hat{M}\hat{N} \rangle \hat{O}\hat{P} + \hat{M}\hat{N} \langle \hat{O}\hat{P} \rangle - \langle \hat{M}\hat{N} \rangle \langle \hat{O}\hat{P} \rangle \quad (3.3)$$

Aplicando esta aproximação no termo de muitos corpos do hamiltoniano 3.2, temos:

$$g \sum_{kk'} b_k^\dagger b_{-k'}^\dagger b_{-k} b_k \approx \Delta \sum_k b_k^\dagger b_{-k}^\dagger + \Delta \sum_k b_{-k} b_k - \frac{|\Delta|^2}{g}$$

As constantes que correspondem ao valor médio das somas representam os parâmetros de ordem do sistema, definidas por:

$$\Delta \equiv g \sum_k \langle b_{-k} b_k \rangle \quad (3.4)$$

$$\delta \equiv \sum_k \langle b_{-k} a_k \rangle \quad (3.5)$$

Assim, o hamiltoniano 3.2 pode ser finalmente reescrito como:

$$\begin{aligned} H = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k^a a_k^\dagger a_k + \varepsilon_k^b b_k^\dagger b_k) - \Delta \sum_k \left(b_k^\dagger b_{-k}^\dagger + b_{-k} b_k \right) \\ + \sum_k V_k \left(a_k^\dagger b_k + b_k^\dagger a_k \right) - \frac{|\Delta|^2}{g} \end{aligned} \quad (3.6)$$

A equação 3.5 foi definida desta maneira pois, como o Hamiltoniano 3.6 não possui um termo de interação atrativa interbanda, iremos investigar sob que condições o acoplamento interbanda pode existir quando induzido por hibridização.

3.2 Equações de Movimento

Com o intuito de obter o espectro de excitações do sistema dentro desta aproximação, faremos o uso do método das equações de movimento que nos permite estudar a evolução dos pares de Cooper através da obtenção das funções de Green padrão e anômala. Para obter os parâmetros de ordem Δ e δ , é necessário calcular as funções de Green anômalas $\langle\langle a_k, b_{-k} \rangle\rangle$ e $\langle\langle b_k, b_{-k} \rangle\rangle$ pelo método descrito por Zubarev [28], (Apêndice A). Primeiramente, calculamos a função de correlação:

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \int f(\omega) \text{Im} [\langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle] d\omega \quad (3.7)$$

Por sua vez, as funções de Green podem ser obtidas a partir da equação de movimento, que nesse caso é:

$$\omega \langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle = \langle\langle [b_k, H]; b_{-k} \rangle\rangle + \frac{1}{2\pi} \langle\{b_k, b_{-k}\}\rangle$$

A equação de movimento acima está no espaço das frequências. Calculando o comutador $[b_k, H]$:

$$\begin{aligned} [b_k, H] = & \sum_{kk'} \left(\varepsilon_k^a [b_k, a_{k'}^\dagger a_{k'}] + \varepsilon_k^b [b_k, b_{k'}^\dagger b_{k'}] \right) - \Delta \sum_{kk'} \left([b_k, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] + [b_k, b_{-k'} b_{k'}] \right) \\ & + \sum_{kk'} V_k \left([b_k, a_{k'}^\dagger b_{k'}] + [b_k, b_{k'}^\dagger a_{k'}] \right) - \frac{|\Delta|^2}{g} [b_k, 1] \end{aligned}$$

O método da segunda quantização [29] [30], adequado no estudo de partículas idênticas, prova que para férmions, valem as relações de anticomutação[31]:

$$\{C_i^\dagger, C_j\} = \delta_{ij} \quad (3.8)$$

$$\{C_i, C_j\} = \{C_j^\dagger, C_i^\dagger\} = 0 \quad (3.9)$$

onde $C_{i,j}^\dagger$ e $C_{i,j}$ são operadores criação e aniquilação quaisquer. Além disso, uma das regras de Leibniz para comutadores é:

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \{\hat{A}, \hat{B}\} \hat{C} - \hat{B} \{\hat{A}, \hat{C}\} \quad (3.10)$$

Assim, combinando estas regras, podemos calcular os comutadores:

$$[b_k, a_{k'}^\dagger a_{k'}] = \{b_k, a_{k'}^\dagger\} a_{k'} - a_{k'}^\dagger \{b_k, a_{k'}\} = 0$$

$$[b_k, b_{k'}^\dagger b_{k'}] = \{b_k, b_{k'}^\dagger\} b_{k'} - b_{k'}^\dagger \{b_k, b_{k'}\} = \delta_{k,k'} b_{k'}$$

$$[b_k, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] = \{b_k, b_{k'}^\dagger\} b_{-k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger \{b_k, b_{-k'}^\dagger\} = \delta_{k,k'} b_{-k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger \delta_{k,-k'}$$

$$\begin{aligned}
[b_k, b_{-k'} b_{k'}] &= \{b_k, b_{-k'}\} b_{k'} - b_{-k'} \{b_k, b_{k'}\} = 0 \\
[b_k, a_{k'}^\dagger b_{k'}] &= \{b_k, a_{k'}^\dagger\} b_{k'} - a_{k'}^\dagger \{b_k, b_{k'}\} = 0 \\
[b_k, b_{k'}^\dagger a_{k'}] &= \{b_k, b_{k'}^\dagger\} a_{k'} - b_{k'}^\dagger \{b_k, a_{k'}\} = \delta_{k,k'} a_{k'} \\
[b_k, 1] &= 0
\end{aligned}$$

Substituindo o resultado dos comutadores acima em $[b_k, H]$ e rearranjando, obtemos a equação de movimento para o propagador $\langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle$:

$$(\omega - \varepsilon_k^b) \langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle = V_k \langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle - \Delta \langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.11)$$

Como é possível observar através da equação 3.11, no cálculo dos propagadores surge a necessidade de calcular um sistema de equações fechado, ou seja, para obtermos a correlação $\langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle$ é preciso também conhecer a equação de movimento de $\langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle$ e $\langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle$. Começemos com o primeiro destes dois:

$$\omega \langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle = \langle\langle [b_{-k}^\dagger, H]; b_{-k} \rangle\rangle + \frac{1}{2\pi} \langle\{b_{-k}^\dagger, b_{-k}\}\rangle \quad (3.12)$$

Calculando o comutador $[b_{-k}^\dagger, H]$:

$$\begin{aligned}
[b_{-k}^\dagger, \hat{H}] &= \sum_{k,k'} \left(\varepsilon_k^a [b_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger a_{k'}] + \varepsilon_k^b [b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{k'}] \right) - \Delta \sum_{k,k'} \left([b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] + [b_{-k}^\dagger, b_{-k'} b_{k'}] \right) \\
&\quad + \sum_{k,k'} V_k \left([b_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger b_{k'}] + [b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger a_{k'}] \right) - \frac{|\Delta|^2}{g} [b_{-k}, 1]
\end{aligned} \quad (3.13)$$

Novamente, usando as relações 3.8, 3.9 e 3.10, agora em 3.13, obtemos para os comutadores:

$$\begin{aligned}
[b_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger a_{k'}] &= \{b_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger\} a_{k'} - a_{k'}^\dagger \{b_{-k}^\dagger, a_{k'}\} = 0 \\
[b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{k'}] &= \{b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger\} b_{k'} - b_{k'}^\dagger \{b_{-k}^\dagger, b_{k'}\} = -\delta_{-k,k'} b_{k'}^\dagger \\
[b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] &= \{b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger\} b_{-k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger \{b_{-k}^\dagger, b_{-k'}^\dagger\} = 0 \\
[b_{-k}^\dagger, b_{-k'} b_{k'}] &= \{b_{-k}^\dagger, b_{-k'}\} b_{k'} - b_{-k'} \{b_{-k}^\dagger, b_{k'}\} = \delta_{-k,-k'} b_{k'} - b_{-k'} \delta_{-k,k'} \\
[b_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger b_{k'}] &= \{b_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger\} b_{k'} - a_{k'}^\dagger \{b_{-k}^\dagger, b_{k'}\} = -\delta_{-k,-k'} a_{k'}^\dagger
\end{aligned}$$

$$[b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger a_{k'}] = \{b_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger\} a_{k'} - b_{k'}^\dagger \{b_{-k}^\dagger, a_{k'}\} = 0$$

$$[b_{-k}, 1] = 0$$

Substituindo os valores acima em 3.13 e fazendo os devidos arranjos em 3.12, obtemos a equação de movimento para o propagador $\langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle$:

$$(\omega + \varepsilon_{-k}^b) \langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} - V_{-k} \langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle - \Delta \langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.14)$$

Observe que apareceu um novo propagador em 3.14 ($\langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle$), e que é preciso calcular sua equação de movimento para obtermos $\langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle$. Fazamos isso:

$$\omega \langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle = \langle\langle [a_{-k}^\dagger, \hat{H}]; b_{-k} \rangle\rangle + \frac{1}{2\pi} \langle\langle \{a_{-k}^\dagger, b_{-k}\} \rangle\rangle \quad (3.15)$$

Desenvolvendo $[a_{-k}^\dagger, \hat{H}]$:

$$\begin{aligned} [a_{-k}^\dagger, \hat{H}] &= \sum_{k,k'} \left(\varepsilon_k^a [a_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger a_{k'}] + \varepsilon_k^b [a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{k'}] \right) - \Delta \sum_{k,k'} \left([a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] + [a_{-k}^\dagger, b_{-k'} b_{k'}] \right) \\ &\quad + \sum_{k,k'} V_k \left([a_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger b_{k'}] + [a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger a_{k'}] \right) - \frac{|\Delta|^2}{g} [a_{-k}^\dagger, 1] \end{aligned}$$

Usando 3.8, 3.9 e 3.10 na expressão acima, podemos calcular os comutadores:

$$[a_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger a_{k'}] = \{a_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger\} a_{k'} - a_{k'}^\dagger \{a_{-k}^\dagger, a_{k'}\} = -\delta_{-k,k'} a_{k'}^\dagger$$

$$[a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{k'}] = \{a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger\} b_{k'} - b_{k'}^\dagger \{a_{-k}^\dagger, b_{k'}\} = 0$$

$$[a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] = \{a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger\} b_{-k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger \{a_{-k}^\dagger, b_{-k'}^\dagger\} = 0$$

$$[a_{-k}^\dagger, b_{-k'} b_{k'}] = \{a_{-k}^\dagger, b_{-k'}\} b_{k'} - b_{-k'} \{a_{-k}^\dagger, b_{k'}\} = 0$$

$$[a_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger b_{k'}] = \{a_{-k}^\dagger, a_{k'}^\dagger\} b_{k'} - a_{k'}^\dagger \{a_{-k}^\dagger, b_{k'}\} = 0$$

$$[a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger a_{k'}] = \{a_{-k}^\dagger, b_{k'}^\dagger\} a_{k'} - b_{k'}^\dagger \{a_{-k}^\dagger, a_{k'}\} = -\delta_{-k,k'} b_{k'}^\dagger$$

$$[a_{-k}^\dagger, 1] = 0$$

Substituindo estes valores em $\langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle$, temos:

$$[a_{-k}^\dagger, \hat{H}] = -\varepsilon_k^a a_{-k}^\dagger - V_{-k} b_{-k}^\dagger \quad (3.16)$$

Além disso, em 3.15:

$$\{a_{-k}^\dagger, b_{-k}\} = 0$$

Portanto, a equação de movimento para o propagador $\langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle$ é:

$$(\omega + \varepsilon_{-k}^a) \langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle = -V_{-k} \langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.17)$$

Finalmente, iremos obter a equação de movimento para o propagador $\langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle$:

$$\omega \langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle = \langle\langle [a_k, \hat{H}]; b_{-k} \rangle\rangle + \frac{1}{2\pi} \langle\{a_k, b_{-k}\}\rangle \quad (3.18)$$

Calculando $[a_k, \hat{H}]$:

$$\begin{aligned} [a_k, \hat{H}] = & \sum_{k,k'} \left(\varepsilon_k^a [a_k, a_{k'}^\dagger a_{k'}] + \varepsilon_k^b [a_k, b_{k'}^\dagger b_{k'}] \right) - \Delta \sum_{k,k'} \left([a_k, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] + [a_k, b_{-k'} b_{k'}] \right) \\ & + \sum_{k,k'} V_k \left([a_k, a_{k'}^\dagger b_{k'}] + [a_k, b_{k'}^\dagger a_{k'}] \right) - \frac{|\Delta|^2}{g} [a_k, 1] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Usando as relações 3.8, 3.9 e 3.10 em 3.19, temos:

$$\begin{aligned} [a_k, a_{k'}^\dagger a_{k'}] &= \{a_k, a_{k'}^\dagger\} a_{k'} - a_{k'}^\dagger \{a_k, a_{k'}\} = \delta_{k,k'} a_{k'} \\ [a_k, b_{k'}^\dagger b_{k'}] &= \{a_k, b_{k'}^\dagger\} b_{k'} - b_{k'}^\dagger \{a_k, b_{k'}\} = 0 \\ [a_k, b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger] &= \{a_k, b_{k'}^\dagger\} b_{-k'}^\dagger - b_{k'}^\dagger \{a_k, b_{-k'}^\dagger\} = 0 \\ [a_k, b_{-k'} b_{k'}] &= \{a_k, b_{-k'}\} b_{k'} - b_{-k'} \{a_k, b_{k'}\} = 0 \\ [a_k, a_{k'}^\dagger b_{k'}] &= \{a_k, a_{k'}^\dagger\} b_{k'} - a_{k'}^\dagger \{a_k, b_{k'}\} = \delta_{k,k'} b_{k'} \\ [a_k, b_{k'}^\dagger a_{k'}] &= \{a_k, b_{k'}^\dagger\} a_{k'} - b_{k'}^\dagger \{a_k, a_{k'}\} = 0 \\ [a_k, 1] &= 0 \end{aligned}$$

Assim, o comutador é reescrito como:

$$[a_k, \hat{H}] = \varepsilon_k^a a_k - \Delta b_{-k}^\dagger + V_k b_k \quad (3.20)$$

Substituindo 3.20 na expressão 3.18 e rearranjando, temos a equação de movimento para $\langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle$:

$$(\omega - \varepsilon_k^a) \langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle = V_k \langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.21)$$

O conjunto composto pelas equações 3.11, 3.14, 3.17 e 3.21 define as equações de movimento necessárias ao cálculo das funções de Green de nosso interesse, que será desenvolvido no próximo tópico.

3.3 Funções de Green e Energias de Excitação do Sistema

Na determinação das equações de movimento 3.11, 3.14, 3.21 e 3.17, vimos que novas funções foram geradas. Agora, porém, temos quatro equações acopladas, ou seja, um sistema linear de equações. A partir deste sistema, vamos resolvê-lo no intuito de obtermos as funções de Green. Para simplificar a notação, definiremos:

$$x \equiv \langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.22)$$

$$y \equiv \langle\langle b_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.23)$$

$$z \equiv \langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.24)$$

$$u \equiv \langle\langle a_{-k}^\dagger; b_{-k} \rangle\rangle \quad (3.25)$$

Considerando também que o sistema possui simetria por inversão, então $V_k = V_{-k}$ e $\varepsilon_k^{a,b} = \varepsilon_{-k}^{a,b}$. Assim, podemos escrever um sistema de equações na forma matricial como segue:

$$\begin{bmatrix} (\omega - \varepsilon_k^a) & 0 & -V_k & 0 \\ 0 & (\omega + \varepsilon_k^b) & -\Delta & V_k \\ -V_k & -\Delta & (\omega - \varepsilon_k^b) & 0 \\ 0 & V_k & 0 & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ u \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{2\pi} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

Nosso interesse é encontrar os valores de x e z , pois a partir deles acharemos as correlações de nosso interesse. Para tal, utilizaremos a regra de Cramer:

$$x = \frac{\det(D_x)}{\det(D)} \quad (3.27)$$

$$z = \frac{\det(D_z)}{\det(D)} \quad (3.28)$$

onde D_x é a mesma matriz à esquerda de 3.26, tendo a primeira coluna substituída pela matriz-coluna após a igualdade em 3.26, enquanto no caso de D_z , esta substituição é feita na terceira coluna da matriz à esquerda de 3.26, ou seja:

$$D_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -V_k & 0 \\ \frac{1}{2\pi} & (\omega + \varepsilon_k^b) & -\Delta & V_k \\ 0 & -\Delta & (\omega - \varepsilon_k^b) & 0 \\ 0 & V_k & -\Delta & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{pmatrix}$$

$$D_z = \begin{pmatrix} (\omega - \varepsilon_k^a) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\omega + \varepsilon_k^b) & \frac{1}{2\pi} & V_k \\ -V_k & -\Delta & 0 & 0 \\ 0 & V_k & 0 & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{pmatrix}$$

e D é a própria matriz à esquerda de 3.26, ou seja:

$$D = \begin{bmatrix} (\omega - \varepsilon_k^a) & 0 & -V_k & 0 \\ 0 & (\omega + \varepsilon_k^b) & -\Delta & V_k \\ -V_k & -\Delta & (\omega - \varepsilon_k^b) & 0 \\ 0 & V_k & 0 & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{bmatrix}$$

Calculando os determinantes:

$$\det(D_x) = -V_k \begin{vmatrix} \frac{1}{2\pi} & (\omega + \varepsilon_k^b) & V_k \\ 0 & -\Delta & 0 \\ 0 & V_k & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{vmatrix} = -V_k \left(\frac{1}{2\pi} \det \begin{bmatrix} -\Delta & 0 \\ V_k & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{bmatrix} \right)$$

Efetuada este cálculo e considerando a hibridização constante para todo vetor de onda k ($V_k = V$), obtemos:

$$\det(D_x) = \frac{\Delta}{2\pi} [V(\omega + \varepsilon_k^a)] \quad (3.29)$$

Para D_z , o determinante fica:

$$\det(D_x) = (\omega - \varepsilon_k^a) \det \begin{bmatrix} (\omega + \varepsilon_k^b) & \frac{1}{2\pi} & V_k \\ -\Delta & 0 & 0 \\ V_k & 0 & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{bmatrix}$$

Efetuada os cálculos, encontramos:

$$\det(D_z) = \frac{\Delta}{2\pi} (\omega^2 - \varepsilon_k^{a2}) \quad (3.30)$$

Calculando, agora, o determinante de D :

$$\det(D) = (\omega - \varepsilon_k^a) \det \begin{bmatrix} (\omega + \varepsilon_k^b) & -\Delta & V_k \\ -\Delta & (\omega - \varepsilon_k^b) & 0 \\ V_k & 0 & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{bmatrix} - V_k \det \begin{bmatrix} 0 & (\omega + \varepsilon_k^b) & V_k \\ V_k & -\Delta & 0 \\ 0 & V_k & (\omega + \varepsilon_k^a) \end{bmatrix}$$

Após os cálculos e algumas manipulações algébricas, obtemos:

$$\det(D) = \omega^4 - \left[(\varepsilon_k^a)^2 + (\varepsilon_k^b)^2 + \Delta^2 + 2V_k^2 \right] \omega^2 + (\varepsilon_k^a \varepsilon_k^b - V_k^2)^2 + \Delta^2 (\varepsilon_k^a)^2 \quad (3.31)$$

Os pólos das funções de Green são obtidos da condição $\det(D) = 0$ em 3.31, e fornecem as energias de excitação do sistema, portanto reescreveremos a equação 3.31 em função de

suas raízes. Como a equação 3.31 é uma equação de quarto grau, podemos resolvê-la como uma equação biquadrada, cuja forma geral é:

$$ax^4 + bx^2 + c = 0$$

Para $x^2 = y$, temos $ay^2 + by + c = 0$, cuja solução é:

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

mas, $x^2 = y$, então

$$x = \pm \sqrt{\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}}$$

Portanto:

$$\omega_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{A_k \pm \sqrt{B_k}} \quad (3.32)$$

onde

$$A_k = \frac{(\varepsilon_k^a)^2 + (\varepsilon_k^b)^2}{2} + \frac{\Delta^2}{2} + V_k^2 \quad (3.33)$$

$$B_k = \left(\frac{(\varepsilon_k^a)^2 - (\varepsilon_k^b)^2}{2} \right)^2 + \frac{\Delta^4}{4} + V_k^2 (\varepsilon_k^a + \varepsilon_k^b)^2 - \frac{\Delta^2}{2} [(\varepsilon_k^a)^2 - (\varepsilon_k^b)^2] + \Delta^2 V_k^2 \quad (3.34)$$

É interessante escrever $\det(D)$ da seguinte forma:

$$\det(D) = (\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)(\omega - \omega_3)(\omega - \omega_4) \quad (3.35)$$

onde

$$\omega_1 = \sqrt{A_k + \sqrt{B_k}} = -\omega_3 \quad (3.36)$$

$$\omega_2 = \sqrt{A_k - \sqrt{B_k}} = -\omega_4 \quad (3.37)$$

Usando 3.36 e 3.37, 3.35 fica:

$$\det(D) = (\omega^2 - \omega_1^2)(\omega^2 - \omega_2^2)$$

Assim, podemos reescrever $\det(D)$ de uma forma mais conveniente para aplicação do teorema do salto, ou seja:

$$\frac{1}{\det(D)} = \frac{1}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{1}{2\omega_1} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega + \omega_1} \right) + \frac{1}{2\omega_2} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} - \frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] \quad (3.38)$$

Agora, substituindo 3.29 e 3.38 em 3.27, temos uma das funções de Green de nosso interesse:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle = & \frac{V\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega + \omega_1} \right) \right. \\ & \left. + \frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} - \frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Analogamente, substituindo 3.30 e 3.38 em 3.28, obtemos a outra função de Green de nosso interesse:

$$\begin{aligned} \langle\langle b_k; b_{-k} \rangle\rangle = & \frac{\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2 - \varepsilon_k^a)}{\omega_1} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega + \omega_1} \right) \right. \\ & \left. + \frac{(\omega_2^2 - \varepsilon_k^a)}{\omega_2} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} - \frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Obtemos assim as funções de Green que descrevem as propriedades do sistema tais como parâmetros de ordem, energias de excitação e propriedades termodinâmicas.

3.4 Funções de Correlação do Sistema

Como pode ser visto no Apêndice A, através das funções de Green é possível calcular as funções de correlação do sistema. Para a função de Green $\langle\langle a_{-k}; b_{-k} \rangle\rangle$, a função de correlação correspondente pode ser escrita como:

$$\langle b_{-k} a_k \rangle = \int f(\omega) \text{Im} [\langle\langle a_k; b_{-k} \rangle\rangle] d\omega \quad (3.41)$$

Substituindo a função de Green 3.39 em 3.41, temos:

$$\begin{aligned} \langle b_{-k} a_k \rangle = & \int f(\omega) \text{Im} \left\{ \frac{V\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega + \omega_1} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} - \frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] \right\} d\omega \end{aligned}$$

ou ainda:

$$\begin{aligned} \langle b_{-k} a_k \rangle = & \int \frac{V\Delta f(\omega)}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left\{ \frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} \right) - \text{Im} \left(\frac{1}{\omega + \omega_1} \right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} \right) - \text{Im} \left(\frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] \right\} d\omega \end{aligned}$$

Lembrando da relação do valor principal de Cauchy (para ξ pequeno):

$$\frac{1}{\omega - \omega' \pm i\xi} = P \left(\frac{1}{\omega - \omega'} \right) \mp i\pi\delta(\omega - \omega') \quad (3.42)$$

Podemos reescrever a função de correlação 3.41 como:

$$\langle b_{-k} a_k \rangle = \int \frac{V\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left\{ \frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} [f(\omega) \delta(\omega + \omega_1) - f(\omega) \delta(\omega - \omega_1)] \right. \\ \left. + \frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} [f(\omega) \delta(\omega - \omega_2) - f(\omega) \delta(\omega + \omega_2)] \right\} d\omega$$

Lembrando também da propriedade da delta de Dirac:

$$\int_b^c f(x) \delta(x - a) dx = \begin{cases} f(a), & a \in (b, c) \\ 0, & a \notin (b, c) \end{cases} \quad (3.43)$$

então:

$$\langle b_{-k} a_k \rangle = \frac{V\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left\{ \frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} [f(-\omega_1) - f(\omega_1)] + \frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} [f(\omega_2) - f(-\omega_2)] \right\}$$

No nosso caso, f é a função de Fermi-Dirac, ou seja:

$$f(\omega_1) = \frac{1}{e^{\beta\omega_1} + 1} \quad (3.44)$$

$$f(-\omega_1) = \frac{1}{e^{-\beta\omega_1} + 1} \quad (3.45)$$

Assim, podemos efetuar as somas e as subtrações contidas na função de correlação. Mas antes, vamos escrever a soma e a subtração entre 3.44 e 3.45 de forma mais conveniente:

$$f(-\omega_1) - f(\omega_1) = \frac{1}{e^{-\beta\omega_1} + 1} - \frac{1}{e^{\beta\omega_1} + 1} = \frac{e^{\beta\omega_1} + 1 - e^{-\beta\omega_1} - 1}{(e^{-\beta\omega_1} + 1)(e^{\beta\omega_1} + 1)} = \frac{e^{\beta\omega_1} - e^{-\beta\omega_1}}{2 + e^{-\beta\omega_1} + e^{\beta\omega_1}}$$

A expressão acima pode ser reescrita como:

$$f(-\omega_1) - f(\omega_1) = \frac{[\exp(\frac{\beta\omega_1}{2}) - \exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})] [\exp(\frac{\beta\omega_1}{2}) + \exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})]}{[\exp(\frac{\beta\omega_1}{2})]^2 + [\exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})]^2 + 2 [\exp(\frac{\beta\omega_1}{2})] [\exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})]}$$

Desenvolvendo:

$$f(-\omega_1) - f(\omega_1) = \frac{[\exp(\frac{\beta\omega_1}{2}) - \exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})] [\exp(\frac{\beta\omega_1}{2}) + \exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})]}{[\exp(\frac{\beta\omega_1}{2}) + \exp(\frac{-\beta\omega_1}{2})]^2}$$

$$f(-\omega_1) - f(\omega_1) = \frac{\exp\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \exp\left(\frac{-\beta\omega_1}{2}\right)}{\exp\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \exp\left(\frac{-\beta\omega_1}{2}\right)}$$

Como sabemos, a expressão acima trata-se da função tangente hiperbólica do módulo do argumento entre parênteses, ou seja:

$$f(-\omega_1) - f(\omega_1) = \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) \quad (3.46)$$

Além disso:

$$f(-\omega_1) + f(\omega_1) = \frac{1}{e^{-\beta\omega_1} + 1} + \frac{1}{e^{\beta\omega_1} + 1} = \frac{e^{\beta\omega_1} + 1 + e^{-\beta\omega_1} + 1}{(e^{-\beta\omega_1} + 1)(e^{\beta\omega_1} + 1)} = \frac{e^{\beta\omega_1} + e^{-\beta\omega_1} + 2}{e^{\beta\omega_1} + e^{-\beta\omega_1} + 2}$$

ou seja,

$$f(-\omega_1) + f(\omega_1) = 1 \quad (3.47)$$

Assim, escrevemos 3.41 da seguinte maneira, e obtemos a primeira função de correlação do sistema:

$$\langle b_{-k} a_k \rangle = \frac{V\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\left(\frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \right) \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \left(\frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \right) \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right] \quad (3.48)$$

Analogamente, calculamos a outra função de correlação, que nesse caso é

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \int f(\omega) \operatorname{Im} [\langle \langle b_k; b_{-k} \rangle \rangle] d\omega \quad (3.49)$$

Substituindo a função de Green 3.40 em 3.49, obtemos:

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \int \frac{\Delta f(\omega)}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \operatorname{Im} \left[\frac{\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2}}{\omega_1} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{1}{\omega + \omega_1} \right) + \frac{\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2}}{\omega_2} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} - \frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] d\omega$$

que pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \langle b_{-k} b_k \rangle = \int \frac{\Delta f(\omega)}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} & \left\{ \frac{\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2}}{\omega_1} \left[\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1} \right) - \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\omega + \omega_1} \right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2}}{\omega_2} \left[\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\omega + \omega_2} \right) - \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\omega - \omega_2} \right) \right] \right\} d\omega \end{aligned}$$

Aplicando a relação de Cauchy 3.42 na expressão acima, ficamos com:

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \int \frac{\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left\{ \frac{\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2}}{\omega_1} [f(\omega) \delta(\omega - \omega_1) - f(\omega) \delta(\omega + \omega_1)] \right. \\ \left. + \frac{\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2}}{\omega_2} [f(\omega) \delta(\omega + \omega_2) - f(\omega) \delta(\omega - \omega_2)] \right\} d\omega$$

Ou ainda, aplicando 3.43:

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \frac{f(\omega_1)}{\omega_1} \left[\frac{\Delta(\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \right] - \frac{f(-\omega_1)}{\omega_1} \left[\frac{\Delta(\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \right] \\ + \frac{f(-\omega_2)}{\omega_2} \left[\frac{\Delta(\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \right] - \frac{f(\omega_2)}{\omega_1} \left[\frac{\Delta(\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \right]$$

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \frac{\Delta(\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi\omega_1(\omega_1^2 - \omega_2^2)} [f(\omega_1) - f(-\omega_1)] + \frac{\Delta(\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi\omega_2(\omega_1^2 - \omega_2^2)} [f(-\omega_2) - f(\omega_2)]$$

Usando 3.46, a expressão acima fica:

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = -\frac{\Delta(\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi\omega_1(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \frac{\Delta(\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{4\pi\omega_2(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)$$

que pode ser reescrito como:

$$\langle b_{-k} b_k \rangle = \frac{\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) - \frac{(\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) \right] \quad (3.50)$$

3.50 é a segunda função de correlação de nosso interesse.

3.5 Parâmetros de Ordem do Sistema

De posse das funções de correlação calculadas na seção anterior, podemos finalmente calcular os parâmetros de ordem do sistema que procuramos. Substituindo a correlação 3.48 em 3.4, temos:

$$\Delta = g \sum_k \frac{\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_2^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) - \frac{(\omega_1^2 - \varepsilon_k^{a^2})}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) \right]$$

Podemos aproximar o somatório por uma integral da seguinte maneira:

$$\sum_k \phi_k \rightarrow \int N(\vec{k}) \phi(\vec{k}) d^3k \quad (3.51)$$

pois, como toda a construção parte da ideia de um modelo similar ao do gás de elétrons livres, ou seja, cada elétron se movimenta de maneira não-correlacionada entre si, então no limite macroscópico (quando o volume da esfera de Fermi tende ao infinito), a densidade de pontos dentro da esfera é tão grande que 3.51 passa a ser válido. Portanto, nesta aproximação:

$$\Delta = g \int \frac{N(k) \Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_2^2 - \varepsilon_k^2)}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) - \frac{(\omega_1^2 - \varepsilon_k^2)}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) \right] d^3k$$

Na teoria BCS, apenas elétrons no nível de Fermi entram na contagem, e este valor é aproximadamente constante, ou seja:

$$N(k) \approx N(k_F) = N \quad (3.52)$$

Portanto, a equação de gap para este caso é:

$$1 = g \int \frac{N}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_2^2 - \varepsilon_k^2)}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) - \frac{(\omega_1^2 - \varepsilon_k^2)}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) \right] d^3k \quad (3.53)$$

Além disso, a correlação relativa ao termo de hibridização foi definida em 3.5:

$$\delta = \sum_k \langle b_{-k} a_k \rangle$$

Agora, podemos calculá-la substituindo 3.48 em 3.5:

$$\delta = \sum_k \frac{V\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\left(\frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \right) \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \left(\frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \right) \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right]$$

e, novamente fazendo as considerações 3.51 e 3.52, temos que a equação de gap para este caso é:

$$\delta = \int \frac{NV\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\left(\frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \right) \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \left(\frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \right) \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right] d^3k \quad (3.54)$$

3.6 Parâmetros de Ordem do Sistema a $T = 0$

Entretanto, estamos interessados no limite particular de $T = 0$, assim 3.53 e 3.54 são reescritas, respectivamente, como:

$$1 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{gN}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_2^2 - \varepsilon_k^a)}{\omega_2} - \frac{(\omega_1^2 - \varepsilon_k^a)}{\omega_1} \right] d^3k \quad (3.55)$$

e

$$\delta = \int \frac{NV\Delta}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\left(\frac{\omega_1 + \varepsilon_k^a}{\omega_1} \right) - \left(\frac{\omega_2 + \varepsilon_k^a}{\omega_2} \right) \right] d^3k \quad (3.56)$$

pois

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \tanh(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} \right) = 1$$

Os resultados encontrados nesta seção serão discutidos no próximo capítulo.

4 Resultados e Discussões

4.1 Análise de $\Delta \times V$ e $\delta \times V$

De posse das equações de gap calculadas na seção 3.5, obtemos algumas propriedades do sistema, de forma numérica. Inicialmente, a razão entre as massas efetivas entre os férmions nas duas bandas é dada por $\alpha = \frac{m_a}{m_b}$, sendo que em geral, m_b (massa efetiva da banda estreita) é maior que m_a (massa efetiva da banda de condução), $\alpha = \frac{m_a}{m_b} < 1$. Além disso, considerando que a relação de dispersão de uma partícula seja como de uma partícula livre, então elas são tipo parabólicas, como em 2.9, ou seja,

$$\varepsilon_k^{a,b} = \frac{k^2}{2m_{a,b}} - \mu_{a,b} \quad (4.1)$$

Tomamos $\frac{\hbar^2}{2m_a\mu_a} = 1$ e normalizamos 4.1 por μ_a , e obtemos $\varepsilon_k^a = k^2 - 1$ e $\varepsilon_k^b = \alpha k^2 - \mu$, onde $\mu = \frac{\mu_b}{\mu_a}$. Daí:

$$\varepsilon_k^a = \frac{\varepsilon - \mu - \alpha}{\alpha} \quad (4.2)$$

e

$$\varepsilon_k^b = \varepsilon \quad (4.3)$$

Isto significa que estamos considerando que os pares de Cooper são formados na banda de valência "b", dentro da aproximação BCS, ou seja, μ_a aproximadamente igual à energia de Fermi, o que implica que o emparelhamento ocorre em torno do vetor de Fermi da banda "b". Portanto, a equação 3.53 é reescrita, após algumas manipulações algébricas, da seguinte maneira:

$$1 = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{g\rho}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{\alpha^2\omega_2^2 - (\varepsilon + \mu - \alpha)^2}{\alpha^2\omega_2} - \frac{\alpha^2\omega_1^2 - (\varepsilon + \mu - \alpha)^2}{\alpha^2\omega_1} \right] d\varepsilon \quad (4.4)$$

Para se chegar em 4.4, foi feita uma mudança de variável para a contagem de energia no lugar do momento em 3.55, ou seja:

$$\int N(k) \phi(k) d^3k = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \rho(\varepsilon) \phi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.5)$$

Além das considerações 4.2 e 4.3. Em 4.4, ρ representa a densidade de partículas no nível de Fermi, enquanto que $\omega_{1,2}$ são as energias de excitação 3.36 e 3.37. ω_D é a frequência de Debye. Assumimos para os cálculos numéricos $\alpha = 1/7$, $\mu \approx 0.3$, dados experimentais como em Caldas [32] para descrever supercondutores do tipo metais de transição, com g e V da ordem de $10^{-1}eV$ ou $10^{-2}eV$, além da frequência de Debye $\omega_D = 0.01$ e a densidade de estados $\rho = 1,04$.

Para $\delta \times V$, nestas mesmas condições e à temperatura nula, a equação de gap é:

$$\delta = \frac{\rho}{4\pi} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{V\Delta}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\left(\frac{\alpha\omega_1 + \varepsilon + \mu - \alpha}{\alpha\omega_1} \right) - \left(\frac{\alpha\omega_2 + \varepsilon + \mu - \alpha}{\alpha\omega_2} \right) \right] d\varepsilon \quad (4.6)$$

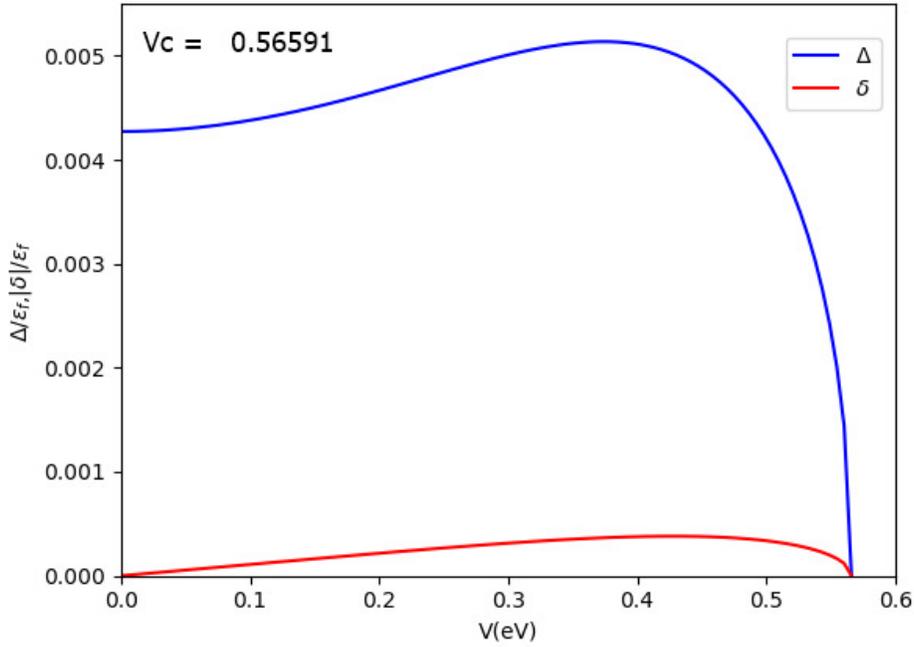


Figura 20: Dependência dos parâmetros de ordem normalizados Δ e δ em função da hibridização V a temperatura nula. Fonte: Elaborada pelo autor.

Desta maneira, obtemos a Figura 20:

Observa-se que, no caso de $\Delta \times V$, a hibridização atuou destruindo a supercondutividade, de maneira análoga ao modelo de duas bandas para supercondutividade onda-p (seção 2.4.3). Em outras palavras, o sistema vai perdendo sua característica de supercondutor à medida que a hibridização cresce, até um certo valor crítico em que acontece a transição de fase, fazendo com que o sistema passe para um estado não-supercondutor ou normal, sem que haja coexistência de fases. Além disso, à temperatura nula não há descontinuidade no gráfico, ou seja, a transição de fase quântica associada ao parâmetro V é de segunda ordem, conforme discutido na seção 2.5. Observe que a curva é diferente de um sistema BCS, pelo fato de que no nosso caso o sistema é hibridizado e portanto há uma interação traduzida pela competição entre os gaps. Para o gráfico $\delta_{ab} \times V$, onde foi usado como valor da densidade de partículas (ρ) no nível de Fermi igual a 1.04, observa-se que a hibridização atuou favorecendo a supercondutividade até um certo valor que caracteriza uma mudança de comportamento onde a curva em vermelho da Figura 20 começa a decrescer, e a partir daí ela ajuda a destruir a mesma, até um valor crítico de hibridização ($V_c = 0.56591$) onde ocorre a transição de fase e $\frac{\delta}{\epsilon_f}$ deixa de existir. Logo, podemos dizer que a existência da hibridização faz com que o emparelhamento interbanda exista, pois antes as partículas das bandas "a" e "b" não se enxergavam, mas em determinado ponto (que apesar de não calculado, claramente no gráfico em vermelho está entre 0 e 0,001) a intensidade é forte o suficiente e outros efeitos entram nas características do problema, de tal maneira que o estado supercondutor em particular, deixa de ser o estado mais favorável e começa a decrescer. Assim, este ponto representa um ponto

em que a supercondutividade não consegue mais se manter ou se fortalecer, causando uma degradação na mesma à medida que a hibridização cresce. Observa-se também que o estado supercondutor induzido está vinculado à existência do estado supercondutor normal, em razão da hibridização em ambos os casos caírem no mesmo valor crítico ($V_c = 0.56591$). Portanto, em ambos os casos a hibridização primeiramente criou e após determinado momento ela perdeu a capacidade de criar, passando assim a desfavorecer o mesmo. Assim, a destruição dos pares a partir dos máximos das curvas da Figura 20 passa a ser um subproduto da ação da hibridização, visto que nestes pontos de máximo, V perde a capacidade de induzir emparelhamento deste tipo. Este resultado faz grande sentido quando observamos que o máximo para $\Delta \times V$ é muito maior, mostrando que o emparelhamento interbanda existe, porém é quase imperceptível, de tal maneira que em um experimento de laboratório seria de difícil detecção, e até por isso, pode ser negligenciado.

4.2 Análise das Bandas de Energia

Com relação às bandas de energia, podemos começar observando o caso mais simples ($V \rightarrow 0$), que acontece quando as bandas estão desacopladas. Assim, a equação 3.33 é escrita como:

$$A_k = \frac{\varepsilon_k^{a^2} + \varepsilon_k^{b^2}}{2} + \frac{\Delta^2}{2}$$

E, nas mesmas condições, 3.34 fica:

$$B_k = \left(\frac{\varepsilon_k^{a^2} - \varepsilon_k^{b^2}}{2} - \frac{\Delta^2}{2} \right)^2$$

Assim, 3.36 é escrito como:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_k^{a^2} + \varepsilon_k^{b^2}}{2} + \frac{\Delta^2}{2} + \left(\frac{\varepsilon_k^{a^2} - \varepsilon_k^{b^2}}{2} - \frac{\Delta^2}{2} \right)}$$

Ou seja,

$$\omega_1 = \varepsilon_k^a \tag{4.7}$$

que é exatamente a energia de banda livre, enquanto que para 3.37, temos:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_k^{a^2} + \varepsilon_k^{b^2}}{2} + \frac{\Delta^2}{2} - \left(\frac{\varepsilon_k^{a^2} - \varepsilon_k^{b^2}}{2} - \frac{\Delta^2}{2} \right)}$$

ou seja,

$$\omega_2 = \sqrt{\varepsilon_k^b + \Delta^2} \tag{4.8}$$

que é a energia de banda do supercondutor, sendo que o termo a mais em relação a 4.8 é devido à interação entre as bandas.

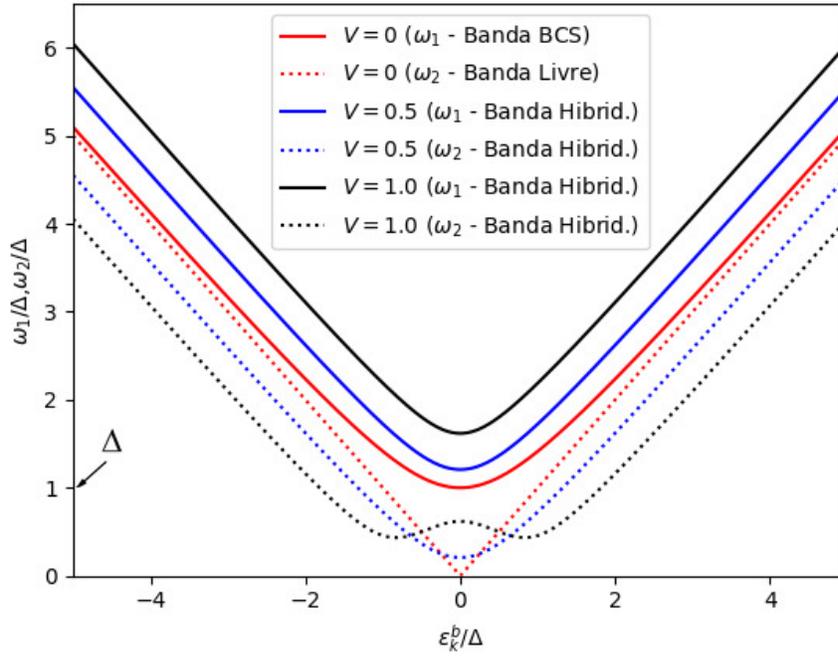


Figura 21: Comportamento das bandas $\omega_{1,2}$ em função do parâmetro ε_k^b/Δ . Fonte: Elaborada pelo autor.

Isto pode ser observado na figura 21, onde a linha cheia em vermelho "cai" exatamente em Δ , pois se $\varepsilon_k^b = 0$, então $\omega_2 = \Delta$, ao passo que a linha pontilhada em vermelho mostra que nestas condições há ausência de gap, que seria exatamente o metal, deixando a curva linear. Se aumentarmos a energia ε_k^b , as curvas cheia e pontilhada devem se encontrar no ponto onde está a curva cheia, pois isto equivale a fazermos $\varepsilon_k^b \gg \Delta$ em 4.8.

No caso hibridizado para $V = 0.5$ e $V = 1.0$, observe que há um "levantamento" para todos os ômega, devido ao simples fato de que agora $V \neq 0$, análogo ao fato de que para um sistema de dois níveis de energia, quando colocados sob hibridização, isto gera novas energias, com a única diferença que ao invés de dois níveis temos duas bandas. Portanto, apenas o fato de haver hibridização já é o suficiente para explicar o comportamento gráfico da figura 21 para bandas hibridizadas.

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho de cunho teórico, foi estudado um sistema supercondutor de duas bandas no limite de temperatura nula em que a hibridização induziu um acoplamento interbanda no sistema. Nesse intuito, foi estudado um hamiltoniano contendo um termo que representasse energia cinética, um termo de acoplamento usual e um termo de hibridização, situação que pode ser descrita pelo modelo de um metal normal acoplado a um metal supercondutor. Para efeito de cálculos, consideramos uma aproximação do tipo campo médio para desacoplar o termo de muitos corpos em conjunto com as considerações da teoria BCS com o objetivo de encontrar parâmetros de ordem que nos forneceram as informações referentes aos casos intrabanda e interbanda, com a particularização para supercondutores do tipo metais de transição.

A primeira observação periférica é que a curva da figura 20 tem um comportamento de acordo com o gap usual de um supercondutor típico sob efeito de algum potencial externo (observe a figura 11), ou seja, a destruição dos pares de Cooper representadas no eixo normalizado Δ decai conforme o supercondutor vai perdendo pares de Cooper e conseqüentemente, a capacidade de superconduzir, além desta curva não exibir "salto" que caracterizaria uma transição de fase de segunda ordem.

Foi comprovado através da equação 4.6, que na ausência da hibridização V , não existiria δ , resultado corroborado na linha vermelha da figura 20, que parte da origem. Apesar do comportamento de $\Delta \times V$ ser parecido ao de $\delta \times V$, onde a hibridização favorece a criação de pares até um certo valor para posteriormente começar a destruir o estado supercondutor, os valores para os quais há esta inversão são bem diferentes quando comparados.

Além da comparação da ação da hibridização sobre os dois parâmetros de ordem estudados, podemos também dizer que o interbanda tem uma intensidade muito menor (basta observar o eixo vertical da figura 20), o que mostra que a detecção deste acoplamento é de uma dificuldade muito maior, podendo até ser ignorada em uma medição real. Porém, os valores da hibridização crítica em ambos os casos são os mesmos ($V_c = 056591$), ou seja, tanto no caso intrabanda quanto no caso interbanda, é necessário um potencial igual a V_c para destruir todos os pares de Cooper, o que em um diagrama de fases significa passagem do estado supercondutor para o estado normal.

As bandas de energias calculadas mostraram que, na ausência de hibridização, voltamos ao caso BCS, exatamente o que era esperado, enquanto que para valores de hibridização diferentes de zero, a presença desta fez com que houvessem flutuações no gráfico, visto que novas energias são produzidas, como mostrado na figura 21.

Em uma perspectiva futura, baseada nos resultados deste trabalho, uma proposta possível seria analisar este sistema para $T > 0$, o que provavelmente geraria pontos de coexistência entre as fases normal e supercondutora, ou seja, transição de fase de primeira ordem. Uma outra situação poderia ser a adição de potenciais de outra natureza ao hamiltoniano, com enfoque sobre os diagramas de fases que retornariam as regiões supercondutoras e normais do sistema.

A Apêndice A: Funções de Green na Representação de Zubarev

O método das funções de Green consiste em uma poderosa ferramenta matemática com aplicações diversas em vários ramos da Física, desde equações diferenciais clássicas a problemas quânticos de muitos corpos [33]. No caso quântico, elas são funções de correlação, com as quais é possível obter informações a respeito do sistema estudado, como densidade de estados, tempos de relaxação e etc. Nosso interesse nas funções de Green [31] está no fato delas representarem uma técnica adequada no estudo de sistemas interagentes, e no caso específico do formalismo de Zubarev, pelo fato de explicitar o fator temporal e a temperatura. Neste trabalho, precisamos calcular correlações, necessárias para obtermos o espectro de excitações dos férmions do sistema. Vejamos em que consiste esse formalismo, definindo primeiramente as funções de Green:

-Retardada

$$G_r(t - t') = \langle\langle A(t)B(t') \rangle\rangle = \frac{\theta(t - t')}{i} \langle [A(t), B(t')]_\eta \rangle \quad (\text{A.1})$$

onde a função de Heaviside é definida, nesse caso, como:

$$\theta(t - t') = 1, t \geq t'; 0, t < t' \quad (\text{A.2})$$

- Avançada

$$G_a(t - t') = i\theta(t - t') \langle [A(t), B(t')]_\eta \rangle \quad (\text{A.3})$$

- Causal

$$G_c(t - t') = \frac{1}{i} \langle \theta(t - t')A(t)B(t') + \eta\theta(t - t')B(t')A(t) \rangle \quad (\text{A.4})$$

A dependência temporal dos operadores é justificada por trabalharmos na representação de Heisenberg, onde:

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}$$

Além disso:

$$[A(t)B(t')]_\eta = A(t)B(t') - \eta B(t')A(t)$$

com

$\eta = 1$ para bósons e $\eta = -1$ para férmions.

Podemos definir:

$$\langle A(t)B(t') \rangle \equiv F_{AB}(t - t')$$

o que implica:

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \langle\langle A(t - t'); B(0) \rangle\rangle$$

Assim, podemos introduzir expansões espectrais, ou seja, fazer uma transformação de Fourier para passar de $F(t - t')$ para $J(\omega)$.

O operador $A(t)$ satisfaz a equação de movimento na representação de Heisenberg. Para $\hbar = 1$, fica:

$$i \frac{dA(t)}{dt} = [A(t), H]$$

Com isso, podemos calcular a equação de movimento para as funções de Green definidas, que satisfazem a mesma equação:

$$i \frac{d}{dt} \left\langle \left\langle A(t) B(t') \right\rangle \right\rangle_{\zeta} = \delta(t - t') \langle [A, B] \rangle + \left\langle \left\langle [A, H]; B(t') \right\rangle \right\rangle_{\zeta} \quad (\text{A.5})$$

que é a equação de movimento no espaço real, válida para quaisquer das funções de Green definidas, ou seja, $\zeta = r, a, c$.

Devido à simetria translacional no tempo, a transformada de Fourier é definida da seguinte maneira:

$$G_{\zeta}(E) = \{G_{\zeta}(t - t')\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\zeta}(t - t') e^{iE(t-t')} d(t - t') \quad (\text{A.6})$$

e sua inversa:

$$G_{\zeta}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\zeta}(E) e^{-iEt} dE \quad (\text{A.7})$$

Além disso, a função delta de Dirac é, por definição:

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iEt} dE$$

Derivando A.7 com relação ao tempo:

$$i \frac{dG_{\zeta}(t)}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} E G_{\zeta}(E) e^{-iEt} dE \quad (\text{A.8})$$

e comparando A.8 com A.6 e A.7, conclui-se que:

$$E G_{\zeta}(E) = \left\{ \frac{idG_{\zeta}(t)}{dt} \right\} \quad (\text{A.9})$$

Se fizermos a transformada de Fourier em A.5, temos:

$$\left\{ \frac{idG_{\zeta}(t)}{dt} \right\} = \{\delta(t - t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle\} + \{\langle \langle [A(t)H - HA(t)]; B(t') \rangle \rangle_{\zeta}\} \quad (\text{A.10})$$

Assim,

$$E \langle \langle A; B \rangle \rangle_E = \langle \langle [A, H]; B \rangle \rangle_E + \frac{1}{2\pi} \langle \{A, B\} \rangle$$

ou ainda, em termo da frequência, com $\hbar = 1$:

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_\omega = \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_\omega + \frac{1}{2\pi} \langle\{A, B\}\rangle \quad (\text{A.11})$$

A equação A.11 é a representação usada no desenvolvimento deste trabalho.

Definindo as funções de correlação temporal:

$$F_{BA}(t' - t) \equiv \langle B(t')A(t) \rangle$$

$$F_{AB}(t' - t) \equiv \langle A(t)B(t') \rangle$$

As duas equações acima estão definidas para $t = t'$. Por exemplo:

$$F_{AB}(0) \equiv \langle A(t)B(t') \rangle = \langle A(0)B(0) \rangle$$

Assim, se considerarmos por exemplo, o Hamiltoniano para um sistema de partículas idênticas interatuantes:

$$H = \sum_k T_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \langle k_1 k_2 | V | k_3 k_4 \rangle a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_3} a_{k_4}$$

O valor médio termodinâmico de H é:

$$E \equiv \langle H \rangle_T = \sum_k T_k \langle a_k^\dagger a_k \rangle_T + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \langle k_1 k_2 | V | k_3 k_4 \rangle \langle a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_3} a_{k_4} \rangle_T$$

Assim, para obtermos a energia, é necessário conhecer as funções de correlação $\langle a_k^\dagger a_k \rangle_T$ e $\langle (a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger)(a_{k_3} a_{k_4}) \rangle_T$.

No segundo caso usamos $A = a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger$ e $B = a_{k_3} a_{k_4}$. O primeiro termo dá $\langle \hat{\eta}_k \rangle_T$, o valor médio termodinâmico de ocupação do modo k .

Denotando os autoestados de H com $|\nu\rangle$, temos:

$$H |\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle$$

No ensemble grande canônico, podemos mostrar que:

$$F_{BA}(t' - t) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | B | \mu \rangle \langle \mu | A | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} e^{i(E_\mu - E_\nu)(t - t')}$$

Analogamente:

$$F_{AB}(t - t') = \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | A | \mu \rangle \langle \mu | B | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} e^{i(E_\nu - E_\mu)(t - t')}$$

Trocando ν por μ :

$$F_{BA}(t - t') = \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \mu | B | \nu \rangle \langle \nu | A | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} e^{i(E_\nu - E_\mu)(t - t')}$$

Introduzimos a transformada de Fourier $J_{BA}(\omega)$ tal que:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = F_{BA}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) e^{i\omega(t'-t)} d\omega$$

e sua transformada inversa:

$$J_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{BA}(t-t') e^{i\omega(t'-t)} d\omega = \frac{1}{\Xi} \sum_{\mu,\nu} \langle \mu|B|\nu \rangle \langle \nu|A|\mu \rangle e^{-\beta E_{\mu}} \delta(E_{\mu} - E_{\nu} - \omega)$$

J é a densidade espectral que buscamos. Está definida nos pontos ω tais que $E_{\mu} - E_{\nu} = \omega$, ou seja, nas excitações do sistema. Para G_r , podemos introduzir as componentes de Fourier através de:

$$\begin{aligned} G_r(t-t') &= \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E) e^{-iE(t-t')} dE \\ G_r(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(t-t') e^{-iE(t-t')} d(t-t') \\ G_r(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} J_{\omega} (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t-t') e^{i(E-\omega)(t-t')} d(t-t') \end{aligned}$$

Usando a representação integral da função $\theta(t)$

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iXt}}{X + i\varepsilon} dX, \varepsilon \rightarrow 0$$

podemos mostrar que:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t-t') e^{i(E-\omega)(t-t')} d(t-t') = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - \omega + i\varepsilon}$$

Assim, podemos reescrever $G_r(E)$ como

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega + i\varepsilon}, \varepsilon \rightarrow 0^+$$

Analogamente:

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega - i\varepsilon}, \varepsilon \rightarrow 0^+$$

Se fizermos

$$G(E^+) - G(E^-) \equiv G(E+i\varepsilon) - G(E-i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \left(\frac{1}{E - \omega + i\varepsilon} - \frac{1}{E - \omega - i\varepsilon} \right) d\omega$$

e usando o valor principal de Cauchy, dado por

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \quad (\text{A.12})$$

teremos

$$G(E^+) - G(E^-) = -i \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \delta(E - \omega) d\omega = -i (e^{\beta E} - \eta) J(E)$$

Assim:

$$J(\omega) = i \frac{G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta}, \varepsilon \rightarrow 0^+$$

com o qual obtemos o teorema do salto:

$$F_{BA}(t' - t) = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta} e^{i\omega(t' - t)} d\omega \quad (\text{A.13})$$

Portanto, saber a função de Green permite obter a função de correlação. Como já sabemos, $\eta = \pm 1$, portanto:

$$\frac{1}{\exp(\beta\omega - \eta)} = \begin{cases} \eta = 1 \rightarrow f_{BE}(\omega) \\ \eta = -1 \rightarrow f_{FD}(\omega) \end{cases}$$

onde $f_{BE}(\omega)$ corresponde à distribuição de Bose-Einstein e $f_{FD}(\omega)$ à de Fermi-Dirac. Na maioria dos casos $G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = imG(\omega)$, podemos reescrever A.13:

Para Bósons:

$$F_{BA}(\omega) = \langle B(0)A(0) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{BE}(\omega) \text{Im}(G(\omega)) d\omega \quad (\text{A.14})$$

Para Férmions:

$$F_{BA}(\omega) = \langle B(0)A(0) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{FD}(\omega) \text{Im}(G(\omega)) d\omega \quad (\text{A.15})$$

onde:

$$G(\omega) = \langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{A.16})$$

B Apêndice B: Segunda Quantização: Operadores de Criação e Aniquilação

A equação de Schrödinger em uma dimensão para o oscilador harmônico é:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2\psi = E\psi$$

onde ω é a frequência angular. Tomando $\zeta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar x}}$, podemos reescrever a equação acima como:

$$\frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d^2}{d\zeta^2} + \zeta^2 \right) \psi = E\psi$$

A partir da relação de comutação

$$[x, p] = i\hbar = xp - px$$

substituindo $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$, pode-se reescrever a equação de Schrödinger:

$$\frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d}{d\zeta} + \zeta \right) \left(\frac{d}{d\zeta} + \zeta \right) \psi = \left(E - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \psi$$

Os termos entre parênteses são operadores que atuam sobre a função de onda. Definindo os operadores a e a^\dagger :

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\zeta} + \zeta \right)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\zeta} + \zeta \right)$$

Assim, a equação de schrödinger se torna:

$$\hbar\omega a^\dagger a \psi = E' \psi \tag{B.1}$$

onde $E' = E - \frac{\hbar\omega}{2}$, o que prova que ψ é autofunção do operador $\hbar\omega a^\dagger a$, com autovalor E' . Além disso, é possível mostrar que a e a^\dagger satisfazem a regra de comutação

$$[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1 \tag{B.2}$$

Multiplicando B.2 à esquerda por a , obtemos:

$$\hbar\omega aa^\dagger (a\psi) = E' (a\psi)$$

como $aa^\dagger = 1 + a^\dagger a$, então:

$$\hbar\omega (1 + a^\dagger a) (a\psi) = E' (a\psi)$$

que pode ser reescrito como:

$$\hbar\omega a^\dagger a (a\psi) = (E' - \hbar\omega) (a\psi) \tag{B.3}$$

ou seja, a nova função gerada $a\psi$ também é autofunção do operador $\hbar\omega a^\dagger a$, com autovalor $E' - \hbar\omega$. Vamos fazer uma aplicação para entender melhor este conceito. Suponha que ψ_0 seja o estado fundamental do oscilador harmônico. Assim, a equação de Schrödinger será:

$$\hbar\omega a^\dagger a \psi_0 = E'_0 \psi_0$$

em que E'_0 é a energia do estado fundamental. Ao aplicarmos o operador a na equação acima, teremos:

$$a\psi_0 = 0$$

pois, como definimos E'_0 como a energia do estado fundamental, não há um estado de energia menor. Entretanto, se aplicarmos o operador a^\dagger sobre o estado fundamental, teremos:

$$\hbar\omega a^\dagger a^\dagger a\psi_0 = E'_0 a^\dagger \psi_0$$

usando a relação de comutação B.3, isso pode ser reescrito como:

$$\hbar\omega a^\dagger a(a^\dagger \psi) = (E'_0 + \hbar\omega) (a^\dagger \psi)$$

ou seja, $a^\dagger \psi$ é autofunção de $a^\dagger a$ com autovalor $(E'_0 + \hbar\omega)$. Se aplicarmos sucessivamente o operador a^\dagger , teremos outros estados de energias maiores, de tal maneira que a energia n -ésimo estado será:

$$E' = n\hbar\omega$$

onde $n = 0, 1, 2, \dots$. Substituindo o valor de E' , reescrevemos a equação acima como:

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

que são os estados de energia do oscilador harmônico. O fato de que a aplicação de a^\dagger ter "criado" o estado excitado $a^\dagger \psi_0$, um quantum de energia acima, sugere o nome de operador de criação para a^\dagger . De maneira correspondente, a aplicação do operador a a um estado ψ acima do estado fundamental "destrói" aquele estado, baixando um quantum de energia, sugerindo o nome operador de aniquilação para a . A operação de transformação do hamiltoniano, inicialmente escrito em termos dos operadores x e p , para os operadores a e a^\dagger é o que se chama segunda quantização.

C Apêndice C: Operadores de Criação-Aniquilação para Férmiões

Os férmions obedecem ao princípio da exclusão de Pauli, que afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. Assim, se representarmos por c_k^\dagger o operador que cria um férmion no estado k , e por c_k o que destrói, o princípio da exclusão impõe que $(c_k^\dagger)^2 |0\rangle = 0$ ou $c_k^\dagger |1\rangle = 0$, onde $|0\rangle$ representa um estado desocupado. As outras relações satisfeitas por estes operadores são $c_k^\dagger |0\rangle = 1$, $c_k |1\rangle = 0$ e $c_k |0\rangle = 0$. Ou seja, o operador $c_k^\dagger c_k$ retorna a ocupação do estado k , que será sempre 0 ou 1, ou seja:

$$c_k^\dagger c_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle$$

onde $n_k = 0, 1$.

É possível mostrar que os operadores c_k e c_k^\dagger satisfazem a seguinte regra de anticomutação:

$$\{c_k, c_k^\dagger\} \equiv c_k c_k^\dagger + c_k^\dagger c_k = 1$$

O hamiltoniano de um sistema com N férmions não interagentes, em termos destes operadores, pode ser escrito como:

$$H = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_k^\dagger c_k$$

Para ilustrar, vamos calcular o número médio de férmions (desconsiderando o spin) por estado, em um sistema cujo hamiltoniano é dado por:

$$H = \epsilon c_k^\dagger c_k$$

O número médio de férmions no estado k é dado por:

$$\overline{\langle c_k^\dagger c_k \rangle} = Tr \{ c_k^\dagger c_k \rho \}$$

onde ρ é a matriz densidade relativa ao ensemble gran canônico:

$$\rho = \frac{e^{-\frac{(H-\mu N)}{k_B T}}}{Z}$$

Nesse caso, $N = c_k^\dagger c_k$ é o operador número de férmions. Porém, como os autoestados de N são iguais a 0 ou 1, então:

$$\overline{\langle N \rangle} = \frac{\langle 1 | \rho | 1 \rangle}{Z} = \frac{1}{1 + e^{\frac{(\epsilon-\mu)}{k_B T}}}$$

Logo, $\overline{\langle N \rangle}$ é a própria distribuição de Fermi-Dirac. Além disso, os operadores de férmions podem ser convertidos para a linguagem da segunda quantização através de:

$$H' = \int \Psi^\dagger(x) H \Psi(x) dx \quad (\text{C.1})$$

Nesse caso, Ψ deve ser expandida em termos de operadores de criação-aniquilação de férmions, ou seja:

$$\Psi(x) = \sum_k \varphi_k(x) c_k \implies \Psi^\dagger(x) = \sum_k \varphi_k^*(x) c_k^\dagger$$

Por isso, se $H = \frac{p^2}{2m} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dx^2}$ e $\varphi_k(x) = e^{ikx}$, então:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \sum_{k'} c_k^\dagger c_{k'}' k^2 \int e^{-i(k-k')x} dx = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_k^\dagger c_k$$

No caso de elétrons em metais, há de se considerar efeitos de correlação devido à interação coulombiana:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|x-x'|}$$

Como temos nesse caso uma interação de duas partículas, a regra de quantização C.1 terá $\Psi(x)$ e $\Psi(x')$, ou seja:

$$V = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi^\dagger(x) \Psi^\dagger(x') \frac{1}{|x-x'|} \Psi(x') \Psi(x) dx dx'$$

ou ainda:

$$V = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2} \sum_{k_3, k_4} c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \int \varphi_{k_1}(x)^* \varphi_{k_2}(x')^* \frac{1}{|x-x'|} \varphi_{k_3}(x') \varphi_{k_4}(x) dx dx'$$

Usando ondas planas para φ , ou seja:

$$\varphi_{k_j}(x) = e^{ik_j x}$$

e substituindo a expansão de Fourier:

$$\frac{1}{|x-x'|} = \sum_q \frac{4\pi}{q^2} e^{iq(x-x')}$$

obteremos:

$$V = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2} \sum_{k_3, k_4} c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \sum_q \frac{4\pi}{q^2} \int e^{-i(k_1-k_4-q)x} dx \int e^{-i(k_2-k_3+q)x'} dx' \quad (\text{C.2})$$

Usando agora a identidade:

$$\int e^{-iKx} dx = \delta_{K,0}$$

Reescrevemos C.2:

$$V = \sum_q \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \sum_{k_1, k_2} c_{k_1+q}^\dagger c_{k_2-q}^\dagger c_{k_1} c_{k_2} \quad (\text{C.3})$$

O significado de C.3 é que, os elétrons 1 e 2, que no início tinham momentos $\hbar k_1$ e $\hbar k_2$, interagem via força coulombiana. Esta interação resulta em uma transferência de momento igual a $\hbar q$ do elétron 2 para o elétron 1. Logo, o elétron que inicialmente estava no estado k_1 é aniquilado, reaparecendo no estado $k_1 + q$. Analogamente, o elétron inicialmente em k_2 é aniquilado e reaparece em $k_2 - q$. A situação está representada na Figura 5. Assim, incluindo a parte cinética, o hamiltoniano para elétrons interagentes via força coulombiana é escrita, na linguagem da segunda quantização, como:

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_q \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \sum_{k, k'} c_{k+q}^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_k c_{k'} \quad (\text{C.4})$$

Os resultados destes apêndices servem para fundamentar o capítulo 3 desta dissertação.

Referências

- [1] APERIS, A.; OPPENEER, P. M. Multiband full-bandwidth anisotropic eliashberg theory of interfacial electron-phonon coupling and high- t_c superconductivity in fese/srtio 3. *Physical Review B*, APS, v. 97, n. 6, p. 060501, 2018.
- [2] TRIOLA, C.; BLACK-SCHAFFER, A. M. Odd-frequency pairing and kerr effect in the heavy-fermion superconductor upt 3. *Physical Review B*, APS, v. 97, n. 6, p. 064505, 2018.
- [3] LI, W. et al. Superconductivity in a unique type of copper oxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, p. 201900908, 2019.
- [4] ONNES, H. K. The discovery of superconductivity. *Commun. Phys. Lab*, v. 12, p. 120, 1911.
- [5] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical Review*, APS, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957.
- [6] GIAEVER, I.; MEGERLE, K. Study of superconductors by electron tunneling. *Physical Review*, APS, v. 122, n. 4, p. 1101, 1961.
- [7] PAULING, L. The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1931.
- [8] NUNEZ-REGUEIRO, M. et al. Effect of pressure on the superconductivity of rb0. 19wo3. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 159, p. 26–28, 2013.
- [9] REDDY, P. S. et al. Enhanced superconductivity in the high pressure phase of snas studied from first principles. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 505, p. 33–40, 2017.
- [10] WANG, Y.; PLACKOWSKI, T.; JUNOD, A. Specific heat in the superconducting and normal state (2–300 k, 0–16 t), and magnetic susceptibility of the 38 k superconductor mgb2: evidence for a multicomponent gap. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 355, n. 3-4, p. 179–193, 2001.
- [11] SZABÓ, P. et al. Evidence for two superconducting energy gaps in mgb 2 by point-contact spectroscopy. *Physical Review Letters*, APS, v. 87, n. 13, p. 137005, 2001.
- [12] YANG, H. et al. Order parameter of mgb 2: a fully gapped superconductor. *Physical review letters*, APS, v. 87, n. 16, p. 167003, 2001.
- [13] GIUBILEO, F. et al. Two-gap state density in mgb 2: a true bulk property or a proximity effect? *Physical review letters*, APS, v. 87, n. 17, p. 177008, 2001.
- [14] PADILHA, I. T.; CONTINENTINO, M. A. Pressure induced fflo instability in multi-band superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 9, p. 095603, 2009.

- [15] CONTINENTINO, M. A. et al. Topological transitions in multi-band superconductors. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 348, p. 1–14, 2014.
- [16] SILVA, M. G. d. et al. Efeitos da hibridização e do campo magnético externo na supercondutividade de modelos multibandas. Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- [17] SUHL, H.; MATTHIAS, B.; WALKER, L. Bardeen-cooper-schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Physical Review Letters*, APS, v. 3, n. 12, p. 552, 1959.
- [18] BOGOLIUBOV, N. N.; TOLMACHEV, V.; SHIRKOV, D. A new method in the theory of superconductivity. *Sov. Phys. JETP*, v. 7, n. 1, p. 41–46, 1958.
- [19] LIU, W. V.; WILCZEK, F. Interior gap superfluidity. *Physical review letters*, APS, v. 90, n. 4, p. 047002, 2003.
- [20] CALDAS, H. et al. A two-band model for p-wave superconductivity. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 384, p. 211–224, 2017.
- [21] HERTZ, J. A. Quantum critical phenomena. *Physical Review B*, APS, v. 14, n. 3, p. 1165, 1976.
- [22] JÉROME, D. et al. Superconductivity in a synthetic organic conductor (tmtsf) 2pf 6. *Journal de Physique Lettres*, Les Éditions de Physique, v. 41, n. 4, p. 95–98, 1980.
- [23] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Springer, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- [24] ROSSEINSKY, M. J. et al. Superconductivity at 28 k in $\text{RbXc}_6\text{O}_{16}$. *Physical review letters*, APS, v. 66, n. 21, p. 2830, 1991.
- [25] NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 k in magnesium diboride. *nature*, Nature Publishing Group, v. 410, n. 6824, p. 63, 2001.
- [26] KAMIHARA, Y. et al. Iron-based layered superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ k. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 11, p. 3296–3297, 2008.
- [27] DROZDOV, A. et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 525, n. 7567, p. 73, 2015.
- [28] ZUBAREV, D. Double-time green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 320, 1960.
- [29] MERZBACHER, E. Quantum mechanics, (new york, ny, 1970). *Google Scholar*, p. 147.
- [30] BRUUS, H.; FLENSBERG, K. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. [S.l.]: Oxford university press, 2004.

- [31] NAZARENO, H. N. *Mecânica estatística e funções de Green*. [S.l.]: Ed. da Universidade de Brasília, 1986.
- [32] BEDAQUE, P. F.; CALDAS, H.; RUPAK, G. Phase separation in asymmetrical fermion superfluids. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 24, p. 247002, 2003.
- [33] ODASHIMA, M. M.; PRADO, B. G.; VERNEK, E. Pedagogical introduction to equilibrium green's functions: condensed-matter examples with numerical implementations. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 39, n. 1, 2017.