

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Supercondutividade não adiabática em fuleretos alcalinos e correções de vértices\*

Saulo Saraiva Schuh

Dissertação realizada sob orientação do Dr.  
Gerardo Guido Martínez Pino e apresen-  
tada ao Instituto de Física da UFRGS em  
preenchimento parcial dos requisitos para  
a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre  
Agosto - 2001

---

\* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha Mãe, Sara, por sempre ter me incentivado a seguir o caminho do estudo; também à minha esposa, Valéria, pela extrema paciência e compreensão durante o longo período de elaboração deste trabalho final.

Gostaria também de agradecer ao meu orientador, professor Gerardo Martínez, pela dedicação e paciência aplicada na minha formação, desde a iniciação científica até agora.

# Resumo

Recentemente, tem sido questionada a validade do teorema de Migdal nos fuleritos dopados supercondutores. Motivados por esse problema, realizamos nesta dissertação uma revisão das propriedades físicas destes novos e notáveis materiais: os fulerenos e outros representantes desta família de compostos orgânicos que possuem estrutura geométrica de gaiola fechada. Em primeiro lugar abordamos, ainda que de maneira sucinta, alguns fundamentos da teoria microscópica BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer, 1961) da supercondutividade, tais como o problema da instabilidade do líquido de Fermi, a formação de pares de Cooper, o método da transformação canônica para demonstrar o aparecimento da interação efetiva atrativa entre os elétrons do par, as equações de Gor'kov demonstrando o surgimento do gap supercondutor, e a expressão BCS da temperatura crítica no limite de acoplamento fraco. Após, revisamos o trabalho realizado por Grimaldi, Cappelluti e Pietronero (1995), sobre a supercondutividade não adiabática nos fuleritos dopados, no qual são feitas correções de vértice para a interação elétron-fônon, usando o método perturbativo. Naquele trabalho eles utilizam um modelo de fônons de Einstein com uma única frequência para caracterizar a função espectral de Eliashberg, necessária para obter tais correções de vértice. Nossa proposta neste trabalho é generalizar este modelo por um constituído de várias Lorentzianas truncadas, centradas nas frequências dos principais modos de vibração da rede cristalina: os intermoleculares, os ópticos e os intramoleculares. Encontramos como resultado deste estudo que as correções de vértice, com contribuição multifonônica, introduzem modificações substanciais como um aumento da temperatura crítica e variação no coeficiente isotópico, dando resultados mais próximos dos obtidos experimentalmente, em contraste daqueles obtidos na teoria de Migdal-Eliashberg, sem correções de vértice.

# Abstract

Recently, the validity of Migdal theorem has been questioned in superconducting doped fullerides. Motivated by this problem we have done in this work a review of the physical properties of these new and noticeable materials: the fullerenes and other representatives of this family of organic compounds which have a closed cage geometric structure. First of all, we undertake, even though in a succinct form, some fundamentals of the BCS (Bardeen, Cooper and Schrieffer, 1961) microscopic theory of superconductivity, such as the Fermi liquid instability problem, the Cooper pair formation, the canonical transformation method to demonstrate the appearance of an attractive effective interaction between the electrons of the pair, the Gor'kov equations demonstrating the emerging of the superconducting gap, and the BCS expression of the critical temperature in the weak coupling limit. Thereafter, we review the work done by Grimaldi, Cappelluti and Pietronero (1995), about the nonadiabatic superconductivity in doped fullerides, where vertex corrections for the electron-phonon interaction are calculated using the perturbative method. In that work a model of Einstein phonons is used with a unique frequency to characterize the Eliashberg spectral function needed to obtain such vertex corrections. Our proposal in this work is to generalize such a model by one constituted of various truncated Lorentzians, centered at the frequencies of the principal vibration modes of the crystalline lattice: the intermolecular, the optic and the intramolecular ones. We found as a result of this study that the vertex corrections, with multiphononic contributions, introduce substantial modifications like the increase of the critical temperature and a variation of the isotope coefficient, giving results closer to the ones obtained experimentally, in contrast to those obtained in the Migdal-Eliashberg theory, without vertex corrections.

# Conteúdo

<b>1. Introdução aos fulerenos</b> . . . . .	1
1.1 Breve histórico . . . . .	2
1.2 Caracterização do $C_{60}$ . . . . .	11
<b>2. Fenomenologia BCS da supercondutividade</b> . . . . .	16
2.1 O problema de Cooper: instabilidade do líquido de Fermi . . . . .	18
2.2 Transformação canônica da interação elétron-fônon . . . . .	23
2.3 Equações de Gor'kov: método do campo auto-consistente . . . . .	28
2.4 Teorema de Migdal . . . . .	33
<b>3. Correções de vértices para os fulleridos alcalinos supercondutores</b> . . . . .	36
3.1 Temperatura crítica e autoenergia . . . . .	37
3.2 Temperatura crítica e correções de vértice . . . . .	39
3.3 Expansão diagramática a temperatura finita . . . . .	41
<b>4. Equações generalizadas de Eliashberg: além do teorema de Migdal</b> . . . . .	51

<b>Conteúdo</b>	<b>vi</b>
4.1 Equações de Eliashberg . . . . .	51
4.2 Equações generalizadas de Eliashberg . . . . .	56
4.3 Solução para a equação generalizada de gap . . . . .	58
4.4 Cálculo das correções de vértice $P_v$ e $P_c$ . . . . .	63
4.5 Propriedades supercondutoras não adiabáticas . . . . .	67
<b>5. Modelo multimodal aplicado ao <math>K_3C_{60}</math> e <math>Rb_3C_{60}</math> . . . . .</b>	<b>71</b>
5.1 Cálculo das propriedades $T_c$ e $\alpha_c$ . . . . .	75
<b>6. Conclusões. . . . .</b>	<b>80</b>
<b>Apêndice</b>	<b>86</b>
<b>A. Nonadiabatic superconductivity in <math>K_3C_{60}</math> and <math>Rb_3C_{60}</math> . . . . .</b>	<b>86</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	

# Lista de Figuras

1.1	Espectroscopia de massa dos <i>clusters</i> de carbono produzidos pelo evaporador a laser semelhante ao de Smalley, mostrando dois picos pronunciados em 60 e 70 átomos ( $C_{60}$ e $C_{70}$ , respectivamente), indicando a alta estabilidade destes clusters em relação aos demais. Por Rohlfiing <i>et al.</i> , 1984. . . . .	2
1.2	Representação esquemática da molécula $C_{60}$ com sua estrutura de icosaedro truncado. Sua estrutura geométrica esferoidal lembra uma bola de futebol e pertence ao grupo de simetria $I_h$ , o de maior número de operações de simetria (120), na teoria de grupos. . . . .	3
1.3	Representação esquemática de um endo-fulerenos, contendo um átomo em seu interior. Adaptado de < <a href="http://cnst.rice.edu/pics.html">http://cnst.rice.edu/pics.html</a> >, 2001. . . . .	4
1.4	Representações esquemáticas de algumas formas alotrópicas do carbono. As mais conhecidas (grafite e diamante) e as novidades ( <i>buckminsterfullerene</i> $C_{60}$ e nanotubos de carbono). Adaptado de < <a href="http://cnst.rice.edu/pics.html">http://cnst.rice.edu/pics.html</a> >, 2001. . . . .	4
1.5	Nesta figura temos, esquematicamente, três tipos de nanotubos de carbono. Podemos ver que a quiralidade varia com o diâmetro do tubo. Na parte de baixo, à direita, está um carbono em uma hibridização $sp^2$ (nos fulerenos e nanotubos há uma “mistura” das hibridizações $sp^2$ e a $sp^3$ do carbono). Adaptado de < <a href="http://cnst.rice.edu/pics.html">http://cnst.rice.edu/pics.html</a> >, 2001. . . . .	5
1.6	Fotomicrografia de um nanotubo de carbono em formato toroidal (um “toro”). Adaptado de < <a href="http://cnst.rice.edu/pics.html">http://cnst.rice.edu/pics.html</a> >, 2001. . . . .	6

- 
- 1.7 Nesta fotomicrografia, fica evidente que os toros também podem ser *multi-wall*. Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001. . . . . 6
- 1.8 Fotomicrografia de uma ponta de prova atual, utilizada em um microscópio de força atômica, com um nanotubo de carbono em sua ponta para efeito de comparação. Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001. . . . . 7
- 1.9 Representação esquemática de um nanotubo de carbono. Note-se que em suas extremidades há pequenos radicais ligados, que servirão no futuro de pontas de prova para microscopia de força atômica. Os nanotubos serão as pontas de prova ideais, se comparadas as existentes atualmente (ver Figura 1.8). Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001. . . . . 8
- 1.10 Orbitais moleculares do  $C_{60}$  e as bandas eletrônicas dos orbitais LUMO e HOMO. Por Hebard, 1992. . . . . 9
- 1.11 Nesta figura está esquematizada a estrutura de bandas do  $C_{60}$  puro. Note o *gap* entre o nível de Fermi e a banda de valência ( $t_{1u}$ ). Por Erwin, 1993. . . . . 9
- 1.12 Aqui temos a estrutura de bandas do  $K_3C_{60}$ . Comparando com a do  $C_{60}$  puro (ver Figura 1.11) vemos que a estrutura de bandas, perto do nível de Fermi, praticamente não se altera: ocorre apenas um deslocamento rígido da escala de energia. Por Erwin, 1993. . . . . 10
- 1.13 Densidades de estados eletrônicos (DOS) dos orbitais moleculares dos diversos compostos fulleretos. Note-se que para o  $K_4C_{60}$ , apesar de a energia associada ao nível de Fermi cruzar uma banda, este não é condutor elétrico. Por Erwin, 1993. . . . . 11
- 1.14 Esquema do arranjo *fcc* da célula unitária do sólido  $C_{60}$  fullerito, mostrando que cada molécula neste material assume a posição que seria destinada a átomos em um material ordinário. Adaptado de <<http://sbchem.sunysb.edu/msl/fullerene.html>>, 2001. . . . . 12



- 
- 1.15 Nesta figura estão representados os polímeros no composto  $AC_{60}$ . Os círculos claros representam os átomos alcalinos, que estão entre as *buckyballs*. Adaptado de <http://sbchem.sunysb.edu/msl/fullerene.html>, 2001. . . . . 12
- 1.16 Modos de vibração das moléculas  $C_{60}$  e dos átomos alcalinos no sólido  $A_3C_{60}$ . Os mais importantes são, em ordem crescente de energia: libracionais (a), intermoleculares (b), ópticos (c) e intramoleculares (d) e (e). Nesta figura estão representados de maneira esquemática estes modos principais. A intensidade está em escala arbitrária de energia. Note que o eixo das frequências está em escala logarítmica, o que mostra como os modos intramoleculares (d) e (e) são alargados. Por Hebard *et al.*, 1992. . . . . 13
- 1.17 Caracterização da susceptibilidade ac do  $A_nC_{60}$  versus  $n$ , com  $n = 1$  a 6. Por Holczer *et al.*, 1993. . . . . 14
- 1.18  $T_c$  como função da concentração de valência por  $C_{60}$ . Note que para  $n = 3$ ,  $T_c$  é máxima (aqui, a linha sólida serve apenas para guiar o olho). Para  $n = 4$  e  $n = 5$ , não há fase supercondutora observada acima de  $T = 0.5K$ . Por Yildirim *et al.*, 1996. 14
- 2.1 Relação de dispersão (Eq. (2.58)) obtida com o método do campo auto-consistente. Note que, perto de  $\epsilon = 0$ , a relação de dispersão para  $\Delta \neq 0$  (estado supercondutor) se desvia daquela com  $\Delta = 0$  (estado normal) dada por  $E(\mathbf{k}) = \pm\epsilon(\mathbf{k})$ . . . . . 32
- 2.2 Representação diagramática do processo de espalhamento de um elétron  $p$  por um fônon  $q$ . Antes da colisão, o momentum total do sistema é  $p$ , visto que o fônon  $q$  só surge no momento da colisão. Após a excitação do fônon  $q$ , o momentum total é  $(p - q) + q = p$ . Portanto é um processo de colisão e, como tal, conserva o momentum total do sistema. Adaptado de Fetter e Walecka, 1971. . . . . 34

3.1	(a) Diagrama BCS padrão; (b) O efeito da auto-energia eletrônica na função de Green vestida (linhas duplas) é absorvido, definindo um vértice efetivo; (c) O vértice efetivo equivale ao não-corrigido dividido pela função renormalização $Z$ do propagador de elétron incidente $G_0$ . Adaptado de Pietronero <i>et al.</i> , 1995. . . . .	37
3.2	Vértice simples e correção de primeira ordem para o espalhamento elétron-fônon. No primeiro caso a interação elétron-fônon é instantânea. No segundo, há uma interação retardada por um fônon emitido e reabsorvido pelo mesmo elétron, processo que ocorre durante um intervalo de tempo. Adaptado de Pietronero <i>et al.</i> , 1995 . . . . .	40
3.3	Representação diagramática da primeira correção de vértice da interação elétron-fônon. Adaptado de Pietronero <i>et al.</i> , 1995. . . . .	45
4.1	Representação diagramática das equações de Dyson com funções de Green normal (a) representando um elétron “vestido” (linha dupla) por efeitos de muitos corpos, e anômala (b) representando um par de elétrons (par de Cooper), dentro do quadro padrão BCS (ver Eqs. (4.5) e (4.6)). Ainda nesta figura, os termos das somas representados por linhas simples são elétrons livres e as linhas onduladas são fônons. Adaptado de Grimaldi <i>et al.</i> , 1995. . . . .	53
4.2	Representação diagramática (e analítica) da equação auto-consistente da parte anômala da auto-energia com $T = T_c$ . Adaptado de Grimaldi <i>et al.</i> , 1995. . . . .	54
4.3	Definições das auto-energias normal e anômala incluindo a contribuição de primeira ordem além do teorema de Migdal em $T = T_c$ . Adaptado de Grimaldi <i>et al.</i> , 1995. . . . .	57
4.4	Representação diagramática da auto-energia anômala no quadro auto-consistente. Esta se refere à equação do gap auto-consistente com a primeira correção de vértice além do teorema de Migdal. Adaptado de Grimaldi <i>et al.</i> , 1995. . . . .	58

5.1	Gráfico de um exemplo de lorentzianas truncadas utilizadas neste trabalho para modelar a função espectral de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ (compare com o espectro experimental na Figura 1.16). Neste gráfico os modos estão distribuídos com pesos espectrais adequados de maneira que seja possível a sua visualização: $p_{inter} = 0.04$ (pico de baixa frequência), $p_{opt} = 0.08$ (frequência intermediária) e $p_{intra} = 0.88$ (alta frequência). . . . .	76
5.2	Variação da temperatura crítica $T_c$ não-adiabática como função do peso relativo do modo óptico ( $p_{opt}$ ), com $Q_c = 0.1$ e o peso do modo intermolecular sendo mantido fixo nos valores: 0.100, 0.130, 0.143 e 0.250. Um detalhe interessante visto neste gráfico é que $T_c(p_{opt}) \cong 55$ K = cte para algum valor de $p_{inter}$ dentro do intervalo $0.130 < p_{inter} < 0.143$ . . . . .	77
5.3	Variação da temperatura crítica $T_c$ de McMillan como função do peso relativo do modo óptico ( $p_{opt}$ ), com $Q_c = 0.1$ e o peso do modo intermolecular sendo mantido fixo nos valores: 0.100, 0.130, 0.140 e 0.250. Também aqui $T_c(p_{opt}) =$ cte $\cong 24$ K para algum valor de $0.13 < p_{inter} < 0.14$ . . . . .	78
5.4	Comportamento do coeficiente isotópico $\alpha_c$ em função do peso relativo do modo óptico (para vários valores de $p_{inter}$ ), para o potássio (esquerda) com $T_c = 19$ K, e para o rubídio (direita) com $T_c = 30$ K. Vemos que o comportamento é muito parecido com aquele apresentado por $T_c(p_{inter}, p_{opt})$ (ver Figuras 5.2 e 5.3). . . . .	79
6.1	Função espectral de Eliashberg para $p_{inter} = 0.135$ fixo e $T_c = 55$ K cte, no caso não-adiabático. Encontramos para estes valores um contínuo de configurações para $p_{opt}$ e $p_{intra}$ nas quais estas condições são satisfeitas. Aqui, estão graficadas duas soluções (a linha tracejada e a linha sólida indicam $p_{opt} = 0.020$ e $p_{opt} = 0.500$ , respectivamente) apenas para exemplificar. . . . .	84

- 
- A.1 Model for the Eliashberg spectral function  $\alpha^2 F(w)$  using three truncated Lorentzians representing the intermolecular, the optic and the intramolecular modes, respectively. This situation, which is merely for illustration purposes, corresponds to relative weights  $p_{\text{inter}} = 0.04$ ,  $p_{\text{optic}} = 0.08$ , and  $p_{\text{intra}} = 0.88$ . . . 92
- A.2 2D projection of  $T_c/w_0$  versus partial optical weight ( $p_{\text{optic}}$ ) for various intermolecular weights in: (a) nonadiabatic and (b) McMillan limits. Both limits have similar functional shape, although case (a) has higher absolute values than case (b). Notice that  $T_c$  is monotonously increasing with  $p_{\text{optic}}$  in all cases. There is a deep minimum at  $p_{\text{optic}} = p_{\text{inter}} \rightarrow 0$  (namely,  $p_{\text{intra}} \rightarrow 1$ ). . . 93

## Lista de Tabelas

- 5.1 Valores das frequências das quatro lorentzianas utilizadas nos nossos cálculos. Estes valores correspondem aproximadamente àqueles visualizados na Figura 1.16, e estão todos em unidades de meV. Aqui o modo libracional não foi levado em conta, pois em análises iniciais verificamos que a sua presença pode ser desprezada. . . . 75

# 1. Introdução aos fulerenos

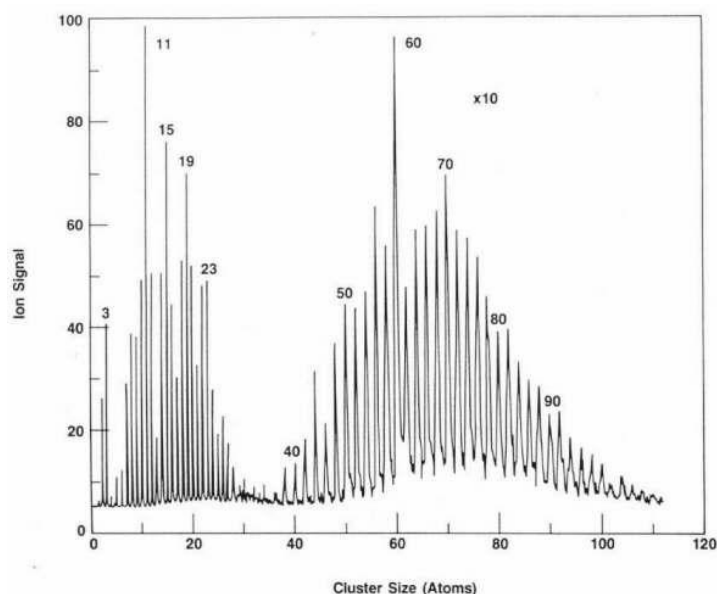
Nos últimos anos tem havido um crescente interesse nesses novos materiais: os fulerenos. São moléculas de incomparável beleza, dada a sua geometria extremamente simétrica e grande estabilidade. Em particular, os fulerenos dopados com átomos de metais alcalinos (conhecidos por fuleretos) vêm sendo alvo de intensa pesquisa, o que pode ser atribuído basicamente a dois fatores:

- Eles constituem uma classe inteiramente nova de materiais orgânicos que apresentam fase supercondutora com elevada temperatura crítica  $T_c$  ( 19 K e 33 K para o  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  e o  $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$  respectivamente). São considerados, cronologicamente, como a segunda família de *high- $T_c$  materials*;
- A questão de que se estes valores elevados de  $T_c$  podem ser causados somente por fônons ou se os fuleretos constituem sistemas eletrônicos fortemente correlacionados.

Além disso, seu espectro de vibrações da rede cristalina apresenta uma dispersão (Gunnarsson *et al.*, 1996) que não é usual em outros supercondutores *high- $T_c$*  e um alargamento (Liechtenstein *et al.*, 1996) que faz com que alguns modos vibracionais (modos tangenciais de alta frequência) cheguem muito próximo do nível de Fermi. Adicione-se a isto o fato de os fulerenos dopados constituírem, até o final do ano 2000, os supercondutores orgânicos de mais alta  $T_c$  conhecidos (antes dos fulerenos dopados, o grafite intercalado com átomos de metais alcalinos era o supercondutor orgânico de mais alta  $T_c$  conhecido: da ordem de milikelvins ). No entanto, em novembro de 2000, descobriu-se (Schön *et al.*, 2000) que podemos dopar o fulereno sólido (fulerito) com vacâncias eletrônicas, chegando à  $T_c \sim 52\text{K}$  , enquanto que os fuleretos alcalinos de mais alta  $T_c$  não atingem mais do que 40 K.

## 1.1 Breve histórico

Em 1985, no Departamento de Química da Universidade de Rice (na cidade de Houston, Texas, EUA), Robert F. Curl, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley descobriram uma família inteira de novos materiais (Kroto *et al.*, 1985). Antes da descoberta dos fulerenos, em 1985, havia pelo menos cinco formas cristalinas para o carbono: dois tipos de grafite, dois de diamante e o carbonoVI. Trabalhando em uma máquina projetada e construída por Smalley, um aparato de feixe de *clusters* supersônicos a laser, capaz de vaporizar praticamente qualquer material conhecido em um plasma de átomos (permitindo assim estudar a formação de *clusters* ) e um espectrômetro de massa eles produziram um espectro semelhante ao da Figura 1.1. onde se vê claramente a ocorrência de *clusters* com 60 e 70

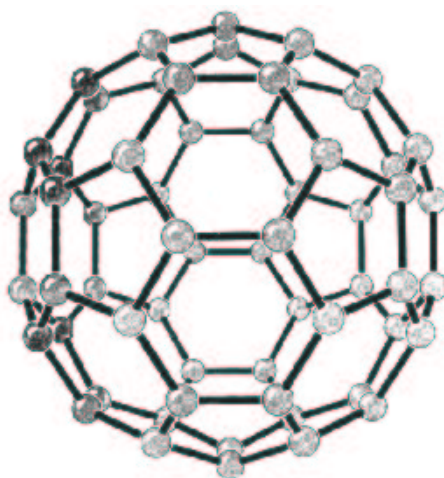


**Fig. 1.1:** Espectroscopia de massa dos *clusters* de carbono produzidos pelo evaporador a laser semelhante ao de Smalley, mostrando dois picos pronunciados em 60 e 70 átomos ( $C_{60}$  e  $C_{70}$ , respectivamente), indicando a alta estabilidade destes clusters em relação aos demais. Por Rohlffing *et al.*, 1984.

átomos (entre outros) de carbono. Eles propuseram que a estrutura do  $C_{60}$  seria a de um icosaedro truncado (Kroto *et al.*, 1985; Heath *et al.* 1987; O'brien *et al.*, 1988; Curl *et al.*, 1988) (ver Figura 1.2), o que foi confirmado, em 1990, graças ao experimento de Krätsch-

mer e colaboradores (Kratschmer *et al.*, 1990). Neste experimento, foi desenvolvida uma técnica <sup>1</sup> para produção de C<sub>60</sub> em pó em escala macroscópica, o que permitiu a realização de experimentos de espectroscopia no infra-vermelho, nos quais apareceram quatro linhas correspondentes às transições previstas na teoria para uma molécula com aquela estrutura.

Assim, conhecendo a estrutura desta nova molécula, resolveram apelidá-la de *buckminster*



**Fig. 1.2:** Representação esquemática da molécula C<sub>60</sub> com sua estrutura de icosaedro truncado. Sua estrutura geométrica esferoidal lembra uma bola de futebol e pertence ao grupo de simetria  $I_h$ , o de maior número de operações de simetria (120), na teoria de grupos.

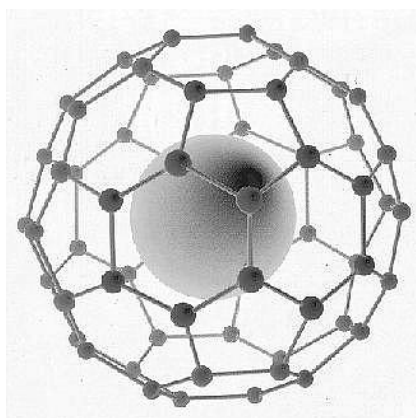
*fullerene*, ou simplesmente *fullerene* (fulereno, em português) em homenagem ao arquiteto e inventor Richard Buckminster Fuller, que foi quem primeiro utilizou estruturas semelhantes (constituídas por associações de hexágonos e pentágonos) em suas obras, como por exemplo cúpula geodésica da *Montreal World Exhibition*, em 1967, no Canadá. Fuller foi quem, notadamente reconheceu a grande estabilidade destas estruturas. Graças a descoberta destes materiais Curl, Smalley e Kroto receberam o Prêmio Nobel de Química de 1996.

Inúmeras foram as descobertas no ramo dos fulerenos. Por exemplo, hoje, sabemos que além de ser materiais supercondutores *high-T<sub>c</sub>*, eles podem servir, no futuro, como eficien-

---

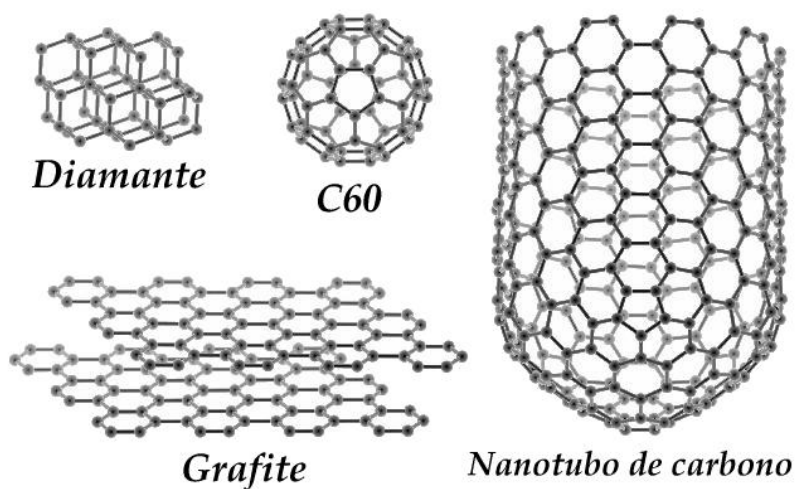
<sup>1</sup> Esta consiste na vaporização de grafite em uma atmosfera de hélio utilizando altas voltagens.





**Fig. 1.3:** Representação esquemática de um endo-fulereno, contendo um átomo em seu interior.

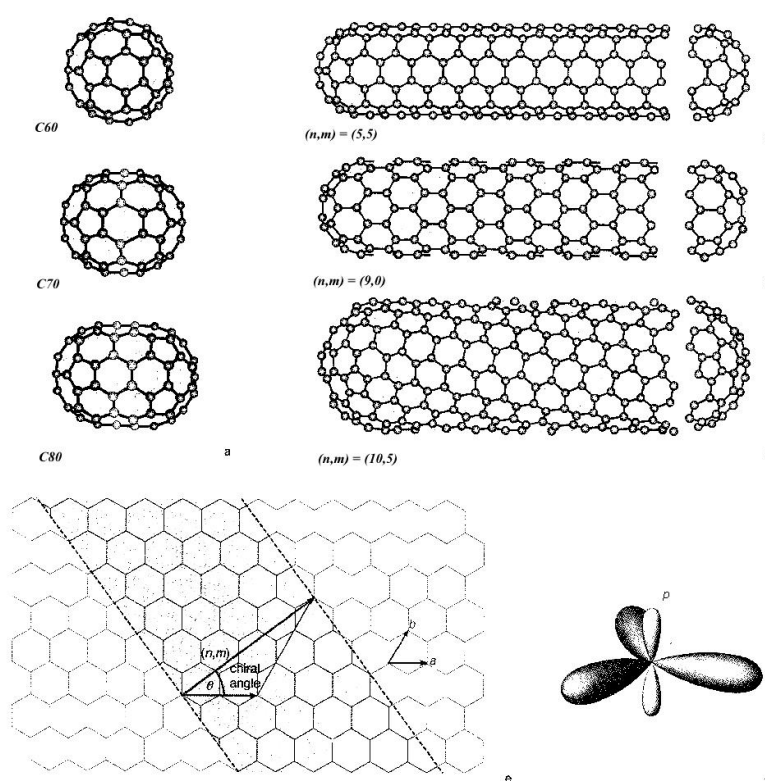
Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001.



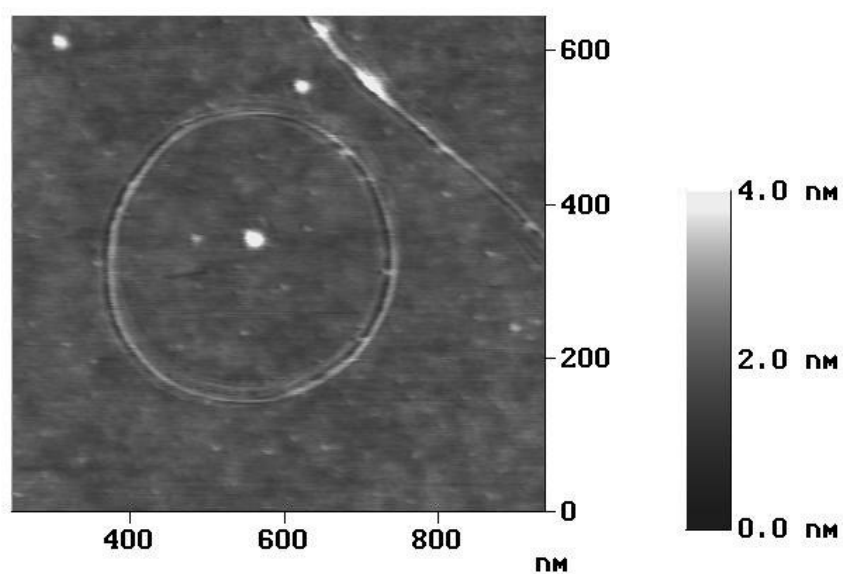
**Fig. 1.4:** Representações esquemáticas de algumas formas alotrópicas do carbono. As mais conhecidas (grafite e diamante) e as novidades (*buckminsterfullerene*  $C_{60}$  e nanotubos de carbono). Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001.

tes transportadores de substâncias. Os assim chamados endo-fulerenos, na Figura 1.3, são moléculas  $C_{60}$  que guardam átomos em seu interior. Além dos endo-fulerenos, foram descobertos os nanotubos de carbono (Ijima, 1991). Estes são diminutos túbulos constituídos por planos de grafite encurvados em forma cilíndrica (ver Figura 1.4), com as duas extremidades

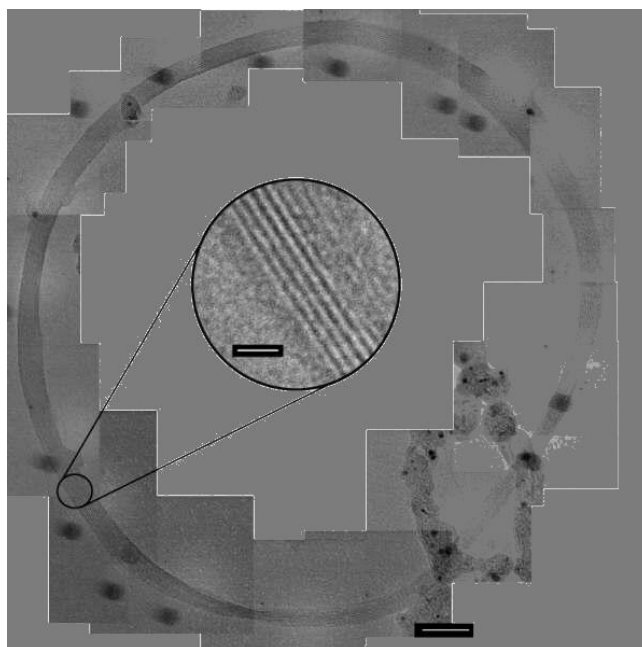
fechadas por metades de um fulereno (Figura 1.5). Os nanotubos podem ser produzidos com paredes simples (SWNT, ou *Single-Wall NanoTubes*) ou múltiplas (MWNT, ou *Multi-Wall NanoTubes*). Estes tubos moleculares logo revelaram-se como a mais uma novíssima família do carbono, com propriedades tão espetaculares quanto os seus antecessores. Por exemplo, assim como suas moléculas “primas” (os fulerenos) os nanotubos podem conter *clusters* e alguns átomos (prata, por exemplo) em seu interior. Podem também formar estruturas toroidais, ou “toros” de carbono conforme mostram as Figuras 1.6 e 1.7.



**Fig. 1.5:** Nesta figura temos, esquematicamente, três tipos de nanotubos de carbono. Podemos ver que a quiralidade varia com o diâmetro do tubo. Na parte de baixo, à direita, está um carbono em uma hibridização  $sp^2$  (nos fulerenos e nanotubos há uma “mistura” das hibridizações  $sp^2$  e a  $sp^3$  do carbono). Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001.

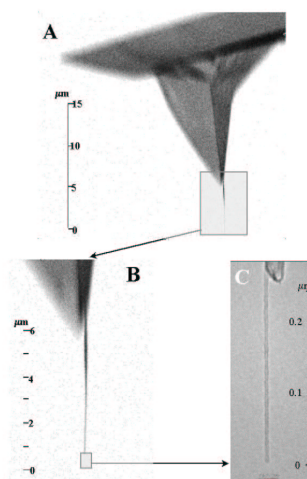


**Fig. 1.6:** Fotomicrografia de um nanotubo de carbono em formato toroidal (um “toro”). Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001.

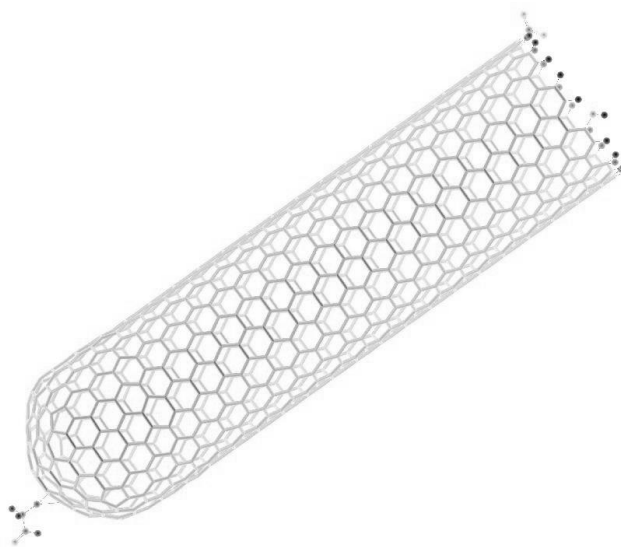


**Fig. 1.7:** Nesta fotomicrografia, fica evidente que os toros também podem ser *multi-wall*. Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001.

Dentre as possíveis aplicações destes tubos, está naturalmente a microeletrônica. Isso se deve a uma das propriedades mais espetaculares dos nanotubos: é a condutividade elétrica, relacionada à quiralidade. Tipicamente, os hexágonos do plano de grafite que forma um nanotubo se ordenam em formato helicoidal ao redor do seu eixo. O grau de torção dessa hélice é chamado de quiralidade (ver Figura 1.5). Conforme o grau de quiralidade, o tubo pode ser isolante ou semi-condutor. Recentemente foi descoberto (Kociak *et al.*, 2001) que nanotubos de carbono de parede simples, quando intercalados com átomos de metais alcalinos, apresentam supercondutividade a temperaturas de cerca de 0.55K. Outra aplicação possível está na microscopia de força atômica. Uma ponta de prova feita a partir de um tubo destes (Figura 1.8), possibilitaria alcançar resoluções mais altas, e além disso, possibilitaria obter medidas qualitativas a respeito da constituição de superfícies utilizando radicais químicos apropriados adicionados á sua ponta, conforme a Figura 1.9. Em 1991, descobriu-se (Haddon *et al.*, 1991) que ao intercalarmos átomos de metais alcalinos entre as moléculas do fulereno na sua fase sólida *fcc* (denominada de fullerito), ocorre uma dopagem

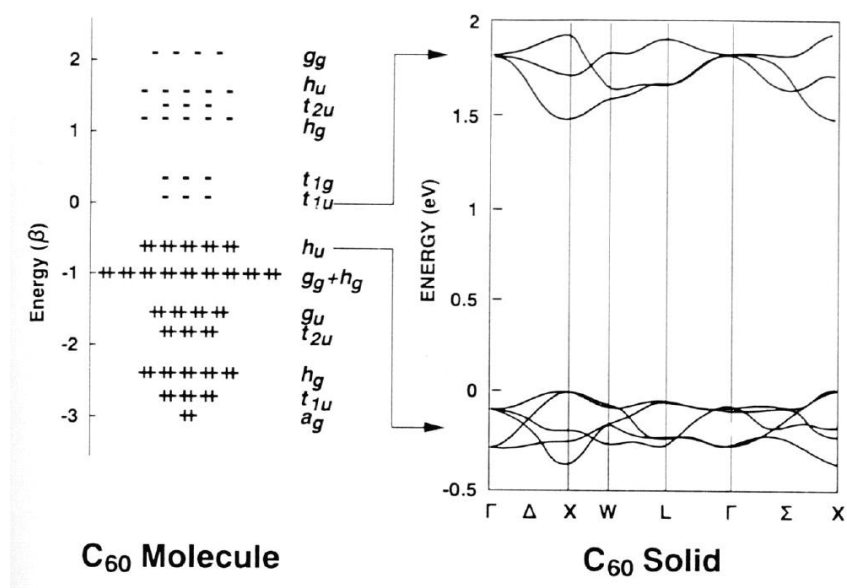


**Fig. 1.8:** Fotomicrografia de uma ponta de prova atual, utilizada em um microscópio de força atômica, com um nanotubo de carbono em sua ponta para efeito de comparação. Adaptado de <<http://cnst.rice.edu/pics.html>>, 2001.



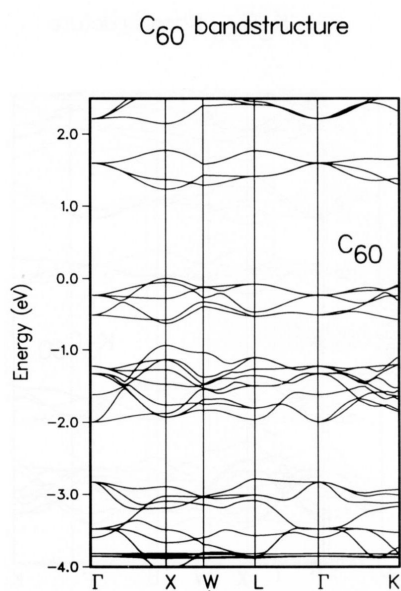
**Fig. 1.9:** Representação esquemática de um nanotubo de carbono. Note-se que em suas extremidades há pequenos radicais ligados, que servirão no futuro de pontas de prova para microscopia de força atômica. Os nanotubos serão as pontas de prova ideais, se comparadas as existentes atualmente (ver Figura 1.8). Adaptado de <http://cnst.rice.edu/pics.html>, 2001.

eletrônica. Nesta dopagem, os átomos de metais alcalinos doam um elétron cada para o orbital molecular  $t_{1u}$  da *buckyball* (Erwin *et al.*, 1991; Saito *et al.*, 1991; Martins *et al.*, 1992; Satpathy *et al.*, 1992) que recebe até seis elétrons (ver Figura 1.10) podendo transformá-lo em um metal. Para o  $C_{60}$  puro, o último orbital molecular ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) é o  $h_u$  e o primeiro orbital molecular desocupado (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é o  $t_{1u}$  (ver Figura 1.10). Como a energia do nível de Fermi fica a cerca de 1.5eV abaixo da banda  $t_{1u}$ , concluímos que o sólido fullereno é um isolante. Ao intercalarmos nos interstícios do fullerito átomos de metais alcalinos (que são elétron-doadores) seus elétrons desemparelhados são adquiridos pelas *buckyballs* elevando o nível de Fermi do material até a faixa de energia do orbital  $t_{1u}$  passando de isolante (no caso do  $C_{60}$  puro) a condutor quando são intrecalados 3 átomos por molécula  $C_{60}$  (ver Figuras 1.10, 1.11, 1.12 e 1.13). Estes materiais são denominados fulleretos alcalinos  $A_nC_{60}$ , onde  $n = 1, 3, 4, 6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ).

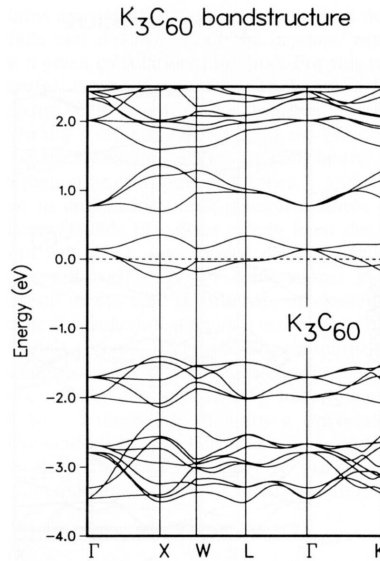


**Fig. 1.10:** Orbitais moleculares do  $C_{60}$  e as bandas eletrônicas dos orbitais LUMO e HOMO.

Por Hebard, 1992.

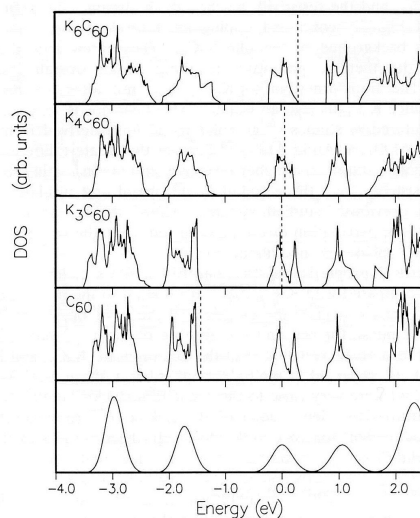


**Fig. 1.11:** Nesta figura está esquematizada a estrutura de bandas do  $C_{60}$  puro. Note o *gap* entre o nível de Fermi e a banda de valência ( $t_{1u}$ ). Por Erwin, 1993.



**Fig. 1.12:** Aqui temos a estrutura de bandas do  $K_3C_{60}$ . Comparando com a do  $C_{60}$  puro (ver Figura 1.11) vemos que a estrutura de bandas, perto do nível de Fermi, praticamente não se altera: ocorre apenas um deslocamento rígido da escala de energia. Por Erwin, 1993.

Para o  $n = 3$  a banda  $t_{1u}$  fica semi-cheia e o material é metálico (Haddon *et al.*, 1991) para o  $n = 4$ , a banda também fica semi-cheia, mas este material é um isolante (Kiefl *et al.*, 1992; Murphy *et al.*, 1992; Benning *et al.*, 1993) embora de acordo com a teoria de bandas, devesse ser um condutor (Erwin, 1993. Ver Figura 1.13); e para  $n = 6$  é um isolante (Gunnarsson *et al.*, 1997). Ainda em 1991, Hebard e colaboradores (Hebard *et al.*, 1991) descobriu (com surpresa) que estes metais apresentavam uma fase supercondutora tendo a  $T_c$  do  $RbCs_2C_{60}$  ultrapassado a marca dos 30K. Portanto, na época eram os materiais moleculares de mais alta  $T_c$  conhecidos e, no geral, perdiam apenas para os cupratos (com  $T_c$ s acima de 100 K). Recentemente descobriu-se que a dopagem com vacâncias eletrônicas (Schön *et al.*, 2000) ou buracos (*hole-doped-fullerenes*) produz temperaturas críticas ainda mais altas do que com átomos de metais alcalinos podendo atingir  $T_c$  maiores que 50K. Além disso, a segunda colocação em  $T_c$  mais alta foi perdida para os novos diboratos de magnésio (Nagamatsu *et al.*, 2001).

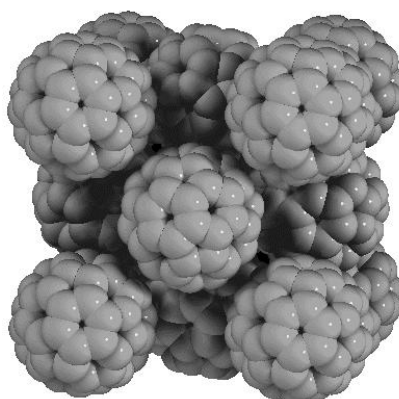


**Fig. 1.13:** Densidades de estados eletrônicos (DOS) dos orbitais moleculares dos diversos compostos fuleretos. Note-se que para o  $K_4C_{60}$ , apesar de a energia associada ao nível de Fermi cruzar uma banda, este não é condutor elétrico. Por Erwin, 1993.

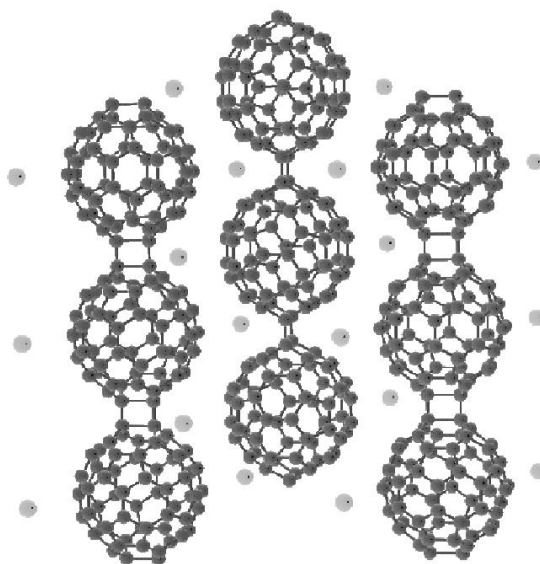
## 1.2 Caracterização do $C_{60}$

O fulereno é uma molécula altamente simétrica. Pertence ao grupo de simetria puntual  $I_h$ , o de mais alta simetria puntual, possuindo 120 operações de simetria. É constituída, basicamente, por 60 átomos de carbono (ver Figura 1.2) numa hibridização orbital intermediária entre a  $sp^2$  e a  $sp^3$  (ver figura 1.5), sendo que o caráter  $p$  das ligações químicas intramoleculares  $sp^2$  se estende predominantemente na direção radial da molécula. Cada átomo da molécula faz ligação com outros três vizinhos. Assim, existem 3 vezes 60 ligações divididas por 2 átomos cada, ou seja, 90 ligações ao todo, sendo que um terço são ligas duplas. Sua estrutura geométrica é composta por 12 pentágonos isolados (isto é, nenhum pentágono é adjacente a outro) e 20 hexágonos. Todas as ligações duplas ligam dois pentágonos primeiros vizinhos (Gunnarsson, 1997). À temperatura ambiente, as moléculas de fulereno ordenam-se na estrutura cristalina *fcc* (ver Figura 1.14) com a organização sustentada por forças fracas de *Van der Waals*. Nesse material denominado fullerito (ou fullerita), as

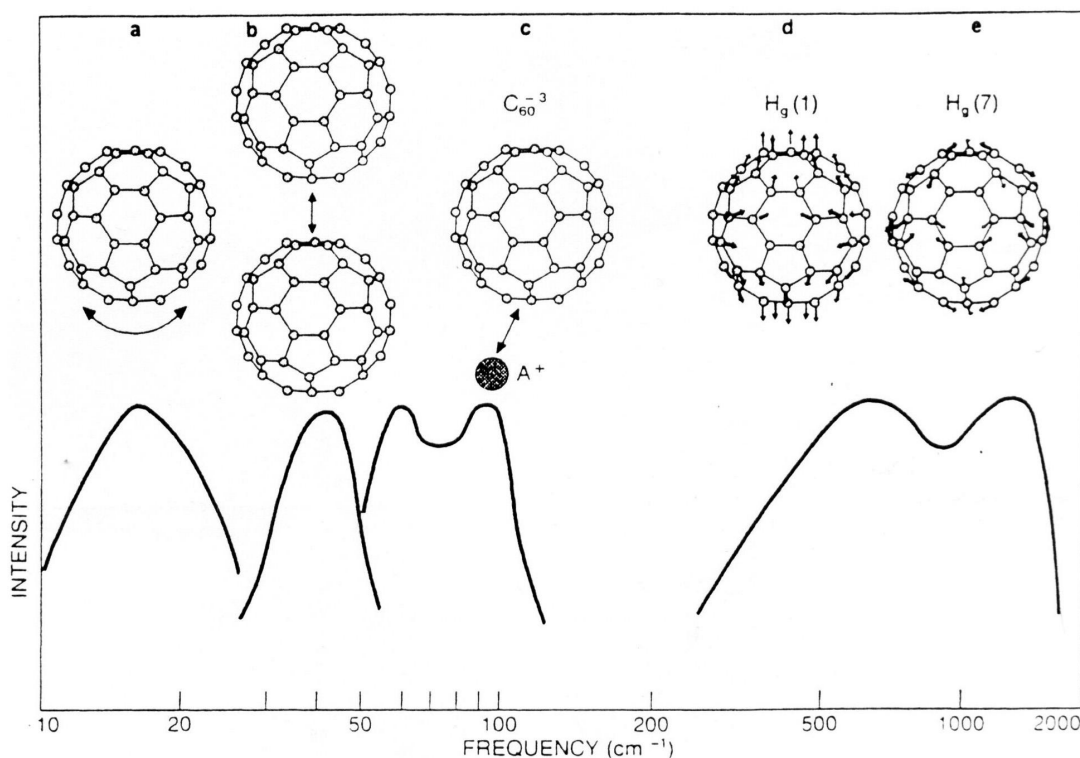




**Fig. 1.14:** Esquema do arranjo *fcc* da célula unitária do sólido  $C_{60}$  fullerito, mostrando que cada molécula neste material assume a posição que seria destinada a átomos em um material ordinário. Adaptado de <<http://sbchem.sunysb.edu/msl/fullerene.html>>, 2001.

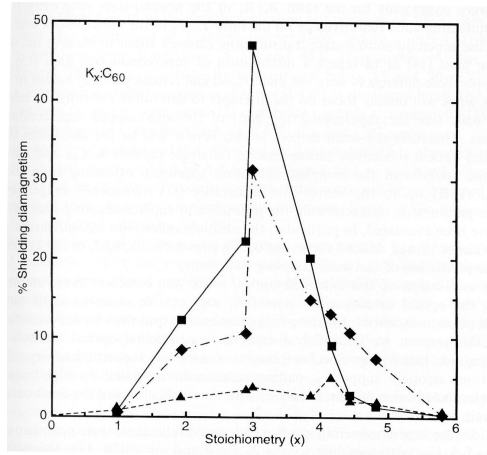


**Fig. 1.15:** Nesta figura estão representados os polímeros no composto  $AC_{60}$ . Os círculos claros representam os átomos alcalinos, que estão entre as *buckyballs*. Adaptado de <<http://sbchem.sunysb.edu/msl/fullerene.html>>, 2001.



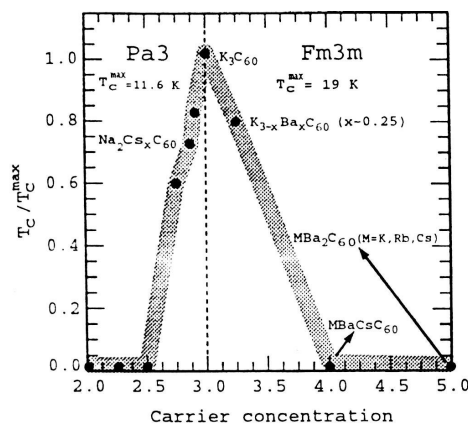
**Fig. 1.16:** Modos de vibração das moléculas  $C_{60}$  e dos átomos alcalinos no sólido  $A_3C_{60}$ . Os mais importantes são, em ordem crescente de energia: libracionais (a), intermoleculares (b), ópticos (c) e intramoleculares (d) e (e). Nesta figura estão representados de maneira esquemática estes modos principais. A intensidade está em escala arbitrária de energia. Note que o eixo das frequências está em escala logarítmica, o que mostra como os modos intramoleculares (d) e (e) são alargados. Por Hebard *et al.*, 1992.

moléculas apresentam basicamente três movimentos: além de girar no mesmo lugar (modos libracionais), chocam-se umas contra as outras (modos intermoleculares) e se contorcem e expandem/contraem (modos intramoleculares tangenciais e radiais, respectivamente). Com a dopagem, surgem novos modos vibracionais: os modos ópticos (ver Figura 1.16c). São modos de vibração nos quais os átomos alcalinos chocam-se contra as moléculas de  $C_{60}$  (Gunnarsson, 1997). Tem sido reportado (Winter *et al.*, 1992; Poirier *et al.*, 1993) que o composto  $AC_{60}$  apresenta características metálicas. Além disso, foi proposta por Pekker (Pekker *et al.*, 1994), a ocorrência de polimerização por ciclo-adição nestes materiais (ver Figura 1.15). No entanto, pouco se sabe a respeito da sua eletrodinâmica (Degiorgi, 1998).



**Fig. 1.17:** Caracterização da susceptibilidade ac do  $A_n C_{60}$  versus  $n$ , com  $n = 1$  a 6. Por Holczer *et al.*, 1993.

Em suma, há apenas dois compostos fulleretos que são particularmente interessantes para nós: os  $A_6 C_{60}$  e  $A_3 C_{60}$ . No entanto, foi demonstrado (Holczer *et al.*, 1991) que a fração da amostra, testada por susceptibilidade ac, é maximizada para uma concentração de valência próxima de 3 (ver Figura 1.17). Além disso, a  $T_c$  é maximizada (Yildirim *et al.*, 1996) para concentração de portadores próxima de 3 (ver Figura 1.18). Portanto, nos deteremos no



**Fig. 1.18:**  $T_c$  como função da concentração de valência por  $C_{60}$ . Note que para  $n = 3$ ,  $T_c$  é máxima (aqui, a linha sólida serve apenas para guiar o olho). Para  $n = 4$  e  $n = 5$ , não há fase supercondutora observada acima de  $T = 0.5K$ . Por Yildirim *et al.*, 1996.

estudo dos fuleritos  $A_3C_{60}$ , sobretudo para  $A=K, Rb$  devido à maior disponibilidade de dados experimentais.

Neste capítulo, alguns trabalhos de revisão não figuram ao longo do texto, pois são citados os textos originais. No entanto, entendemos que são trabalhos importantes e devem ser citados. São eles: Lieber e Zhang, 1994; Pickett, 1994; Weaver e Poirier, 1994.

## 2. Fenomenologia BCS da supercondutividade

A supercondutividade, fenômeno observado pela primeira vez em Leiden, em 1911, por Kamerlingh Onnes, (ONNES, H. K. *Leiden Comm.*, Cambridge, v. 34, 1206 (1911); Suppl., quoted in D. Schoenberg, 1952.) enquanto media a resistividade de diversos materiais (entre eles, o Hg) submetidos à temperaturas do hélio líquido (obtido por ele próprio, também, pela primeira vez), é, ainda, um quebra-cabeças não completamente resolvido. Este fenômeno é caracterizado basicamente por vários efeitos (Pureur, 1999):

- Resistividade nula (ou condutividade infinita). Se um anel de material supercondutor for submetido à uma corrente elétrica induzida, esta pode manter sua intensidade praticamente inalterada por um tempo equivalente à idade do universo ( $\sim 10^9$  anos);
- Diamagnetismo perfeito (ou efeito Meissner). Não há fluxo total de campo magnético no interior de uma amostra em estado supercondutor<sup>1</sup>;
- Temperatura crítica ( $T_c$ ). É a temperatura na qual a resistividade cai abruptamente a zero. Em alguns materiais esta temperatura chega a até cerca de 160K;
- Abertura do gap de energia ( $\Delta$ ). Abaixo de  $T_c$  os estados eletrônicos se rearranjam para formar o estado supercondutor abrindo um gap no nível de Fermi, observado com medidas de tunelamento;

---

<sup>1</sup> Na verdade a variação da intensidade do campo magnético na superfície da amostra não é descontínua: o campo externo penetra uma pequena distância (chamada comprimento de penetração de London  $\lambda_L$ ).

- Campo magnético externo crítico ( $H_c$ ). É o valor máximo da intensidade do campo magnético externo acima do qual o estado supercondutor é destruído;
- Corrente elétrica crítica ( $I_c$ ). É a máxima corrente elétrica acima da qual o estado supercondutor é desfeito;
- Efeito isotópico. A temperatura crítica de cada material varia com a massa isotópica  $M$  dos íons que constituem a estrutura cristalina do material (a menos de uma constante multiplicativa) na forma  $T_c \sim M^{-\frac{1}{2}}$ .

Com base nessas características podemos propor os seguintes “experimentos mentais” (experimentos *Gedanken*), para demonstrar que o efeito Meissner não pode ser explicado pela lei de Faraday-Lenz levando-se em conta a condutividade infinita do supercondutor (Pureur, 1999):

1. Material ordinário que simplesmente apresenta resistividade nula quando  $T \leq T_0$ :
  - (a) Inicialmente  $T > T_0$  e  $H \equiv 0$ . Diminuindo a temperatura até  $T < T_0$  e depois aplicando  $H \neq 0$ , surgirão supercorrentes no interior da amostra (pela lei acima citada) que anularão  $H$  no seu interior. Essas supercorrentes persistirão indefinidamente pois a resistividade é nula.
  - (b) Inicialmente  $T > T_0$  e  $H \equiv 0$ . Aplicando  $H \neq 0$  e, esperando um tempo suficientemente longo para que as correntes induzidas por  $H$  se dissipem, ou seja,  $H \neq 0$  dentro da amostra, e depois diminuindo a temperatura até  $T < T_0$  teremos no final um campo de indução magnético não nulo dentro da amostra, diferentemente do caso anterior.
2. Em um material verdadeiramente supercondutor não importa o caminho: o estado final será sempre o mesmo. Não importa se primeiro diminuimos  $T$  e depois aplicamos  $H$  ou se vice-versa. No final além da resistividade nula, o campo de indução magnético no interior da amostra também será nulo. Isto caracteriza um estado supercondutor.

Isso indica que o estado supercondutor é de fato um estado termodinâmico estável (independente da história). Foi sugerido por Cooper, em 1957 que o surgimento deste estado poderia ser compreendido se considerássemos os elétrons formando pares ligados de partículas fermiônicas dentro do material que interagem entre si, mas não com os outros elétrons do material (Crisan, 1989, p. 46).

## 2.1 O problema de Cooper: instabilidade do líquido de Fermi

Este problema foi primeiramente abordado considerando-se um par de elétrons imersos em um líquido de Fermi. Estes elétrons interagiriam um com o outro, mas não com os outros elétrons que constituem o mar de Fermi. A interação entre os elétrons seria, portanto, atrativa por algum mecanismo até então desconhecido. Podemos demonstrar que pode, sim, haver uma interação atrativa entre dois férmions da mesma carga, em condições especiais. Conforme o desenvolvimento encontrado na literatura (Crisan, 1989, cap. II), suponha um par de elétrons descritos por uma função de onda no espaço de momentum  $\psi(\mathbf{k})$ . Suponha que o momentum total do par seja nulo, e portanto, podemos estudar a interação no referencial centro-de-massa. Assim, a equação de Schrödinger independente do tempo no espaço de momentum fica

$$\frac{p^2}{2m}\psi(\mathbf{k}) + \int V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \psi(\mathbf{k}') d^3\mathbf{k}' = E\psi(\mathbf{k}) \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo da equação corresponde à energia cinética do par e o segundo ao potencial de interação efetivo elétron-elétron ( $V$ ); o lado direito do sinal de igualdade corresponde ao autovalor de energia do par. Agora, definindo ( $\hbar = 1$ ):

$$\epsilon = \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}}{2m} \quad (2.2)$$

tem-se,

$$d\epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial k_j} dk_j = \nabla \epsilon \cdot d^3 \mathbf{k}$$

onde índices repetidos indicam soma. Então, considerando apenas os elétrons em estados muito próximos da superfície de Fermi e considerando  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = V = \text{constante}$ , a Eq. (2.1) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k})\psi(\mathbf{k}) + VN(0) \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} \psi(\mathbf{k}') d\epsilon' &= E\psi(\mathbf{k}) \\ [\epsilon(\mathbf{k}) - E]\psi(\mathbf{k}) + VN(0) \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} \psi(\mathbf{k}') d\epsilon' &= 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde  $N(0)$  é a densidade de estados no nível de Fermi,  $\epsilon_0$  é uma energia muito próxima da energia de Fermi ( $E_F$ ) e  $D$  é a energia de Debye. Vemos que na Eq. (2.3) podemos isolar  $\psi(\mathbf{k})$ , obtendo

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{k}) &= \frac{-VN(0)}{\epsilon(\mathbf{k}) - E} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} \psi(\mathbf{k}') d\epsilon' \\ &= -VN(0) \frac{A}{\epsilon(\mathbf{k}) - E} \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde

$$A \equiv \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} \psi(\mathbf{k}') d\epsilon' \quad (2.5)$$

Integrando ambos os lados da Eq. (2.4) em relação a  $\epsilon'$  ao redor do nível de Fermi e, de acordo com a Eq. (2.5), obtém-se:

$$\begin{aligned} A &= -VN(0)A \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} \frac{d\epsilon}{\epsilon - E} \\ 1 &= -VN(0) \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} \frac{d\epsilon}{\epsilon - E} \end{aligned}$$

cuja solução é

$$\ln \frac{(\epsilon_0 - E) + D}{\epsilon_0 - E} = -\frac{1}{VN(0)}$$



que pode ser reescrita na forma

$$\ln \left[ 1 + \frac{D}{W} \right] = -\frac{1}{VN(0)} \quad (2.6)$$

onde  $W \equiv \epsilon_0 - E$  é a energia do estado ligado (Crisan, 1989, p. 47). Como o lado esquerdo da Eq. (2.6) é sempre positivo ( $W$  e  $D$  são sempre  $> 0$ ), ela somente tem solução se  $V < 0$ . Este resultado (Crisan, 1989, p. 47) indica que, para este modelo de pareamento, uma interação efetiva negativa (atrativa) pode dar origem ao par eletrônico (o que era de se esperar visto que partimos de uma hipótese de par ligado).

Outra maneira (mais formal) de ver o mesmo problema, é considerando um sistema isotrópico, no qual o momentum total dos estados dos pares seja o mesmo antes e depois do processo de *scattering*, conforme a literatura (Rickayzen, 1969, seç. III). Nessas condições este momentum coletivo, no estado fundamental é zero. Portanto, o estado fundamental (com spin nulo) é dado por:

$$|0\rangle = \sum_{\mathbf{k}, k > k_F} \alpha_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* |F\rangle \quad (2.7)$$

onde  $|F\rangle$  é o mar de Fermi e  $\alpha_{\mathbf{k}}$  é uma constante a ser determinada. Se não houvesse interação entre as partículas, os  $\alpha_{\mathbf{k}}$  seriam todos nulos, exceto para um par de estados não excitados (um par de estados na superfície de Fermi). Portanto, a única parte da interação que pode mudar este resultado é aquela que trata do espalhamento de partículas de um par de estados ( $\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$ ) para o par de estados ( $\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow$ ). Um Hamiltoniano que contenha somente esta parte pode ser escrito (Rickayzen, 1969, p. 62) como

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (2.8)$$

O valor esperado da energia no estado  $|0\rangle$  é dado por:

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}, k > k_F} \epsilon_{\mathbf{k}} |\alpha_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ k, k' > k_F}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}'} \quad (2.9)$$

Se o estado  $|0\rangle$  é normalizado a um, então

$$\sum_{\mathbf{k}, k > k_F} |\alpha_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (2.10)$$

Assim, multiplicando  $E$  na Eq. (2.9) pela identidade da Eq. (2.10), obtém-se

$$E \sum_{\mathbf{k}, k > k_F} |\alpha_{\mathbf{k}}|^2 = 2 \sum_{\mathbf{k}, k > k_F} \epsilon_{\mathbf{k}} |\alpha_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ k, k' > k_F}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}'}$$

que pode ser reescrita como

$$\sum_{\mathbf{k}, k > k_F} \left[ (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}) |\alpha_{\mathbf{k}}|^2 - \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}'} \right] = 0$$

Se o argumento da soma em  $\mathbf{k}$  se anular para qualquer valor de  $\mathbf{k}$ , a igualdade acima é verdadeira. Assim, como  $|\alpha_{\mathbf{k}}|^2 = \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}}$ , obtém-se

$$\begin{aligned} (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}) \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}'} &= 0 \\ (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}) \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}} - \alpha_{\mathbf{k}}^* \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}'} &= 0 \\ (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}) \alpha_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}'} &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Se a Eq. (2.11) tiver uma solução com  $E < \epsilon_{\mathbf{k}}$  então, o par de partículas preferirá um estado coerente a ficar ambas em estados independentes na superfície de Fermi (Rickayzen, 1969 p. 59). Portanto, os elétrons na superfície de Fermi estariam em um estado instável, e a formação dos pares seria energeticamente favorecida em relação aos estados no líquido de Fermi (próximos à superfície). Teríamos então que descobrir onde estão tais soluções. Medindo  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  a partir da superfície de Fermi a solução teria  $E < 0$ .

Como veremos na próxima seção (pode ser visto também em Crisan, 1989, cap. II, Appendix (b)), a interação efetiva elétron-elétron pode ser dada por

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{|g_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \hbar \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} \quad (2.12)$$

Para elétrons muito próximos do nível de Fermi podemos considerar  $(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \ll \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ . Assim, a Eq. (2.12) pode ser reescrita, como

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \simeq -\frac{|g_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}} \quad (2.13)$$

que é aproximadamente independente de  $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$  se ela possuir simetria esférica. Portanto, tomando a interação como sendo uma constante  $V$ , a Eq. (2.11) fica

$$(E - 2\epsilon_{\mathbf{k}})\alpha_{\mathbf{k}} - V \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} \alpha_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (2.14)$$

que, isolando  $\alpha_{\mathbf{k}}$ , pode ser reescrita da seguinte forma

$$\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(E - 2\epsilon_{\mathbf{k}})} \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} \alpha_{\mathbf{k}'} = \frac{aV}{(E - 2\epsilon_{\mathbf{k}})} \quad (2.15)$$

onde

$$a \equiv \sum_{\mathbf{k}', k' > k_F} \alpha_{\mathbf{k}'} \quad (2.16)$$

sendo que  $a$  não depende de  $\mathbf{k}$ . Assim, somando sobre todos  $\mathbf{k}, k > k_F$  a Eq. (2.15), obtém-se

$$a = -aV \sum_{\mathbf{k}, k > k_F} \frac{1}{(2\epsilon_{\mathbf{k}} - E)} \quad (2.17)$$

Como são considerados, na Eq. (2.17), somente estados muito próximos do nível de Fermi, então pode-se escrever

$$\sum_{\mathbf{k}, k > k_F} \longrightarrow \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0 + D} N(0) d\epsilon$$

onde  $D$  é a energia de Debye ( $\epsilon_0 < E_F < \epsilon_0 + D$ ). Então, a Eq. (2.17) pode ser reescrita na forma

$$1 = -V \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0 + D} N(0) d\epsilon \frac{1}{(2\epsilon - E)} = -VN(0) \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0 + D} d\epsilon \frac{1}{(2\epsilon - E)} \quad (2.18)$$

ou seja

$$-\frac{2}{VN(0)} = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_0+D} d\epsilon \frac{1}{(\epsilon - \frac{E}{2})} \quad (2.19)$$

A integral no lado direito da Eq. (2.19) tem como solução

$$\ln \left[ \frac{\epsilon_0 + D - E/2}{\epsilon_0 - E/2} \right] = \ln \left[ 1 + \frac{D}{W} \right]$$

onde  $W$  (ver definição na p. 20) é a energia do estado ligado do par de elétrons (Crisan, 1989, p. 47). Portanto, obtém-se o resultado

$$-\frac{2}{VN(0)} = \ln \left[ 1 + \frac{D}{W} \right] \quad (2.20)$$

que somente tem solução se  $V < 0$ . Ou seja, uma instabilidade no líquido de Fermi é compatível com uma interação atrativa entre um par de elétrons. O problema é que a interação conhecida (coulombiana) entre os elétrons (isolados) é repulsiva. No entanto, uma pista muito importante na solução deste quebra-cabeças foi a descoberta do efeito isotópico:

$$T_c \propto M^{-\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

Este fenômeno diz que as vibrações dos íons da rede cristalina desempenham um papel fundamental na construção do estado supercondutor. Portanto, Cooper propôs que a interação efetiva atrativa entre o par de elétrons seja mediada pela troca de fônons através da rede cristalina.

## 2.2 Transformação canônica da interação elétron-fônon

Nesta seção apresentaremos uma demonstração encontrada na literatura (Crisan, 1989, cap. II, Appendix (b)) de que a proposta de Cooper é perfeitamente plausível. Utilizando o

método da transformação canônica no formalismo de segunda quantização, pode-se demonstrar que um Hamiltoniano que descreve a interação elétron-fônon pode ser reduzido a um que descreva a interação efetiva elétron-elétron. O tratamento para este modelo começa com o Hamiltoniano abaixo (Crisan, 1989, p. 109).

$$H = H_0 + H_{int} \quad (2.22)$$

Nesta expressão  $H_0$  representa a parte de elétrons e fônons livres e  $H_{int}$  a parte de interação elétron-fônon, na forma

$$H_{int} = g \sum_{\alpha} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

onde

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} [b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + b_{\mathbf{q}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}] \quad (2.24)$$

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

$\phi(\mathbf{r})$  é o operador de campo fonônico (bóson), enquanto que  $\psi(\mathbf{r})$  é o operador de campo fermiônico (elétron). Assim, pode-se realizar uma transformação canônica na Eq. (2.22) para obter um Hamiltoniano contendo somente a interação efetiva elétron-elétron

$$H' = e^{-iS} H e^{iS} \quad (2.26)$$

onde o operador unitário  $S$  pode ser expandido em série de potências do parâmetro de acoplamento  $g$ :

$$S = S_1 + S_2 + \dots$$

onde  $S_n \propto g^n$ . Então, tem-se

$$e^{iS} = \exp\left(i \sum_{n=0}^{\infty} S_n\right)$$

$$= \prod_{n=0}^{\infty} e^{iS_n} \quad (2.27)$$

Expandindo a Eq. (2.27) em série obtém-se

$$e^{iS_n} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(iS_n)^m}{m!} = 1 + iS_n - \frac{1}{2}S_n^2 + \frac{1}{6}iS_n^3 - \dots \quad (2.28)$$

Substituindo a Eq. (2.28) na Eq. (2.27) obtém-se

$$\begin{aligned} e^{iS} &= \prod_{n=0}^{\infty} \left[ 1 + iS_n - \frac{1}{2}S_n^2 + \frac{1}{6}iS_n^3 - \dots \right] \\ &= \left( 1 + iS_1 - \frac{1}{2}S_1^2 + \frac{1}{6}iS_1^3 - \dots \right) \left( 1 + iS_2 - \frac{1}{2}S_2^2 + \frac{1}{6}iS_2^3 - \dots \right) \dots \end{aligned} \quad (2.29)$$

Então, considerando apenas os termos até segunda ordem em  $g$ , resulta

$$\begin{aligned} e^{iS} &= \left( 1 + iS_1 - \frac{1}{2}S_1^2 \right) \left( 1 + iS_2 - \frac{1}{2}S_2^2 \right) \\ &= 1 + iS_1 + iS_2 - S_1S_2 - \frac{1}{2}S_1^2 - \frac{1}{2}S_2^2 - \frac{1}{2}iS_1S_2^2 - \frac{1}{2}iS_1^2S_2 + \frac{1}{4}S_1^2S_2^2 \\ &\simeq 1 + iS_1 + iS_2 - \frac{1}{2}S_1^2 + \mathcal{O}(3) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Assim, substituindo na Eq. (2.26) o resultado obtido na Eq. (2.30), obtém-se

$$H' = \left[ 1 - iS_1 - iS_2 - \frac{1}{2}S_1^2 \right] H \left[ 1 + iS_1 + iS_2 - \frac{1}{2}S_1^2 \right]$$

que pode ter seus termos reagrupados na forma

$$\begin{aligned} H' &\simeq H - i[S_1, H] - i[S_2, H] + \dots \\ &= H_0 + H_{int} - i[S_1, H_0] - i[S_1, H_{int}] - i[S_2, H_0] + \dots \end{aligned} \quad (2.31)$$

Então, considerando que as contribuições dos termos não-diagonais do Hamiltoniano transformado têm de ser evitadas, é imposta a condição (Crisan, 1989, p. 110)

$$H_{int} - i[S_1, H_0] = 0 \quad (2.32)$$

Resolvendo a Eq. (2.32), na representação do espaço de autoestados ( $|n\rangle$ ) ortonormais de  $H_0$ :

$$\begin{aligned}\langle n|H_{int}|m\rangle - i\langle n|[S_1, H_0]|m\rangle &= 0 \\ \langle n|H_{int}|m\rangle - i\langle n|(S_1H_0 - H_0S_1)|m\rangle &= 0 \\ \langle n|H_{int}|m\rangle - i\langle n|S_1H_0|m\rangle + i\langle n|H_0S_1|m\rangle &= 0 \\ \langle n|H_{int}|m\rangle + iE_n^0\langle n|S_1|m\rangle - iE_m^0\langle n|S_1|m\rangle &= 0 \\ \langle n|S_1|m\rangle i(E_n^0 - E_m^0) &= -\langle n|H_{int}|m\rangle\end{aligned}$$

Então,

$$\langle n|S_1|m\rangle = i\frac{\langle n|H_{int}|m\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (2.33)$$

Mas, utilizando a propriedade do valor principal de  $x^{-1}$  (Crisan, 1989, p. 110),

$$\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{x+i\eta} - \frac{1}{x-i\eta}\right) = \frac{i}{2}\left[\int_{-\infty}^0 dt e^{i(x-i\eta)t} + \int_0^{\infty} dt e^{i(x+i\eta)t}\right]$$

obtem-se, para a Eq. (2.33),

$$\begin{aligned}\langle n|S_1|m\rangle &= \frac{1}{2}\langle n|H_{int}|m\rangle \\ &\times \left\{ \int_0^{\infty} dt \exp[i(E_n^0 - E_m^0 + i\eta)t] - \int_{-\infty}^0 dt \exp[i(E_n^0 - E_m^0 - i\eta)t] \right\} \\ &= \frac{1}{2}\left\{ \int_0^{\infty} dt e^{-\eta t} \langle n|e^{iH_0 t} H_{int} e^{-iH_0 t}|m\rangle \right. \\ &\quad \left. - \int_{-\infty}^0 dt e^{\eta t} \langle n|e^{iH_0 t} H_{int} e^{-iH_0 t}|m\rangle \right\} \quad (2.34)\end{aligned}$$

Na segunda integral na Eq. (2.34), ao realizar-se a substituição  $t' = -t$ , tem-se

$$\int_{-\infty}^0 dt e^{\eta t} \langle n|e^{iH_0 t} H_{int} e^{-iH_0 t}|m\rangle = \int_0^{\infty} dt' e^{-\eta t'} \langle n|e^{-iH_0 t'} H_{int} e^{iH_0 t'}|m\rangle$$

Portanto, voltando a chamar a variável muda  $t'$  de  $t$ , pode-se reescrever a Eq. (2.34) na forma

$$\begin{aligned}
\langle n|S_1|m\rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \int_0^\infty dt e^{-\eta t} \langle n|e^{iH_0 t} H_{int} e^{-iH_0 t}|m\rangle - \int_0^\infty dt e^{-\eta t} \langle n|e^{-iH_0 t} H_{int} e^{iH_0 t}|m\rangle \right\} \\
&= \frac{1}{2} \int_0^\infty dt e^{-\eta t} \langle n|[e^{iH_0 t} H_{int} e^{-iH_0 t} - e^{-iH_0 t} H_{int} e^{iH_0 t}]|m\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int_0^\infty dt e^{-\eta t} \langle n|[H_{int}(t) - H_{int}(-t)]|m\rangle
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Como, esta expressão deve valer para qualquer par de  $(|n\rangle, |m\rangle)$  então pode-se dizer que

$$S_1 = \frac{1}{2} \int_0^\infty dt e^{-\eta t} [H_{int}(t) - H_{int}(-t)] \tag{2.36}$$

Assim, sabendo que (Crisan, 1989, p. 111)

$$\begin{aligned}
c_{\mathbf{k}}(t) &= e^{iH_0 t} c_{\mathbf{k}} e^{-iH_0 t} = e^{-i\epsilon_{\mathbf{k}} t} c_{\mathbf{k}} \\
b_{\mathbf{q}}(t) &= e^{iH_0 t} b_{\mathbf{q}} e^{-iH_0 t} = e^{-i\omega_{\mathbf{q}} t} b_{\mathbf{q}}
\end{aligned}$$

pode-se resolver a Eq. (2.35), o que produz

$$S_1 = i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \alpha} \frac{g(\mathbf{q})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}} [c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha} b_{\mathbf{q}} + h.c.] \tag{2.37}$$

onde  $g(\mathbf{q}) = g[\omega(\mathbf{q})]^{1/2}$ . Agora, considerando termos de segunda ordem na Eq. (2.31) e com a condição dada na Eq. (2.32), pode-se obter (Crisan, 1989, p. 111)

$$i[S_1, H_{int}] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]] = \frac{i}{2}[S_1, H_0] \tag{2.38}$$

Portanto, considerando somente os termos diagonais dos operadores fonônicos com os resultados das Eqs. (2.37) e (2.38) o Hamiltoniano<sup>2</sup> efetivo fica (Crisan, 1989, p. 111)

$$H' = H_0 - \frac{g^2}{2\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega_{\mathbf{q}}^2 - (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \tag{2.39}$$

<sup>2</sup> Já utilizando a informação que os elétrons do par de Cooper têm spins opostos.



onde fica clara a separação entre a parte de partículas livres ( $H_0$ ) e a de interação efetiva elétron-elétron ( $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ ) mediada por um fônon ( $\mathbf{q}$ ) (o segundo termo do lado direito da expressão). Portanto, fica evidente que quando a expressão  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \omega_{\mathbf{q}}$  é satisfeita, a interação efetiva elétron-elétron, definida aqui por

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \equiv -\frac{g^2 \omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega_{\mathbf{q}}^2 - (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2},$$

é atrativa. Desta maneira está provado pelo método da transformação canônica que a proposta de Cooper é válida.

### 2.3 Equações de Gor'kov: método do campo auto-consistente

Nesta parte, apresentaremos o método de Gor'kov segundo a literatura (Crisan, 1989, cap. II, seq. 9) para demonstrar o aparecimento do gap supercondutor quando os elétrons formam pares. Além disso, mostraremos como se obtém algumas propriedades como a temperatura crítica e a dependência do gap com a temperatura.

No método do campo auto-consistente, parte-se do Hamiltoniano dado na Eq. (2.22), na página 24, e define-se (Crisan, 1989, p. 48)

$$H_0 = \sum_{\alpha} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \epsilon \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

$$H_{int} = V \int d^3\mathbf{r} \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

onde  $H_0$  é o termo de energia cinética de partícula livre,  $\epsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu$  é o operador energia cinética e  $H_{int}$  é o termo de interação efetiva elétron-elétron. Então, reescreve-se a parte do Hamiltoniano correspondente à interação elétron-elétron na forma

$$H_{int} \cong \int d^3\mathbf{r} [\Delta(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) + h.c.]$$

onde  $\Delta(\mathbf{r}) \equiv V\langle\psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\rangle$  é o campo auto-consistente a ser determinado. Para este  $H_{int}$  teremos um  $H_{\text{eff}}$  dado por

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\alpha} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \epsilon \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} [\Delta(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) + h.c.] \quad (2.42)$$

Desenvolveremos, aqui, o método de Gor'kov da função de Green anômala, conforme a literatura (Crisan, 1989, cap. II, seq. 9), para entender o comportamento dos supercondutores em  $T \neq 0$ . Para isso, coloca-se à mão a dependência temporal nos campos eletrônicos  $\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \tau)$  e  $\psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}, \tau)$ , onde  $\tau \equiv it$ . Introduce-se o propagador normal de Green (Crisan, 1989, p. 48)

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) =: -\langle T_{\tau} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \rangle \quad (2.43)$$

que descreve o deslocamento do elétron da posição  $\mathbf{r}_1$  no instante  $\tau_1$  para a posição  $\mathbf{r}_2$  no instante  $\tau_2$ , onde  $\tau_1 < \tau_2$ . Na Eq. (2.43),  $T_{\tau}$  é o operador de ordenamento temporal. Através das relações de anticomutação dos operadores de criação e aniquilação de elétrons, pode-se demonstrar que (Crisan, 1989, p. 49)

$$[\psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \tau_1), H_{\text{eff}}] = \epsilon \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \tau_1) + \Delta(\mathbf{r}_1) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \quad (2.44)$$

Com isso, pode-se escrever a equação de movimento para  $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2)$  na forma

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \tau_1} - \epsilon \right] G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) - \Delta(\mathbf{r}_1) \langle T_{\tau} \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\tau_1 - \tau_2) \quad (2.45)$$

Por outro lado, define-se o propagador anômalo de Green como

$$F^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) =: \langle T_{\tau} \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \tau_1) \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \tau_2) \rangle \quad (2.46)$$

o que nos permite reescrever a Eq. (2.45) como

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \tau_1} - \epsilon \right] G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) - \Delta(\mathbf{r}_1) F^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\tau_1 - \tau_2) \quad (2.47)$$

Analogamente, também pode-se escrever a equação do movimento para  $F^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2)$

como (Crisan, 1989, p. 49)

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \tau_1} - \epsilon \right] F^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) - \Delta(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_1, \tau_2) = 0 \quad (2.48)$$

onde  $\Delta(\mathbf{r}_1) = |V|F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \tau_1, \tau_1)$ . No estado supercondutor em equilíbrio, estas funções de Green dependem somente da diferença  $\tau_2 - \tau_1$ . Assim, pode-se escrever as transformadas de Fourier destas funções

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) &= T \sum_{\omega} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) e^{-\omega \tau} \\ F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) &= T \sum_{\omega} F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) e^{-\omega \tau} \end{aligned}$$

e as equações de movimento de  $G$  e  $F$  são reduzidas a equações algébricas, agrupadas numa única equação matricial, na forma

$$\left\{ i\omega - \hat{\tau}_3 \epsilon - \frac{1}{2} [\Delta(\mathbf{r}_1) \hat{\tau}_+ + \Delta^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\tau}_-] \right\} \widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.49)$$

onde  $\hat{\tau}_3, \hat{\tau}_\pm = \hat{\tau}_1 \pm i\hat{\tau}_2$  são as matrizes de Pauli no espaço de pseudo-spin, e  $\widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega)$  é dada por

$$\widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \begin{bmatrix} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) & -F^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \\ -F^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) & G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) \end{bmatrix}. \quad (2.50)$$

Considerando-se o caso particular de um supercondutor homogêneo no espaço,  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$  e conseqüentemente  $\psi_\alpha^\dagger(\mathbf{r}')$ , são escritas conforme a Eq. (2.25) na página 24. Assim, reescrevendo a Eq. (2.42) no espaço de Fourier obtém-se (Crisan, 1989, p. 50)

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \epsilon_\alpha(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha} + \sum_{\mathbf{k}} [\Delta(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + h.c.] \quad (2.51)$$

e as Eqs. (2.49) ficam

$$[i\omega - \epsilon(\mathbf{k})] G(\mathbf{k}; \omega) + \Delta(\mathbf{k}) F^\dagger(\mathbf{k}; \omega) = 1 \quad (2.52)$$

$$[i\omega + \epsilon(\mathbf{k})] F^\dagger(\mathbf{k}; \omega) + \Delta^\dagger(\mathbf{k}) G(\mathbf{k}; \omega) = 0 \quad (2.53)$$

O sistema de Eqs. (2.52) e (2.53) tem como solução (Crisan, 1989, p. 50)

$$G(\mathbf{k}; \omega) = \frac{i\omega + \epsilon(\mathbf{k})}{(i\omega)^2 - \epsilon^2(\mathbf{k}) - \Delta^2} \quad (2.54)$$

$$F^\dagger(\mathbf{k}; \omega) = -\frac{\Delta^\dagger(\mathbf{k})}{(i\omega)^2 - \epsilon^2(\mathbf{k}) - \Delta^2} \quad (2.55)$$

que podem ser reescritas como

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1 + \epsilon(\mathbf{k})/E(\mathbf{k})}{i\omega - E(\mathbf{k})} + \frac{1 - \epsilon(\mathbf{k})/E(\mathbf{k})}{i\omega + E(\mathbf{k})} \quad (2.56)$$

$$F^\dagger(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\Delta^\dagger}{2E(\mathbf{k})} \left[ \frac{1}{i\omega + E(\mathbf{k})} - \frac{1}{i\omega - E(\mathbf{k})} \right] \quad (2.57)$$

onde  $E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2}$ . Assim, pelas Eqs. (2.56) e (2.57) podemos ver que os polos das funções de Green  $G$  e  $F^\dagger$  estão em

$$\omega(\mathbf{k}) = \pm E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2} \quad (2.58)$$

Mas, de acordo com a Eq. (2.2) na página 18, temos que

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \omega(\mathbf{k}) = \Delta$$

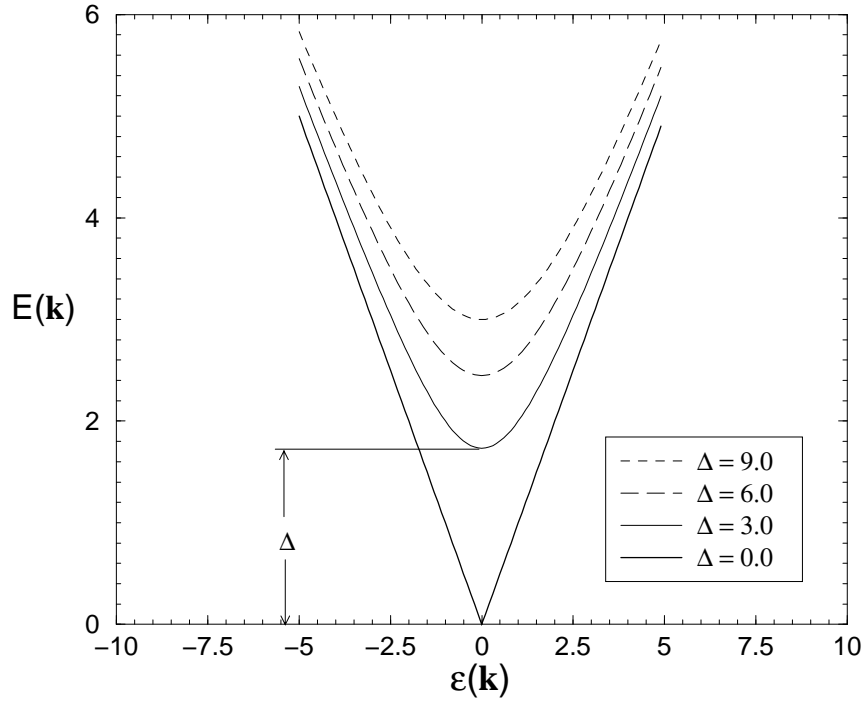
o que mostra claramente a existência de um gap de energia ( $\Delta$ ) quando os elétrons formam pares.

A relação de dispersão (2.58) pode ser visualizada na Figura 2.1. De fato,  $\Delta$  é o parâmetro de ordem superconductor e depende da temperatura. Para o caso de superconductor homogêneo,  $\Delta^\dagger(\mathbf{r}) = \Delta^\dagger$ . Então, tem-se de (2.55)

$$\Delta^\dagger = VT\pi \sum_{\omega} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\Delta^\dagger}{(i\omega)^2 - \epsilon^2(\mathbf{k}) - \Delta^2}$$

que pode ser reescrita na forma

$$V \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2}} \tanh \frac{1}{2T} \sqrt{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2} = 1 \quad (2.59)$$



**Fig. 2.1:** Relação de dispersão (Eq. (2.58)) obtida com o método do campo auto-consistente. Note que, perto de  $\epsilon = 0$ , a relação de dispersão para  $\Delta \neq 0$  (estado supercondutor) se desvia daquela com  $\Delta = 0$  (estado normal) dada por  $E(\mathbf{k}) = \pm\epsilon(\mathbf{k})$ .

que, quando  $T \rightarrow 0$ , resulta em (Crisan, 1989, p. 50)

$$\Delta(0) = 2\omega_D \exp\left[-\frac{1}{VN(0)}\right] \quad (2.60)$$

Agora considerando o caso de  $\Delta \rightarrow 0$ , que é o caso da transição de fase supercondutora  $T \rightarrow T_c$ , a Eq. (2.59) fica (Crisan, 1989, p. 51)

$$\int_0^{\omega_D/2T_c} dx \frac{\tanh x}{x} = \frac{1}{VN(0)}$$

ou seja,

$$\ln \frac{\omega_D}{2T_c} \tanh \frac{\omega_D}{2T_c} - \int_0^{\omega_D} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} = \frac{1}{VN(0)}$$

Mas, das tabelas de integrais (Crisan, 1989, p. 51)

$$\int_0^\infty dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} = \ln \frac{4\gamma}{\pi}$$

onde  $\gamma = \exp C$  e  $C = 0.057$ . Portanto, obtém-se uma expressão para  $T_c$  na forma

$$T_c = \frac{2\omega_D\gamma}{\pi} \exp \left[ -\frac{1}{VN(0)} \right]. \quad (2.61)$$

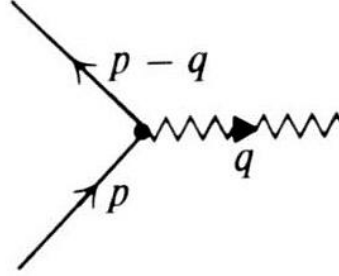
Esta expressão para  $T_c$ , bastante conhecida da teoria BCS, estabelece uma relação entre a temperatura crítica supercondutora e os parâmetros físicos do sistema, tais como a frequência de Debye  $\omega_D$ , a densidade de estados no nível de Fermi  $N(0)$  e a intensidade da interação efetiva elétron-elétron mediada por fônon  $V$ .

## 2.4 Teorema de Migdal

Tendo desenvolvido a expressão BCS para  $T_c$  queremos comentar sobre a necessidade de fazer correções a esta expressão, visto que ela não se aplica aos sistemas que possuem temperaturas críticas acima de  $\sim 15$  K (Scalapino, 1969). Esta situação aplica-se aos fulerenos deste trabalho, pois para  $K_3C_{60}$  temos  $T_c = 19$  K e para  $Rb_3C_{60}$  temos  $T_c = 30$  K.

De um ponto de vista perturbativo em termos da amplitude da interação elétron-fônon ( $g$ ), deveríamos incluir todos os termos da série perturbativa infinita. Como este procedimento é impossível de realizar em geral, devemos fazer apenas cálculos perturbativos de mais baixa ordem em  $g$ . Para o caso que estamos discutindo nesta dissertação existe um teorema que nos garante que podemos ficar com os termos de mais baixa ordem. Ele é denominado o teorema de Migdal. Seu enunciado segue abaixo:

Na expansão perturbativa, a dinâmica dos propagadores é descrita pelas equações de Dyson (Fetter e Walecka, 1971) que contêm partes de autoenergia e partes de vértices. Estas partes têm sua descrição gráfica na forma de diagramas de Feynman (Fetter e Walecka,



**Fig. 2.2:** Representação diagramática do processo de espalhamento de um elétron  $p$  por um fônon  $q$ . Antes da colisão, o momentum total do sistema é  $p$ , visto que o fônon  $q$  só surge no momento da colisão. Após a excitação do fônon  $q$ , o momentum total é  $(p - q) + q = p$ . Portanto é um processo de colisão e, como tal, conserva o momentum total do sistema. Adaptado de Fetter e Walecka, 1971.

1971). As partes de autoenergia renormalizam o propagador eletrônico (que descreveremos por linhas sólidas), sendo que o propagador fonônico (descrito por linhas onduladas) não tem renormalização, por considerarmos fônons “reais”. Por outro lado, as partes de vértice nos diagramas de Feynman são os pontos de encontro dos propagadores eletrônicos e fonônico (que representam os processos de espalhamento elétron-fônon, onde deve ser satisfeito o princípio de conservação de energia-momentum, conforme pode ser visto na Figura 2.2). O teorema de Migdal em questão diz que, as partes de vértices exatas no sistema elétron-fônon satisfazem

$$\Gamma = g \left\{ 1 + \mathcal{O} \left[ \left( \frac{m}{M} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (2.62)$$

para toda ordem da série perturbativa, onde  $m/M$  é a razão entre as massas eletrônica e iônica do material. A demonstração deste teorema pode ser vista em qualquer livro texto de Teoria Quântica de Muitos Corpos. É fácil ver da Eq. (2.62) que quando  $m/M \rightarrow 0$

a parte de vértice total  $\Gamma$  pode ser substituída pelo vértice simples  $g$ . Para grande parte dos materiais supercondutores, esta condição do teorema é satisfeita (em geral a massa iônica é muito maior que a massa eletrônica), de maneira que podem ser desprezados os termos de ordem  $(m/M)^{\frac{1}{2}}$  e superior. No entanto, pode-se demonstrar que esta razão  $m/M$  é proporcional ao quociente entre as energias características fonônica e eletrônica  $\omega_D/E_F$ . Isso porque a frequência de Debye é proporcional a  $M^{-1}$ , enquanto que a energia de Fermi é proporcional a  $m^{-1}$ . Neste caso, como veremos na próxima seção com mais detalhe, os fuleritos alcalinos têm frequências fonônicas comparáveis a energia de Fermi. Portanto, a razão  $(m/M)^{1/2}$  não pode mais ser desprezada, e correções de vértices têm que ser levadas em consideração na descrição destes materiais, o que será feito no próximo capítulo. Detalhes mais elaborados desta análise sobre o teorema de Migdal podem ser vistos no livro de Schrieffer (SCHRIEFFER, J. R. *The Theory of Superconductivity*, New York: Benjamin, 1964).

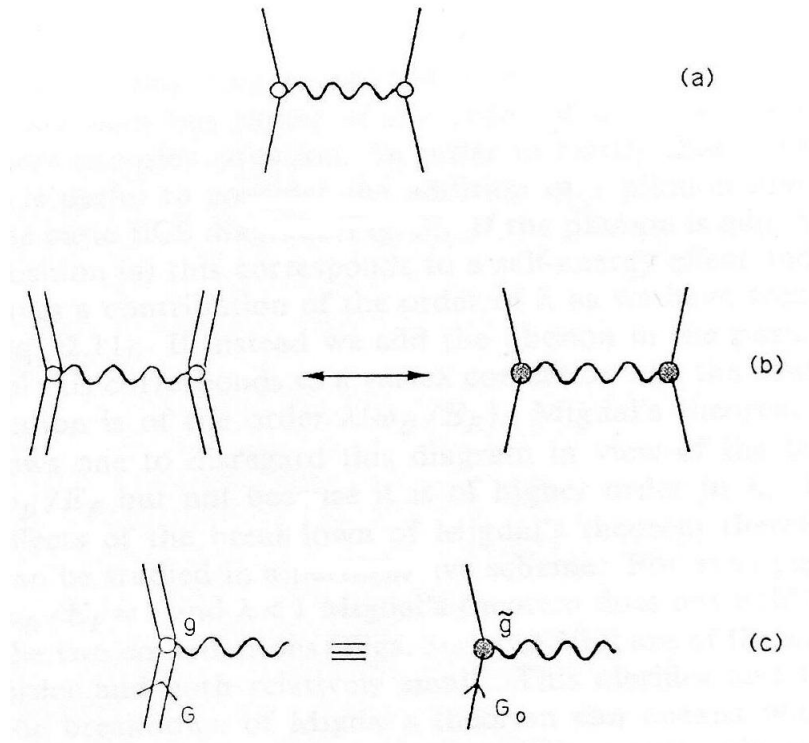


### 3. Correções de vértices para os fuleridos alcalinos supercondutores

Sabemos que, dentro da família dos fuleridos supercondutores, as energias das vibrações da rede cristalina *fcc* se estendem até valores próximos da energia de Fermi. Como pode ser visto na Figura 1.16 os modos de vibração intramoleculares têm energias  $\omega_0 \sim 50 - 200$  meV. Estas elevadas energias ocorrem pois estes são os modos de vibração dos átomos de carbono nas moléculas de  $C_{60}$ , e dada a intensidade das ligações químicas, de caráter orbital  $sp^2$  e  $sp^3$ . Por outro lado, na Figura 1.10 vemos que a largura da banda relativa ao orbital  $t_{1u}$  é cerca de 500 meV. Assim, para a banda semi-cheia (que é o caso dos fuleritos  $A_3C_{60}$ )  $E_F \sim 250$  meV. Portanto,  $\omega_0/E_F \sim 0.2 - 0.8$ , o que não pode ser considerado como muito próximo de zero. Portanto, o teorema de Migdal é fortemente violado para estes materiais. Logo, o desacoplo da dinâmica entre elétrons e fônons deve ser levado em conta. Sendo assim, neste capítulo e no próximo, apresentaremos os cálculos envolvendo as correções de vértices realizados por Pietronero e colaboradores (Pietronero *et al.*, 1995) a fim de obter uma expressão para a  $T_c$  que leve em conta os efeitos não-adiabáticos. A partir de uma expressão para a auto-energia que acrescente os termos de interação retardada entre um elétron do par, num dado instante, e ele mesmo um tempo depois via um fônon, deve-se reobter uma expressão para a  $T_c$ .

### 3.1 Temperatura crítica e autoenergia

Primeiramente, veremos como a temperatura crítica  $T_c$  da teoria BCS se comporta com a inclusão das auto-energias (Pietronero *et al.*, 1995). Parte-se da expressão para a temperatura crítica BCS que sai do diagrama BCS padrão (Figura 3.1.a)



**Fig. 3.1:** (a) Diagrama BCS padrão; (b) O efeito da auto-energia eletrônica na função de Green vestida (linhas duplas) é absorvido, definindo um vértice efetivo; (c) O vértice efetivo equivale ao não-corrigido dividido pela função renormalização  $Z$  do propagador de elétron incidente  $G_0$ . Adaptado de Pietronero *et al.*, 1995.

$$T_c \simeq \langle \omega \rangle e^{-1/(\lambda - \mu^*)} \quad (3.1)$$

onde  $\langle \omega \rangle$  é uma frequência fonônica característica do sistema,  $\lambda \equiv VN(0)$  é a constante de acoplamento elétron-elétron e  $\mu^*$  é o pseudopotencial de Coulomb (ver Gunnarsson, 1997). Esta expressão para a  $T_c$  é equivalente àquela da Eq. (2.61), considerando a repulsão

coulombiana  $\mu^* \neq 0$ , que tem o efeito de diminuir  $T_c$ . O propagador eletrônico de Green para a parte real da auto-energia é dado pela expressão (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II)

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (3.2)$$

Expandindo  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  em torno de  $\omega=0$ , tem-se

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \simeq \Sigma(\mathbf{k}, 0) + \omega \cdot \left. \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \right|_{\omega=0} \quad (3.3)$$

onde define-se

$$\begin{aligned} \lambda &\equiv -\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \\ Z &\equiv 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \lambda \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde  $Z$  é o fator de renormalização da função de onda (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II). Assim, o propagador da Eq. (3.2) pode ser reescrito na forma

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{Z} \left( \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}/Z} \right) \quad (3.5)$$

Portanto um dos efeitos da auto-energia é o de renormalizar a dispersão de banda, próximo ao nível de Fermi, aumentando a densidade de estados eletrônicos devido a uma redução na velocidade de Fermi, ou seja (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II)

$$\tilde{N}(0) = N(0)(1 + \lambda)$$

$$m^* = m(1 + \lambda)$$

Por outro lado, a o efeito de auto-energia também reduz o espectro na proporção de  $1/Z$ , ficando um vértice efetivo (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II) que absorve este efeito (ver Figura 3.1.c)

$$g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} G(\mathbf{k}, \omega) = \left( g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{Z} \right) G_0(k, \omega) \equiv \tilde{g} G_0(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.6)$$

onde  $\tilde{g} = g/Z$ . Portanto, considerando-se que  $\lambda \equiv VN(0)$ , e que  $V = g^2$  (ver Eq. (2.39)), temos  $\lambda = g^2N(0)$ . Assim substituindo o vértice efetivo  $\tilde{g}$  e a densidade de elétrons no nível de Fermi efetiva  $\tilde{N}(0)$  na expressão para  $\lambda$ , obtém-se uma expressão para uma constante de acoplamento eletrônico efetiva  $\tilde{\lambda}$  na forma

$$\begin{aligned}\tilde{\lambda} &= \tilde{g}^2 \tilde{N}(0) \\ &= \left[\frac{g}{Z}\right]^2 (N(0)Z) \\ &= \frac{1}{Z}\lambda = \frac{\lambda}{1+\lambda}\end{aligned}\tag{3.7}$$

Substituindo 3.7 na Eq. (3.1), obtém-se (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II)

$$T_c \simeq \langle\omega\rangle e^{-(1+\lambda)/[\lambda-\mu^*(1+\lambda)]}\tag{3.8}$$

ou seja, os efeitos da inclusão de auto-energias reduzem  $T_c$  em relação à temperatura crítica BCS padrão.

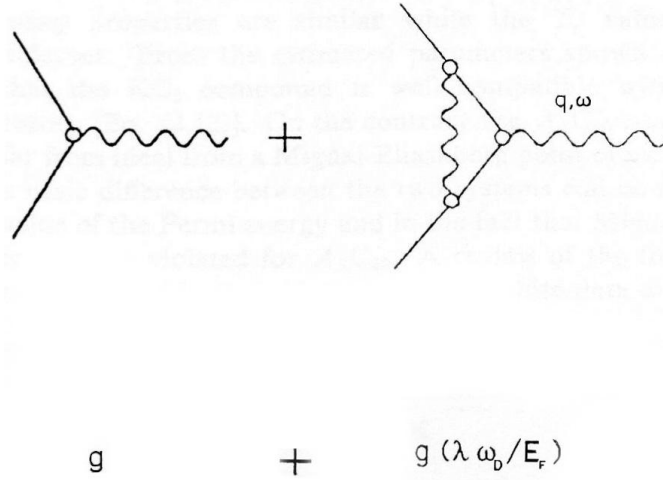
## 3.2 Temperatura crítica e correções de vértice

A segunda questão que queremos abordar é como as correções de vértice afetam a  $T_c$  BCS. Como visto na Seção 2.4, a primeira correção para a interação elétron-fônon despida  $g$  é da ordem de  $g[\lambda(\omega_D/E_F)]$ , onde  $\omega_D$  e  $E_F$  são frequências características de fônons e de elétrons do sistema, respectivamente. Assim, desenvolveremos aqui o tratamento do teorema de Migdal visto em um esquema perturbativo para  $\lambda$  conforme procedimento realizado por Pietronero e colaboradores (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II). Neste esquema, escreve-se a amplitude da interação elétron-fônon<sup>1</sup>, ou seja, o vértice despido na forma (ver Figura 3.2)

$$g' = g \left[ 1 + \lambda \frac{\omega_D}{E_F} + \dots \right]$$

---

<sup>1</sup> Aqui  $g'$  equivale ao  $\Gamma$  da Eq. (2.62).



**Fig. 3.2:** Vértice simples e correção de primeira ordem para o espalhamento elétron-fônon. No primeiro caso a interação elétron-fônon é instantânea. No segundo, há uma interação retardada por um fônon emitido e reabsorvido pelo mesmo elétron, processo que ocorre durante um intervalo de tempo. Adaptado de Pietronero *et al.*, 1995

Que, mais rigorosamente, pode ser reescrito na forma (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II)

$$g' = g \left[ 1 + \lambda \frac{\omega_D}{E_F} p(q, \omega) + \dots \right] \quad (3.9)$$

Utilizando uma função  $p$  que contém toda a dependência do momentum transferido  $q$  e da frequência do fônon excitado  $\omega$ . É interessante aqui conhecer a dependência explícita da função correção de vértice  $p(q, \omega)$  em termos da transferência de momentum e energia do fônon. Supondo-se que esta contribuição seja, em média irrelevante ( $(\omega_D/E_F) < 1$ ), faz-se  $\langle p(q, \omega) \rangle \simeq 1$  (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II), o que nos mantém dentro do esquema perturbativo. Assim, considerando as contribuições de auto-energias (descritas anteriormente) aliadas às correções de vértices, tem-se que

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda [1 + \lambda(\omega_D/E_F) \langle p(q, \omega) \rangle]^2}{(1 + \lambda)} \simeq \lambda(1 + \lambda) \quad (3.10)$$

Substituindo este  $\tilde{\lambda}$  na expressão 3.1, obtém-se

$$T_c \simeq \langle \omega \rangle e^{-1/[\lambda(1+\lambda)-\mu^*]} \quad (3.11)$$

Portanto, as correções de vértice, em conjunto com as correções de auto-energia fazem com que a temperatura crítica aumente em relação à  $T_c$  BCS padrão (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II).

Para exemplificar, considere que para os supercondutores baseados nos óxidos de cobre, através das equações usuais de Eliashberg pode-se aferir um  $\lambda \simeq 3$  (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II), ou seja, um valor não físico. Substituindo este valor de  $\lambda$  na Eq. (3.7), obtém-se

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{1 + \lambda} \simeq 0.75$$

Por outro lado, considerando-se correções de vértices, e  $\tilde{\lambda} \simeq 0.75$  na Eq. (3.10), então

$$\tilde{\lambda} = \lambda(1 + \lambda) \simeq 0.75 \rightarrow \lambda \simeq 0.5$$

que leva a um valor mais realista para  $\lambda \simeq 0.5$  (Pietronero *et al.*, 1995, sec. II).

### 3.3 Expansão diagramática a temperatura finita

Um tratamento mais rigoroso será para os efeitos de correções de vértices será apresentado a seguir, utilizando o formalismo de teoria de muitos corpos. O Hamiltoniano modelo utilizado para estudar estes efeitos (Pietronero *et al.*, 1995, sec. III)

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_0 b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} [b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}] \quad (3.12)$$

com um termo de energia cinética (banda  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ) de elétrons livres, um termo de energia cinética (fônon de Einstein  $\omega_0$ ) de fônons livres e um termo de interação elétron-fônon. Nos cálculos que seguem, assume-se uma densidade de estados eletrônicos  $N_0$  constante entre  $-E/2$  e

$E/2$ , com a energia de Fermi em zero. Portanto, a banda semi-cheia corresponde a uma energia de Fermi correspondente a  $E_F = E/2$ . Assim, para as integrações sobre a zona de Brillouin é utilizada a seguinte simplificação:

$$x = \epsilon_k - \mu \quad (3.13)$$

onde  $-\frac{E}{2} < x < \frac{E}{2}$ . Neste esquema,

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow N_0 \int_{-E/2}^{E/2} dx$$

Considerando uma dispersão parabólica (Pietronero *et al.*, 1995, sec. III)

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{k}|^2}{2m} - \mu \quad (3.14)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \frac{|\mathbf{k}|^2}{2m} + \frac{|\mathbf{q}|^2}{2m} - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{m} \eta - \mu \quad (3.15)$$

onde  $\eta = \cos \theta$ , e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento entre o elétron e o fônon. Aqui, é desprezado o termo  $q^2/2m$ . Portanto, estes resultados serão válidos somente para pequenos valores de  $q$ . Isso é consistente com tomar-se uma dispersão de banda localmente linear na vizinhança de  $k_F$ , na forma

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = v_f |\mathbf{k}| - \mu - q \cos \theta = x \quad (3.16)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = v_f |\mathbf{k} - \mathbf{q}| - \mu = x - q \cos \theta \quad (3.17)$$

onde  $q \equiv v_f |\mathbf{q}|$ . A largura de banda  $E$  e o potencial químico  $\mu$  são agora dados por

$$E = 2v_F k_F \quad (3.18)$$

$$\mu = v_F k_F = \frac{E}{2} \quad (3.19)$$

Utilizando as funções de Green na representação discreta de Matsubara a temperatura finita com a notação usual tem-se, para elétrons (Pietronero *et al.*, 1995, sec. III)

$$G_0(i\omega_n, \epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(i\omega_n, \mathbf{k})} \quad (3.20)$$

onde  $\omega_n = 2\pi T \left[ n + \frac{1}{2} \right]$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), são as freqüências de Matsubara para férmions (elétrons), e  $\mu = 0$ . Para os fônons, assumindo um modelo de Einstein, tem-se

$$D_0(i\omega_m, \omega_0) = -\frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \quad (3.21)$$

onde  $\omega_m = 2\pi T m$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ) são as freqüências de Matsubara para bósons.

A auto-energia padrão em primeira ordem é dada por (Pietronero *et al.*, 1995, sec. III)

$$\begin{aligned} \Sigma(i\omega_n) &= -g^2 T \sum_{\mathbf{k}_s} \sum_s G_0(i\omega_s, \mathbf{k}_s) D_0(i\omega_n - i\omega_s, \omega_0) \\ &= -g^2 T N_0 \sum_s \left[ \frac{-\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_s)^2 + \omega_0^2} \right] \int_{-E/2}^{E/2} dx \left[ \frac{1}{i\omega_s - x} \right] \end{aligned} \quad (3.22)$$

Mas, como

$$\int_{-E/2}^{E/2} dx \left[ \frac{1}{i\omega_s - x} \right] = -\int_{-E/2}^{E/2} dx \left[ \frac{i\omega_s + x}{\omega_s^2 + x^2} \right] = -2i \arctan \left[ \frac{E}{2\omega_s} \right]$$

então, a auto-energia a temperatura finita fica (Pietronero *et al.*, 1995, seç. III)

$$\Sigma(i\omega_n) = -i\omega_n \lambda T \sum_{s>0} \arctan \left[ \frac{E}{2\omega_s} \right] \frac{8\omega_0^2 \omega_s}{[(\omega_n - \omega_s)^2 + \omega_0^2][(\omega_n + \omega_s)^2 + \omega_0^2]} \quad (3.23)$$

e a renormalização da função de onda a temperatura finita é dada por <sup>2</sup> (Pietronero *et al.*, 1995, sec. III)

$$Z(i\omega_n) = 1 - \frac{1}{i\omega_n} \Sigma(i\omega_n) \quad (3.24)$$

---

<sup>2</sup> A dissemelhança desta expressão com a definição de  $Z$  dada na Eq. (3.4) é devido ao uso de freqüências discretas. Neste caso, a derivada em relação à freqüência é substituída por uma diferença finita.



Desprezando a dependência com a temperatura ( $T \rightarrow 0$ ) e considerando o caso  $\omega_n = 0$ , obtém-se

$$T \sum_s \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega$$

Assim, substituindo a Eq. (3.23) na Eq. (3.24), e utilizando a relação acima,  $Z$  fica na forma

$$Z = 1 + \frac{\lambda}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \arctan \left[ \frac{E}{2\omega_s} \right] \frac{8\omega_0^2 \omega}{(\omega^2 + \omega_0^2)^2} \quad (3.25)$$

Considere agora, as seguintes definições:

$$y \equiv \frac{\omega}{\omega_0} \quad , \quad m \equiv \frac{\omega_0}{E/2} = \frac{\omega_0}{E_F}$$

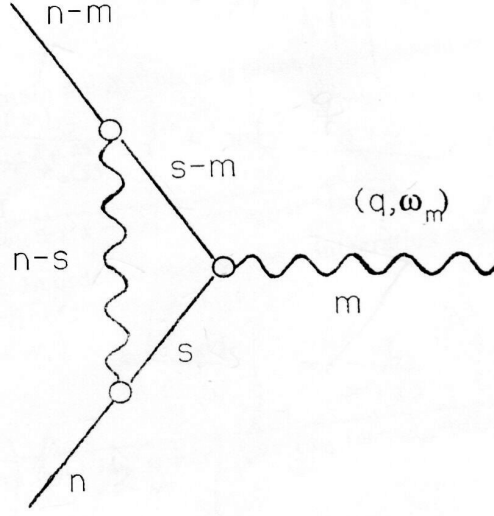
Com estas definições, integra-se por partes a Eq. (3.25), e obtém-se como resultado (Pietronero *et al.*, 1995, sec. III)

$$\begin{aligned} Z(m) &= 1 + \frac{4\lambda}{\pi} \int_0^{\infty} dy \left[ \frac{m}{1 + m^2 y^2} \right] \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{y^2}{1 + y^2} \right) \right] \\ Z(m) &= 1 + \lambda \left( \frac{1}{1 + m} \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Note que esta nova função renormalização  $Z$  tende a ser menor do que a definida (Eq. (3.4)) na medida que  $m$  (o fator de Migdal) assume valores  $> 0$ , ainda que pequenos (limite não-adiabático). No caso limite em que  $m = 0$  (limite adiabático), recupera-se a forma original  $Z(0) = 1 + \lambda$ .

Agora, nas equações a seguir são utilizadas as definições  $Q \equiv q/E$ , onde  $Q_{max} = 1$ . A correção de vértice que a Figura 3.3 representa diagramaticamente, é equacionada de acordo com o formalismo de Matsubara na forma (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$\Lambda(\omega_m, q; \omega_0, E) = 1 + \lambda P_v(\omega_m, q; \omega_0, E)$$



**Fig. 3.3:** Representação diagramática da primeira correção de vértice da interação elétron-fônon. Adaptado de Pietronero *et al.*, 1995.

$$= 1 - g^2 T \sum_{\omega_s} \sum_{\mathbf{k}_s} \left[ \frac{1}{i\omega_s - \epsilon_{\mathbf{k}_s}} \right] \left[ \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_s)^2 + \omega_0^2} \right] \left[ \frac{1}{i(\omega_s - \omega_m) - \epsilon_{\mathbf{k}_s - \mathbf{q}}} \right]$$

onde  $P_v$  é uma função de  $\omega_m$  e  $q$ , e depende parametricamente de  $\omega_0$  e  $E = 2E_F$ . Desprezando a dependência com a temperatura associada com  $\omega_s$  e considerando o limite  $T \rightarrow 0$ ,  $P_v$  pode ser reescrita na forma (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$P_v(\omega_m, q; \omega_0, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-E/2}^{E/2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\eta \left[ \frac{1}{i\omega - x} \right] \left[ \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \right] \times \left[ \frac{1}{i(\omega - \omega_m) - (x - q \cdot \eta)} \right] \quad (3.27)$$

onde  $\eta$  já foi definido na página 42. Na Eq. (3.27), a dependência angular é introduzida como um fator de correção para o caso independente do ângulo. A média angular é

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\eta f(\eta) = \frac{\int_0^\pi f(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (3.28)$$

Portanto, definindo  $y = q \cdot \eta$ , obtém-se

$$\begin{aligned}
P_v &= -\frac{1}{EQ} \frac{1}{2\pi} \int_{-E/2}^{E/2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \frac{1}{(\omega + ix)[\omega - \omega_m + i(x - y)]} \\
&\quad \times \frac{\omega_0^2}{(\omega + i\omega_0)(\omega - i\omega_0)} \\
&= -\frac{i}{EQ} \frac{1}{2\pi} \int_{-E/2}^{E/2} dx \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \frac{\omega_0}{2(\omega_m + iy)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left[ \left( \frac{1}{\omega - i\omega_0} \frac{1}{\omega + ix} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left( \frac{1}{\omega + i\omega_0} \frac{1}{\omega + ix} \right) - \left( \frac{1}{\omega - i\omega_0} \frac{1}{[\omega - i\omega_m + i(x - y)]} \right) \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{1}{\omega + i\omega_0} \frac{1}{[\omega - i\omega_m + i(x - y)]} \right) \right] \tag{3.29}
\end{aligned}$$

Considerando o primeiro termo na função integranda em  $\omega$  acima, vê-se que se  $x < 0$  ambas singularidades ficam na metade superior ( $\text{Im}(\omega) > 0$ ) do plano complexo  $\omega$ . Assim, pode-se fechar o contorno da integral no plano inferior e a integral dará zero (teorema de Cauchy). Com isso, os primeiros dois termos da integral da Eq. (3.29) ficam (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV):

$$I_1 = \frac{1}{2\pi} 2\pi i \frac{\theta(x)}{i\omega_0 + ix} = \frac{\theta(x)}{\omega_0 + x} \tag{3.30}$$

$$I_2 = -\frac{-1}{2\pi} 2\pi i \frac{\theta(-x)}{-i\omega_0 + ix} = -\frac{\theta(-x)}{\omega_0 - x} \tag{3.31}$$

ambos os termos dados pelas Eqs. (3.30) e (3.31), quando integrados em  $x$  se anulam. Então estes serão desprezados. Os outros termos da Eq. (3.29) são

$$I_3 = -\frac{1}{2\pi} 2\pi i \frac{\theta(x - y)}{i\omega_0 - \omega_m + i(x - y)} = -\frac{\theta(x - y)}{\omega_0 + i\omega_m + (x - y)} \tag{3.32}$$

$$I_4 = \frac{1}{-2\pi} 2\pi i \frac{\theta(y - x)}{-i\omega_0 - \omega_m + i(x - y)} = \frac{\theta(y - x)}{\omega_0 - i\omega_m - (x - y)} \tag{3.33}$$

Juntando tudo, obtém-se (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$P_v = \frac{1}{EQ} \int_{-E/2}^{E/2} dx \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \frac{\omega_0}{2i} \frac{1}{\omega_m + iy} \left[ -\frac{\theta(x-y)}{\omega_0 + i\omega_m + (x-y)} + \frac{\theta(y-x)}{\omega_0 - i\omega_m - (x-y)} \right] \quad (3.34)$$

Mas, considerando a propriedade da função salto unitário

$$\int_{-x_0}^{x_0} dx \int_{-y_0}^{y_0} dy \theta(y-x) f(x,y) = \int_{-x_0}^{x_0} dx \int_{-y_0}^{y_0} dy \theta(x-y) f(-x,-y) \quad (3.35)$$

A Eq. (3.34) pode ser reescrita, considerando valores pequenos de  $y$  (isto é,  $y < E/2$ ), na forma

$$P_v = \frac{\omega_0}{EQ} \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \int_y^{E/2} dx \frac{\omega_m^2 + y[\omega_0 + (x-y)]}{(\omega_m^2 + y^2)\{\omega_0 + (x-y)\}^2 + \omega_m^2}$$

Fazendo a mudança de variáveis  $z \equiv \omega_0 + (x-y)$ , então (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$\begin{aligned} P_v &= \frac{\omega_0}{EQ} \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \int_{\omega_0}^{E/2-y+\omega_0} dz \frac{\omega_m^2 + y \cdot z}{(\omega_m^2 + y^2)(z^2 + \omega_m^2)} \\ &= \frac{\omega_0}{EQ} \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \int_{\omega_0}^{E/2-y+\omega_0} dz \frac{\omega_m^2}{(\omega_m^2 + y^2)(z^2 + \omega_m^2)} \\ &\quad + \frac{\omega_0}{EQ} \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \int_{\omega_0}^{E/2-y+\omega_0} dz \frac{y \cdot z}{(\omega_m^2 + y^2)(z^2 + \omega_m^2)} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Ao integrar inicialmente em  $z$  a expressão acima, o primeiro termo da soma fica (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$\int_{\omega_0}^{E/2-y+\omega_0} dz \frac{1}{(z^2 + \omega_m^2)} = \frac{1}{\omega_m} \left[ \arctan \frac{\omega_m}{\omega_0} - \arctan \frac{\omega_m}{E/2 + \omega_0 - y} \right]$$

e o segundo termo (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$\int_{\omega_0}^{E/2-y+\omega_0} dz \frac{z}{(z^2 + \omega_m^2)} = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\omega_m^2 + (E/2 - y + \omega_0)^2}{\omega_0^2 + \omega_m^2} \right]$$

Assim, obtém-se (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV):

$$P_v = \frac{\omega_0}{EQ} \frac{1}{2} \int_{-EQ}^{EQ} dy \frac{1}{\omega_m^2 + y^2} \left\{ \omega_m \left[ \arctan \frac{\omega_m}{\omega_0} - \arctan \frac{\omega_m}{E/2 + \omega_0 - y} \right] + \frac{y}{2} \ln \left[ \frac{\omega_m^2 + (E/2 - y + \omega_0)^2}{\omega_0^2 + \omega_m^2} \right] \right\} \quad (3.37)$$

Considerando pequenos valores de  $y$  (e portanto, de  $Q$ ), pode-se expandir o termo entre chaves  $\{ \}$  na expressão acima até segunda ordem em  $y$  (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV).

$$\ln \left[ \frac{(E/2 + \omega_0 - y)^2 + \omega_m^2}{\omega_0^2 + \omega_m^2} \right] \simeq \ln \left[ \frac{(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2}{\omega_0^2 + \omega_m^2} \right] - \frac{2(E/2 + \omega_0)}{(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2} y$$

Além disso, observe que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dy} \arctan f(y) &= \frac{1}{1 + f^2} f' \\ \frac{d^2}{dy^2} \arctan f(y) &= \frac{1}{1 + f^2} \left[ f'' - \frac{2f \cdot f'^2}{1 + f^2} \right] \end{aligned}$$

onde  $f' = df/dy$ . Portanto, neste caso

$$\begin{aligned} f(y) &= \frac{\omega_m}{E/2 + \omega_0 - y} \\ f'(y)|_{y=0} &= \frac{\omega_m}{(E/2 + \omega_0)^2} \\ f''(y)|_{y=0} &= \frac{2\omega_m}{(E/2 + \omega_0)^3} \end{aligned}$$

e,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} \arctan f(y)|_{y=0} &= \frac{1}{2} \left[ \frac{(E/2 + \omega_0)^2}{(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2} \right] \left[ \frac{2\omega_m}{(E/2 + \omega_0)^3} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\omega_m}{E/2 + \omega_0} \frac{\omega_m^2}{(E/2 + \omega_0)^2} \frac{1}{(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2} \right] \\ &= \frac{\omega_m(E/2 + \omega_0)}{[(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2]^2} \end{aligned}$$

O resultado dessa expansão portanto, é dado por (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$P_v = \frac{\omega_0}{EQ} \left[ \int_0^{EQ} dy \frac{A}{(\omega_m^2 + y^2)} + \int_0^{EQ} dy \frac{By^2}{(\omega_m^2 + y^2)} \right] \quad (3.38)$$

onde

$$A = \omega_m \left[ \arctan\left(\frac{\omega_m}{\omega_0}\right) - \arctan\left(\frac{\omega_m}{E/2 + \omega_0}\right) \right] \quad (3.39)$$

$$B = \frac{(E/2 + \omega_0)[(E/2 + \omega_0)^2 + 2\omega_m^2]}{[(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2]^2} \quad (3.40)$$

Resolvendo as integrais em  $y$ , obtém-se o resultado final da expressão para a correção de vértice (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV)

$$\begin{aligned} P_v(\omega_m, Q; \omega_0, E) &= \frac{\omega_0}{EQ} \left\{ \left[ \arctan\left(\frac{\omega_m}{\omega_0}\right) - \arctan\left(\frac{\omega_m}{E/2 + \omega_0}\right) \right] \arctan\left(\frac{EQ}{\omega_m}\right) \right. \\ &\quad \left. - \left[ EQ - \omega_m \arctan\left(\frac{EQ}{\omega_m}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. \times \frac{(E/2 + \omega_0)[(E/2 + \omega_0)^2 + 2\omega_m^2]}{[(E/2 + \omega_0)^2 + \omega_m^2]^2} \right\} \quad (3.41) \end{aligned}$$

Que é puramente real, enquanto poderíamos esperar em geral uma função correção de vértice complexa, devido a sua dependência em variáveis complexas. No entanto, isto é resultado do esquema de bandas semi-preenchidas ( $E_F = E/2$ ) em conjunto com uma expansão para  $q$  pequeno.

Para analisar a dependência em  $Q$  e  $\omega_m$ , Pietronero e colaboradores (Pietronero *et al.*, 1995, sec. IV) estudaram os dois limites da função  $P_v$ : *estático* e *dinâmico*. O primeiro deles (estático), consiste em assumir a seguinte ordem de limites:

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \lim_{\omega_m \rightarrow 0} P_v(\omega_m, Q; \omega_0, E) = -\frac{\omega_0}{E/2 + \omega_0} \quad (3.42)$$

Portanto é estático no sentido de obter a dependência de  $P_v$  com  $E$  e  $\omega_0$  na região  $Q$  pequeno, considerando primeiro os fônons com energia  $\omega_m \rightarrow 0$ .

Já o limite dinâmico, é obtido com os limites na ordem inversa:

$$\lim_{\omega_m \rightarrow 0} \lim_{Q \rightarrow 0} P_v(\omega_m, Q; \omega_0, E) = \frac{E/2}{E/2 + \omega_0} \quad (3.43)$$

que consiste em analisar o comportamento de  $P_v$  em função dos parâmetros  $E$  e  $\omega_0$ , quando  $Q \rightarrow 0$  primeiro para  $\omega_m$  muito pequeno. Estes resultados mostram que para  $Q$  pequeno as correções de vértices são predominantemente positivas.

Aqui é importante ressaltar a importância do sinal da função correção de vértice: um  $\lambda$  maior implica a  $T_c$  do quadro BCS aumentada quando incluída a correção. Portanto, se  $P_v$  for positivo ou negativo,  $\lambda$  será maior ou menor respectivamente, via relação (3.9) e a expressão  $\lambda \equiv g^2 N(0)$ . Por sua vez  $T_c$  BCS será maior para  $P_v > 0$  e menor para  $P_v < 0$ .

## 4. Equações generalizadas de Eliashberg: além do teorema de Migdal

No capítulo anterior apresentamos um tratamento (Pietronero *et al.*, 1995) que mostra como as correções de auto-energia e de vértices influenciam na temperatura crítica BCS padrão. Também abordamos como se obtém a dependência da função correção de vértice  $P_v$  (que é incluída no primeiro termo de correção do vértice da interação elétron-fônon, conforme pode ser visto na Eq. (3.9)) com o momentum adimensional  $Q$  e a frequência  $\omega_m$ , tendo como parâmetros a largura de banda  $E$  e a frequência de fônons  $\omega_0$ .

Neste capítulo, apresentaremos (conforme desenvolvimento de Grimaldi *et al.*, 1995) a obtenção das equações de Eliashberg na sua forma convencional (obtidas a partir do diagrama BCS padrão, visto na Figura 3.1) de uma maneira que permitirá, na próxima seção, sua generalização quase direta incluindo o primeiro termo de correção de vértice. A partir das equações generalizadas de Eliashberg, pode-se obter uma expressão para  $T_c$  incluindo estes efeitos de não adiabaticidade.

### 4.1 Equações de Eliashberg

Para obter as equações de Eliashberg utiliza-se propagadores de Green eletrônicos normal (Eq. (4.1)) e anômalo (Eqs. (4.2) e (4.3)), e fonônico (Eq. (4.4)) para caracterizar o estado do sistema para  $T < T_c$ . A partir deste estado, utiliza-se as equações de Dyson (Eqs. (4.5) e (4.6)) no formalismo de Matsubara para construir, num processo iterativo,



estes propagadores em termos de uma função de Green de partícula livre ( $G_0$ ) associada a um termo de auto-energias normal ( $\Sigma_N$ ) e anômala ( $\Sigma_S$ ) acopladas (Grimaldi *et al.*, 1995).

$$G(\mathbf{k}, \tau) = -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}\alpha}(\tau) c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger(0) \rangle, \quad \text{elétron} \quad (4.1)$$

$$F^\dagger(\mathbf{k}, \tau) = +\langle T_\tau c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(0) \rangle, \quad \text{par de Cooper} \quad (4.2)$$

$$F(\mathbf{k}, \tau) = +\langle T_\tau c_{-\mathbf{k}\downarrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}(0) \rangle, \quad \text{par de Cooper} \quad (4.3)$$

$$D(\mathbf{q}, \tau) = -\langle T_\tau \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{\mathbf{q}}(0) \rangle, \quad \text{fônon} \quad (4.4)$$

Para  $T < T_c$  as médias são com relação ao estado supercondutor. Definindo a notação compacta na forma

$$k = (\mathbf{k}, i\omega_m)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow -k_B T \sum_{\omega_m} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

No formalismo de Matsubara, as equações de Dyson podem ser escritas na forma (ver Fig. 4.1)

$$G(p) = G_0(p) + G_0(p) \Sigma_N(p) G(p) - G_0(p) \Sigma_S(p) F^\dagger(p) \quad (4.5)$$

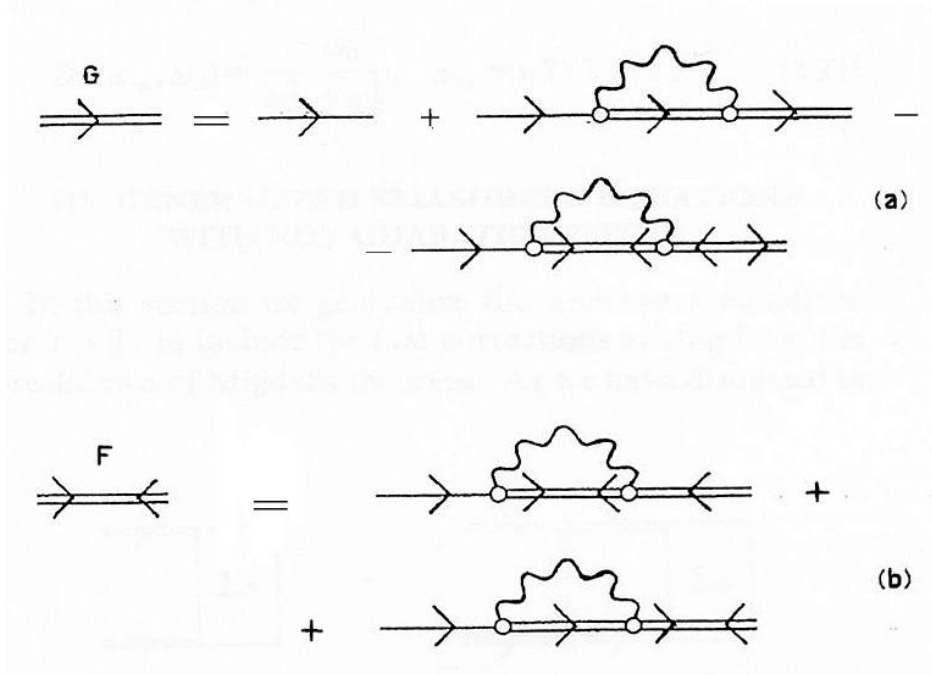
$$F(p) = G_0(p) \Sigma_S(p) G(-p) + G_0(p) \Sigma_N(p) F(p) \quad (4.6)$$

onde as auto-energias são

$$\Sigma_N(p) = \sum_k V(p-k) G(k), \quad \text{normal} \quad (4.7)$$

$$\Sigma_S(p) = \sum_k V(p-k) F(k), \quad \text{anômala} \quad (4.8)$$

onde  $V(p-k) = |g_{pk}|^2 D(p-k; i\omega_n - i\omega_m)$ , e a interação coulombiana não está sendo levada em conta (Grimaldi *et al.*, 1995).



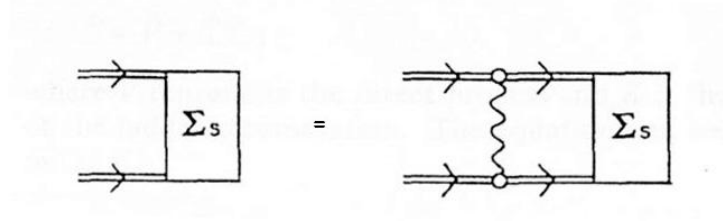
**Fig. 4.1:** Representação diagramática das equações de Dyson com funções de Green normal (a) representando um elétron “vestido” (linha dupla) por efeitos de muitos corpos, e anômala (b) representando um par de elétrons (par de Cooper), dentro do quadro padrão BCS (ver Eqs. (4.5) e (4.6)). Ainda nesta figura, os termos das somas representados por linhas simples são elétrons livres e as linhas onduladas são fônons. Adaptado de Grimaldi *et al.*, 1995.

Isolando  $G(p)$  e  $F(p)$  nas Eqs. (4.5) e (4.6), podem ser reescritas de modo a isolar  $G$  e  $F$ .

$$G(p) = \frac{G_0^{-1}(-p) - \Sigma_N(-p)}{[G_0^{-1}(p) - \Sigma_N(p)][G_0^{-1}(-p) - \Sigma_N(-p)] + |\Sigma_S(p)|^2} \quad (4.9)$$

$$F(p) = \frac{\Sigma_S(p)}{[G_0^{-1}(p) - \Sigma_N(p)][G_0^{-1}(-p) - \Sigma_N(-p)] + |\Sigma_S(p)|^2} \quad (4.10)$$

As Eqs. (4.9) e (4.10) contêm toda a informação necessária. Como  $\Sigma_N$  está associada à renormalização da função de onda e  $\Sigma_S$  contém informação sobre o parâmetro de ordem supercondutor (ou seja, o gap  $\Delta \rightarrow 0$  ao  $T \rightarrow T_c$ ), as Eqs. (4.9) e (4.10) podem ser



**Fig. 4.2:** Representação diagramática (e analítica) da equação auto-consistente da parte anômala da auto-energia com  $T = T_c$ . Adaptado de Grimaldi *et al.*, 1995.

linearizadas (considerando  $T \approx T_c$ ) com relação a  $\Sigma_S$ :

$$G(p) \cong \frac{1}{G_0^{-1}(p) - \Sigma_N(p)} \quad (4.11)$$

$$F(p) \cong G(-p)\Sigma_S(p)G(p) \quad (4.12)$$

Na Eq. (4.11) temos a equação de Dyson convencional para o estado normal, enquanto que a Eq. (4.12) tem a forma da expansão em matriz-T (ver esquema na Figura (4.2)).

$$\Sigma_S(p) = \sum_k V(p-k)G(-k)\Sigma_S(k)G(k) = \sum_k V(p-k)F(k) \quad (4.13)$$

que é exatamente igual à Eq. (4.8). Com as Eqs. (4.13), (4.11) e (4.7), pode-se obter (Grimaldi *et al.*, 1995) as equações de Eliashberg na sua forma original.

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = -\lambda\pi T_c \sum_m D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) \frac{\Delta(i\omega_m)}{|\omega_m|} \quad (4.14)$$

$$Z(i\omega_n) = 1 - \lambda \frac{\pi T_c}{\omega_n} \sum_m D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) \frac{\omega_m}{|\omega_m|} \quad (4.15)$$

onde o gap e a renormalização de auto-energia são:

$$\Delta(p) = \frac{\Sigma_S(p)}{Z(p)} \quad (4.16)$$

$$\text{Im}[\Sigma_N(p)] = \omega_n[1 - Z(p)] \quad (4.17)$$

Nestes cálculos foi utilizado um modelo de Einstein para os propagadores fonônicos, na forma

$$D(i\omega_m, \omega_0) = -\frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \quad (4.18)$$

onde  $\omega_m = 2m\pi T$ , ( $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). No entanto, de uma maneira geral na teoria de Eliashberg o propagador fonônico escrito em termos de sua representação espectral é dado por (Marsiglio e Carbotte, 2001)

$$D(\mathbf{q}, i\nu_n) = \int_0^\infty d\nu B(\mathbf{q}, \nu) \frac{2\nu}{(i\nu_n)^2 - \nu^2}$$

onde  $\mathbf{q}$  é o momentum transferido entre os elétrons do par,  $\nu_n$  é uma frequência de Matsubara bosônica para fônons, dada pela diferença de frequências entre os elétrons do par e  $B(\mathbf{q}, \nu)$  é função espectral fonônica, dada por

$$B(\mathbf{q}, \nu) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [D(\mathbf{q}, \nu + i\delta)]$$

A partir desta função, é definida a função espectral elétron-fônon, também chamada função espectral de Eliashberg

$$\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \nu) \equiv N(0) |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|^2 B(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \nu) \quad (4.19)$$

onde  $\alpha^2$  está relacionada, portanto, à intensidade da interação elétron-fônon  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ ; e  $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \nu)$  com a distribuição de fônons na frequência. Em geral, por simplicidade estas quantidades são consideradas independentes do momentum (caso homogêneo).

A partir desta função espectral de Eliashberg, pode-se obter a definição mais comum do parâmetro de aumento de massa elétron-fônon

$$\lambda \equiv 2 \int_0^\infty d\nu \frac{\alpha^2 F(\nu)}{\nu} . \quad (4.20)$$

## 4.2 Equações generalizadas de Eliashberg

Para a generalização das equações de Eliashberg, para incluir efeitos de não adiabaticidade, serão incluídos os termos diagramáticos de ordem superior que dão contribuições não nulas para a auto-energia, quando  $T = T_c$  (ou seja, na transição de fase) ao reescrever as equações de Dyson para  $G$  e  $F$

$$G(p) = G_0(p) + G_0(p)\tilde{\Sigma}_N(p)G(p) \quad (4.21)$$

$$F(p) = G_0(p)\tilde{\Sigma}_S(p)G(-p) + F_0(p)\tilde{\Sigma}_N(p)F(p) \quad (4.22)$$

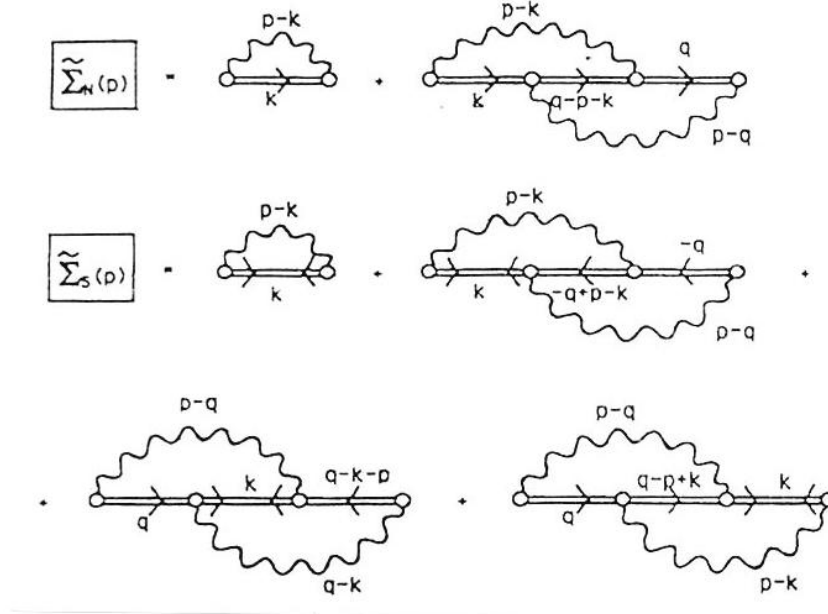
onde

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}_N(p) &= \sum_k \tilde{V}_N(p, k)G(k) \\ &= \sum_k V(p - k)G(k) \\ &\quad + \sum_k V(p - k) \sum_q V(p - q)G(q - p + k)G(q)G(k) \end{aligned} \quad (4.23)$$

é a auto-energia normal com as primeiras correções de vértice. A auto-energia anômala é escrita na forma

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}_S(p) &= \sum_k V(p - k)F(k) + \sum_k V(p - k)F(k) \sum_q V(p - q)G(-q + p - k)G(-q) \\ &\quad + \sum_k \sum_q V(p - q)V(q - k)F(k)G(q)G(p - q - k) \\ &\quad + \sum_k V(p - k)F(k) \sum_q V(p - q)G(p - q + k)G(q) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Estas expressões podem ser vistas na sua forma diagramática na Figura 4.3. Observe que na Eq. (4.21) não temos o termo  $\tilde{\Sigma}_S$  como na Eq. (4.5), pois isso incluiria à Eq. (4.21) um termo de segunda ordem em  $\Sigma_S$ , via Eq. (4.22). Como aqui é considerado que  $T \simeq T_c$ , então  $\Sigma_S \rightarrow 0$ . Portanto, são desprezados os termos de ordem maior que 2. Em analogia com as soluções das Eqs. (4.5) e (4.6) podemos escrever a solução formal de (4.21) e (4.22)



**Fig. 4.3:** Definições das auto-energias normal e anômala incluindo a contribuição de primeira ordem além do teorema de Migdal em  $T = T_c$ . Adaptado de Grimaldi *et al.*, 1995.

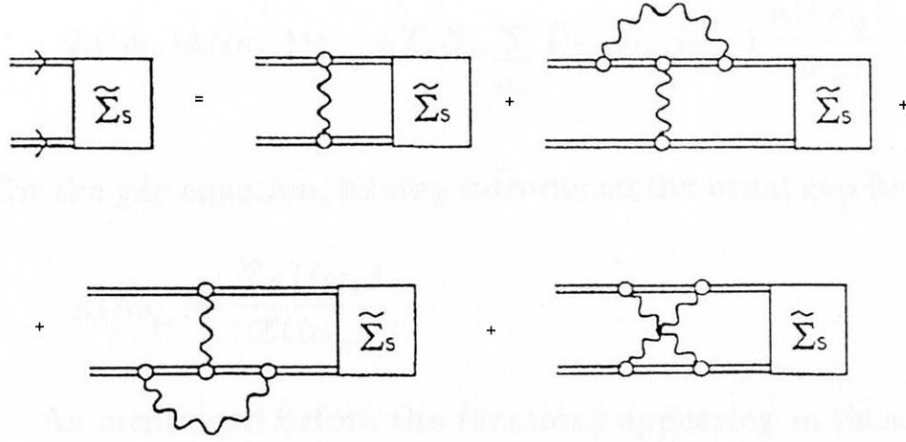
na forma

$$G(p) = \frac{1}{G_0^{-1}(p) - \tilde{\Sigma}_N(p)} \quad (4.25)$$

$$F(p) = G(-p)\tilde{\Sigma}_S(p)G(p) \quad (4.26)$$

Neste ponto é útil mencionar que a Eq. (4.26) provê uma relação imediata entre o método de propagadores anômalos (este trabalho) e o formalismo da matriz-T (Ryckaizen, 1980). Este último consiste na expansão em *ladders* (ou seja, escadas) do propagador de dois elétrons (Grimaldi *et al.*, 1995, sec III). Como analogia a este tratamento, reescreve-se a Eq. (4.24) na forma

$$\tilde{\Sigma}_S(p) = \sum_k \tilde{V}_S(p, k)G(k)G(-k)\tilde{\Sigma}_S(k) \quad (4.27)$$



**Fig. 4.4:** Representação diagramática da auto-energia anômala no quadro auto-consistente. Esta se refere à equação do gap auto-consistente com a primeira correção de vértice além do teorema de Migdal. Adaptado de Grimaldi *et al.*, 1995.

onde

$$\begin{aligned} \tilde{V}_S(p, k) = V(p - k) \left[ 1 + \sum_q V(p - q) G(q) G(q - p + k) \right. \\ \left. + \sum_q V(q - p) G(-q) G(-q + p - k) \right] \\ + \sum_q V(p - q) V(q - k) G(q) G(q - p - k) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Na Eq. (4.28) acima, o último termo da corresponde ao termo de *cross scattering*, visto no último termo da Figura 4.4.

### 4.3 Solução para a equação generalizada de gap

Inicialmente, é feita uma simplificação nos cálculos, tomando médias sobre os momenta na superfície  $2\omega_D$  ao redor da superfície de Fermi (Grimaldi *et al.*, 1995), da seguinte forma

$$\ll |g_{\mathbf{p}\mathbf{k}}|^2 \gg_{FS} \equiv \frac{\int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'}) |g_{\mathbf{p}'\mathbf{k}'}|^2}{\int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'})} \quad (4.29)$$

Desta maneira, são eliminadas as dependências em  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{k}$ . Assim,

$$V(p - k) \rightarrow \ll V(p - k) \gg_{FS} = V(\omega_n - \omega_m) \quad (4.30)$$

e as Eqs. (4.23) e (4.27) ficam

$$\tilde{\Sigma}_N(i\omega_n) = -T_c \sum_{\omega_m} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{V}_N(i\omega_n, i\omega_m)}{i\omega_m - \epsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{\Sigma}_N(i\omega_m)} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}_S(i\omega_n) &= -T_c \sum_{\omega_m} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{V}_S(i\omega_n, i\omega_m)}{i\omega_m - \epsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{\Sigma}_N(i\omega_m)} \\ &\times \frac{1}{-i\omega_m - \epsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{\Sigma}_N(-i\omega_m)} \tilde{\Sigma}_S(i\omega_m) \end{aligned} \quad (4.32)$$

onde  $\epsilon_{-\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}$  (banda simétrica). Efetua-se então, a seguinte transformação de variáveis:

$$\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \rightarrow \int d\epsilon N(\epsilon)$$

onde

$$N(\epsilon) = \begin{cases} N(0) & (-E/2 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E/2) \\ 0 & (\epsilon_{\mathbf{k}} < -E/2 \text{ ou } E/2 < \epsilon_{\mathbf{k}}) \end{cases}$$

Em geral, a auto-energia normal pode ser escrita em termos de suas partes real e imaginária

$$\Sigma_N(i\omega_n) = \chi(i\omega_n) + i\omega_n[1 - Z(i\omega_n)]$$

No entanto, para o caso não adiabático a parte real  $\chi(i\omega_n)$  pode ser desprezada (Grimaldi *et al.*, 1995). Assim, integrando em energia, obtém-se

$$Z(i\omega_n) = 1 - \frac{\pi T_c N(0)}{\omega_n} \sum_{\omega_m} \tilde{V}_N(i\omega_n, i\omega_m) \frac{\omega_m}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2Z(i\omega_m)|\omega_m|} \right] \quad (4.33)$$

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = -\pi T_c N(0) \sum_{\omega_m} \tilde{V}_S(i\omega_n, i\omega_m) \frac{\Delta(i\omega_m)}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \left[ \frac{E}{2Z(i\omega_m)|\omega_m|} \right] \quad (4.34)$$



onde a função gap é definida como

$$\Delta(i\omega_n) \equiv \frac{\tilde{\Sigma}_S(i\omega_n)}{Z(i\omega_n)}. \quad (4.35)$$

Agora resta avaliar as médias  $\tilde{V}_N(i\omega_n, i\omega_m)$  e  $\tilde{V}_S(i\omega_n, i\omega_m)$ . Efetuando-as sobre a superfície de Fermi, depois de definir um *cutoff*  $q_c$  no momentum  $Q \equiv q/(2k_F)$ , tem-se

$$|g_{pk}|^2 = g^2 \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|) \quad (4.36)$$

A média de  $\tilde{V}_N(p, k)$  na Eq. (4.23) fica

$$\begin{aligned} \ll V(p-k) \gg_{FS} &= \ll |g_{pk}|^2 \gg_{FS} D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) \\ &\equiv g^2 D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) \end{aligned} \quad (4.37)$$

e o segundo termo na Eq. (4.24) é

$$\begin{aligned} &\ll V(p-k) \sum_q V(p-q)G(q-p+k)G(q) \gg_{FS} = \\ &\lambda g^2 D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \ll \theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|) P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n - i\omega_m) \gg_{FS} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Desprezando as correções de auto-energia nos propagadores eletrônicos fica-se com o resultado

$$\begin{aligned} P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n - i\omega_m) &= -\frac{T}{N(0)} \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \\ &\times \sum_{\omega_l} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|) \\ &\times D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) \frac{1}{i\omega_l - \epsilon_{\mathbf{q}}} \frac{1}{i(\omega_l - \omega_n + \omega_m) - \epsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{p}+\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (4.39)$$

onde os detalhes das contas na obtenção de  $P_v$  foram deixados para a Seção 4.4.

Com relação ao problema da média de  $\tilde{V}_N(p, k)$  (ver Eq. (4.37)), esta é efetuada sobre

$Q$  e obtém-se (analiticamente) o seguinte (Grimaldi *et al.*, 1995):

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 &\ll \theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|) P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) \gg_{FS} = \\
&= \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \int \frac{d\Omega_p}{4\pi} \int \frac{d\Omega_k}{4\pi} \theta(q_c - |\mathbf{p}_F - \mathbf{k}_F|) P_v(|\mathbf{p}_F - \mathbf{k}_F|; i\omega_n, i\omega_m) \\
&= \frac{2}{Q_c^2} \int_0^{Q_c} dQ Q P_v(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m)
\end{aligned} \tag{4.40}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 &\ll \theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|) P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) \gg_{FS} = \\
&= \omega_0 B(\omega_n, \omega_m) + \left[ A(\omega_n, \omega_m) - (\omega_n - \omega_m)^2 B(\omega_n, \omega_m) \right] \\
&\times \frac{\omega_0}{E^2 Q_c^4} \left[ \sqrt{1 + \frac{4E^2 Q_c^4}{(\omega_n - \omega_m)^2}} - 1 \right. \\
&\left. - \ln \left[ 1 + \sqrt{1 + 4E^2 Q_c^4 / (\omega_n - \omega_m)^2} \right] - \ln 2 \right]
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Que resulta na seguinte expressão

$$\tilde{V}_N(i\omega_n, i\omega_m) = g^2 D(i\omega_n - i\omega_m; \omega_0) [1 + \lambda P_v(i\omega_n, i\omega_m; Q_c)] \tag{4.42}$$

O termo de *cross scattering* não adiabático corresponde em  $\tilde{V}_S(p, k)$  ao último termo da Eq. (4.28) é

$$C(p, k) \equiv \sum_q V(p - q) V(q - k) G(q) G(q - p - k) \tag{4.43}$$

Ao fazermos a média sobre os *momenta*

$$\tilde{V}_S(i\omega_n, i\omega_m) = \ll \tilde{V}_S(p, k) \gg_{FS} \tag{4.44}$$

vemos que devem ser efetuadas duas integrais: uma nos *momenta* e outra nas frequências.

Isto leva ao produto de propagadores fonônicos do tipo

$$\frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_l)^2 + \omega_0^2} \frac{\omega_0^2}{(\omega_l - \omega_m)^2 + \omega_0^2} = \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_l)^2 + \omega_0^2} \left[ \frac{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2}{(\omega_l - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \right]$$

Note que os dois primeiros fatores são idênticos aos que foram obtidos nas correções de vértice. A função em *brackets*  $[\ ]$  pode ser substituída pela unidade, por ser uma função suave sem *cutoff* para  $\omega_m$  grande (seu valor limite quando  $\omega_m \rightarrow \infty$  é 1). Para a média sobre os *momenta* pode ser feita a seguinte aproximação para o produto

$$|g_{pq}|^2 |g_{qk}|^2 \approx |g_{pk}|^2 |g_{pq}|^2 \quad (4.45)$$

porque a principal dependência do momentum é devido ao *cutoff* em  $|\mathbf{p}-\mathbf{k}|$ . Tal aproximação é válida portanto para pequenos valores de  $q_c$ . Logo,

$$\begin{aligned} C(p, k) &= \sum_q V(p-q)V(q-k)G(q)G(q-p-k) \\ &\simeq V(p-k) \sum_q V(p-q)G(q)G(q-p-k) \end{aligned} \quad (4.46)$$

E a média sobre os *momenta* vale

$$\ll C(p, k) \gg_{FS} = \lambda g^2 D(i\omega_n - i\omega_m, \omega_0) \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \ll \theta(q_c - |\mathbf{p}-\mathbf{k}|) P_c(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) \gg_{FS}$$

onde

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{T}{N(0)} \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \sum_{\omega_l} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \theta(q_c - |\mathbf{p}-\mathbf{q}|) \\ &\times \frac{\omega_0^2}{(\omega_n + \omega_l)^2 - \omega_0^2} \frac{1}{i\omega_l - \epsilon_{\mathbf{q}}} \frac{1}{i(\omega_l - \omega_n - \omega_m) - \epsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{p}-\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (4.47)$$

O cálculo explícito de  $P_c$ , assim como o de  $P_v$  foi deixado para a Seção 4.4.

A partir daí, utiliza-se este resultado nas expressões (4.33) e (4.34) para escrever finalmente, as equações generalizadas de Eliashberg (Grimaldi *et al.*, 1995)

$$\begin{aligned} Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) &= \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \frac{\Delta(i\omega_m)}{|\omega_m|} \lambda \left[ 1 + 2\lambda P_v(i\omega_n, i\omega_m; Q_c) \right. \\ &\quad \left. + \lambda P_c(i\omega_n, i\omega_m; Q_c) \right] \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2Z(i\omega_m)|\omega_m|} \right] \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned}
Z(i\omega_n) &= 1 + \frac{\pi T_c}{\omega_n} \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \lambda \left[ 1 + \lambda P_v(i\omega_n, i\omega_m; Q_c) \right] \\
&\times \frac{\omega_m}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2Z(i\omega_m)|\omega_m|} \right].
\end{aligned} \tag{4.49}$$

#### 4.4 Cálculo das correções de vértice $P_v$ e $P_c$

O cálculo de  $P_v$  (Eq. (4.39)) é feito considerando-se o *cutoff* da Eq. (4.36) e um modelo linear para a dispersão eletrônica (Grimaldi *et al.*, 1995):

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = v_F |\mathbf{p}| - \mu$$

no limite  $T/\omega_0 \rightarrow 0$ . Assim, obtém-se

$$\begin{aligned}
P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) &= \frac{\omega_0}{2N(0)} \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right]^2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{\theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}'|)}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} - i(\omega_n - \omega_m)} \\
&\times \left[ -\frac{\theta(\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}'} + \omega_0 - i\omega_n} - \frac{\theta(-\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \omega_0 - i\omega_n} \right. \\
&\left. + \frac{\theta(\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} + \omega_0 - i\omega_n} + \frac{\theta(-\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} - \omega_0 - i\omega_n} \right]
\end{aligned} \tag{4.50}$$

Nesta expressão, o termo complicado é o  $\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}}$ , dado por

$$\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} = v_F \sqrt{k'^2 + p^2 + k^2 - 2pk' \cos \alpha + 2kk' \cos \beta - 2pk \cos \vartheta} - \mu \tag{4.51}$$

onde

$$\begin{aligned}
\cos \alpha &= \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}'}{|\mathbf{p}| |\mathbf{k}'|} \\
\cos \beta &= \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{|\mathbf{k}| |\mathbf{k}'|}
\end{aligned}$$

$$\cos \vartheta = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}}{|\mathbf{p}||\mathbf{k}|}$$

No limite  $q_c$  pequeno, os termos  $\theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|)$  e  $\theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{q}|)$  nas integrais levam  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k}$  e  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k}'$ . Portanto, a Eq. (4.51) fica

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} &= v_F \sqrt{k'^2 + 2pk'(1 - \cos \alpha + \cos \beta - \cos \vartheta)} - \mu \\ &\simeq v_F k' + v_F p \sqrt{1 - \cos \alpha + \cos \beta - \cos \vartheta} - \mu \\ &\simeq \epsilon_{\mathbf{k}'} + v_F k_F \sqrt{1 - \cos \alpha + \cos \beta - \cos \vartheta} \\ &\simeq \epsilon_{\mathbf{k}'} + v_F k_F \sqrt{(1 - \cos \vartheta)(1 - \cos \alpha) + \sin \alpha \sin \vartheta \cos \phi} \end{aligned} \quad (4.52)$$

onde  $\cos \beta = \cos \alpha \cos \vartheta + \sin \alpha \sin \vartheta \cos \phi$  e  $q_c \ll 2k_F$ . Agora, se  $Q = q/(2k_F)$ , onde  $q = |\mathbf{p} - \mathbf{k}|$ , então  $\cos \vartheta = 1 - 2Q^2$  e  $\sin \vartheta = 2Q\sqrt{1 - Q^2}$ . A partir desses resultados, a Eq. (4.52) pode ser reescrita na forma

$$\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} \simeq \epsilon_{\mathbf{k}'} + EQ^2(1 - \cos \alpha) + EQ\sqrt{1 - Q^2} \sin \alpha \cos \phi$$

expandindo-se para  $\alpha$  e  $Q$  pequenos (Grimaldi *et al*, 1995), tem-se que

$$\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}} \simeq \epsilon_{\mathbf{k}'} + EQ\alpha \cos \phi \quad (4.53)$$

A integral na Eq. (4.50) efetuada na primeira zona de Brillouin pode ser substituída por integrais em energia e nos ângulos de espalhamento  $\alpha$  e  $\phi$  (isso é válido considerando uma densidade de estados eletrônicos  $N(0)$  constante na faixa  $-E/2 < \epsilon < E/2$ ):

$$\int \frac{d^3 \mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \rightarrow N(0) \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sin \alpha d\alpha}{2} \int_{-E/2}^{E/2} d\epsilon$$

Para  $q_c$  pequeno, tem-se ainda

$$\begin{aligned} \theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}'|) &\simeq \theta(q_c - |\mathbf{p}_F - \mathbf{k}'_F|) \\ &= \theta(\cos \alpha + 2Q_c^2 - 1) \\ &\simeq \theta(2Q_c - \alpha) \end{aligned}$$

Portanto, a Eq. (4.50) fica (Grimaldi *et al.*, 1995):

$$\begin{aligned}
P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) &= \frac{\omega_0}{2Q_c^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{2Q_c} d\alpha \frac{\alpha}{EQ\alpha \cos \phi + i\omega_n - i\omega_m} \\
&\times \int_{-E/2}^{E/2} d\epsilon \left[ \frac{\theta(\epsilon)}{\epsilon + \omega_0 - i\omega_n} + \frac{\theta(-\epsilon)}{\epsilon - \omega_0 - i\omega_n} \right. \\
&\left. - \frac{\theta(-\epsilon - EQ\alpha \cos \phi)}{\epsilon + EQ\alpha \cos \phi - \omega_0 - i\omega_n} - \frac{\theta(\epsilon + EQ\alpha \cos \phi)}{\epsilon + EQ\alpha \cos \phi + \omega_0 - i\omega_n} \right] \quad (4.54)
\end{aligned}$$

Agora, a integração em  $\epsilon$  é feita, como na Seção 3.3, expandindo  $\epsilon$  em potências de  $Q$  e de  $\alpha$  (Pietronero *et al.*, 1995; Grimaldi *et al.*, 1995), o que produz

$$P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) = \frac{\omega_0}{2Q_c^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{2Q_c} d\alpha \frac{\alpha A(\omega_n, \omega_m) + B(\omega_n, \omega_m) (EQ\alpha \cos \phi)^2}{(EQ\alpha \cos \phi)^2 + (\omega_n - \omega_m)^2}$$

onde

$$\begin{aligned}
A(\omega_n, \omega_m) &\equiv (\omega_n - \omega_m) \left[ \arctan\left(\frac{\omega_n}{\omega_0}\right) - \arctan\left[\frac{\omega_n}{\omega_0 + E/2}\right] \right. \\
&\quad \left. - \arctan\left(\frac{\omega_m}{\omega_0}\right) + \arctan\left[\frac{\omega_m}{\omega_0 + E/2}\right] \right] \quad (4.55)
\end{aligned}$$

$$B(\omega_n, \omega_m) \equiv -\left(\omega_0 - \frac{E}{2}\right) \frac{(\omega_0 + E/2)^2 + 2\omega_m^2 - \omega_n\omega_m}{[(\omega_0 + E/2)^2 + \omega_m^2]^2} \quad (4.56)$$

Realizando a integração em  $\alpha$  obtém-se:

$$\begin{aligned}
P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) &= \omega_0 B(\omega_n, \omega_m) + \frac{\omega_0}{2E^2 Q^2 Q_c^2} \left[ A(\omega_n, \omega_m) - (\omega_n - \omega_m)^2 B(\omega_n, \omega_m) \right] \\
&\times \int_{-\pi/2}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \frac{\ln[1 + 4E^2 Q^2 Q_c^2 \cos^2 \phi / (\omega_n - \omega_m)^2]}{\cos \phi}
\end{aligned}$$

E, finalmente, realizando a integração em  $\phi$  considerando o limite em que  $Q_c$  é pequeno, obtém-se (Grimaldi *et al.*, 1995):

$$\begin{aligned}
P_v(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) &\simeq P_v(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m) \\
&= \omega_0 B(\omega_n, \omega_m) + \frac{\omega_0}{2E^2 Q^2 Q_c^2} \left[ A(\omega_n, \omega_m) - (\omega_n - \omega_m)^2 B(\omega_n, \omega_m) \right] \\
&\times \left[ \sqrt{1 + \frac{2E^2 Q^2 Q_c^2}{(\omega_n - \omega_m)^2}} - 1 \right] \quad (4.57)
\end{aligned}$$

Enquanto que para  $P_c$  (Eq. (4.47)), utilizando novamente uma dispersão eletrônica linear, e no limite  $T/\omega_0 \rightarrow 0$ , obtém-se

$$P_c(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) = \quad (4.58)$$

$$\frac{\omega_0}{2N(0)} \left[ \frac{2k_F}{q_c} \right] \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\theta(q_c - |\mathbf{p} - \mathbf{k}|)}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}} - i(\omega_n + \omega_m)}$$

$$\times \left[ -\frac{\theta(\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}'} + \omega_0 - i\omega_n} - \frac{\theta(-\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \omega_0 - i\omega_n} + \frac{\theta(\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}} - \omega_0 + i\omega_m} + \frac{\theta(\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}} + \omega_0 + i\omega_m} \right]$$

Observe que esta expressão é equivalente à Eq. (4.39) para  $P_v$  ao substituirmos  $\omega_m \rightarrow -\omega_m$  e  $\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}} \rightarrow \epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} + \mathbf{k}}$ . Utilizando o mesmo procedimento anterior, pode-se escrever  $\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}}$  para  $q_c \ll 2k_F$  da seguinte forma

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}} &= v_F \sqrt{k'^2 + p^2 + k^2 - 2pk' \cos \alpha + 2kk' \cos \beta + 2pk \cos \vartheta} - \mu \\ &\simeq \epsilon_{k'} + v_F k_F (1 - \cos \alpha - \cos \beta + \cos \vartheta) \\ &\simeq \epsilon_{k'} + E(1 - Q^2)(1 - \cos \alpha) - EQ \sqrt{1 - Q^2} \sin \alpha \cos \phi \end{aligned}$$

A diferença com a Eq. (4.53) aparece aqui, para  $\alpha$  pequeno.

$$\epsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}} \sim \epsilon_{k'} + \frac{1}{2}E(1 + Q^2)\alpha^2 - EQ \sqrt{1 - Q^2} \alpha \cos \phi \quad (4.59)$$

Substituindo (4.59) em (4.58) obtém-se, após integrar sobre a energia e desprezando a parte imaginária de  $P_c$ , a seguinte expressão

$$P_c(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) =$$

$$\frac{\omega_0}{2Q_c^2} \int_{\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{2Q_c} d\alpha \alpha$$

$$\times \frac{A(\omega_n, -\omega_m) + B(\omega_n, -\omega_m)[E(1 - Q^2)\alpha^2/2 - EQ \sqrt{1 - Q^2} \alpha \cos \phi]}{[E(1 - Q^2)\alpha^2/2 - EQ \sqrt{1 - Q^2} \alpha \cos \phi]^2 + (\omega_n - \omega_m)^2} \quad (4.60)$$

onde  $A(\omega_n, -\omega_m)$  e  $B(\omega_n, -\omega_m)$  já foram definidos nas Eqs. (4.55) e (4.56), respectivamente, com  $\omega_m \rightarrow \omega_{-m}$ . Considere agora a seguinte definição:

$$\eta(\alpha, \phi) \equiv \frac{1}{2}E(1 - Q^2)\alpha^2 - EQ \sqrt{1 - Q^2} \alpha \cos \phi \quad (4.61)$$

então, a expressão (4.60) pode ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned}
P_c(\mathbf{k}, \mathbf{p}; i\omega_n, i\omega_m) = & \\
& \frac{\omega_0}{2EQ_c^2(1-Q^2)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{\eta(2Q_c, \phi)} d\eta \frac{A(\omega_n, -\omega_m) + B(\omega_n, -\omega_m)\eta^2}{\eta^2 + (\omega_n + \omega_m)^2} \\
& + \frac{\omega_0 Q}{2Q_c^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \cos \phi \int_0^{2Q_c} d\alpha \frac{A(\omega_n, -\omega_m) + B(\omega_n, -\omega_m)\eta^2(\alpha, \phi)}{\eta^2(\alpha, \phi) + (\omega_n - \omega_m)^2}
\end{aligned} \tag{4.62}$$

Assim, obtém-se finalmente a contribuição do termo de *cross scattering*

$$P_c(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) = P_c(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m)$$

como sendo (Grimaldi *et al.*, 1995)

$$\begin{aligned}
P_c(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m) = & \\
& \omega_0 B(\omega_n, \omega_m) + \frac{\omega_0}{2EQ_c^2(1-Q^2)} \left[ \frac{A(\omega_n, \omega_m)}{|\omega_n + \omega_m|} - |\omega_n + \omega_m| B(\omega_n, \omega_m) \right] \\
& \times \arctan \left[ \frac{2EQ_c^2(1-Q^2)}{|\omega_n + \omega_m|} \right]
\end{aligned} \tag{4.63}$$

O problema com esta expressão é que a média sobre os *momenta* não pode ser feita analiticamente como em (4.41). Para obter a função análoga  $P_c(i\omega_n, i\omega_m; Q_c)$  deve ser realizado um cálculo numérico.

## 4.5 Propriedades supercondutoras não adiabáticas

Agora, vamos analisar as equações de Eliashberg apresentadas nas Eqs. (4.48) e (4.49), para obter uma expressão para  $T_c$  isotrópica que inclua correções de vértice. Para  $\lambda$  pequenos ( $\ll 1$ ) as correções de auto-energia nos argumentos das arctan podem ser desprezadas (Grimaldi *et al.*, 1995), ou seja,

$$\arctan \left[ \frac{E}{2Z(i\omega_m)|\omega_m|} \right] \rightarrow \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right]$$



Para reduzir ainda mais a álgebra, simplifica-se os kernels de  $P_v$  e  $P_c$ , introduzindo as funções  $P_v(m, Q_c)$  e  $P_c(m, Q_c)$ , via as expressões

$$\begin{aligned}\lambda_\Delta &= \lambda_\Delta(\lambda, m, Q_c) \\ &= \lambda[1 + 2\lambda P_v(m, Q_c) + \lambda P_c(m, Q_c)]\end{aligned}\quad (4.64)$$

$$\begin{aligned}\lambda_z &= \lambda_z(\lambda, m, Q_c) \\ &= \lambda[1 + \lambda P_v(m, Q_c)]\end{aligned}\quad (4.65)$$

onde  $m \equiv \omega_0$  e  $Q_c$  é o momentum adimensional de corte definido na Eq. (4.36). Para isso, a maneira mais apropriada para descrever a dependência das funções correção de vértice e correção do termo de *cross scattering* (Eqs. (4.57) e (4.63), respectivamente) é:

- Para  $P_v(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m)$  realiza-se uma média sobre os momenta  $Q$  e impõe-se  $\omega_n = 0$  e  $\omega_m = \omega_0$ . Assim, tem-se que  $\langle P(Q, Q_c; \omega_n = 0, \omega_m = \omega_0) \rangle_Q = P_v(m, Q_c)$ .
- Para  $P_c(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m)$  impõe-se  $\omega_n = 0$  e  $\omega_m = \omega_0$ . Além disso, simula-se a média sobre momentum  $Q$  fazendo  $Q = Q_c/2$ .

Portanto, calculando  $A$  e  $B$ , dadas pelas Eqs. (4.55) e (4.56), obtém-se (Grimaldi *et al.*, 1995)

$$\begin{aligned}P_v(m, Q_c) &= -m(1+m) \frac{(1+m)^2 + 2m^2}{[(1+m)^2 + m^2]^2} + \left[ \frac{\pi}{4} - \arctan \left[ \frac{m}{1+m} \right] \right. \\ &\quad \left. + m(1+m) \frac{(1+m)^2 + 2m^2}{[(1+m)^2 + m^2]^2} \right] \\ &\quad \times \frac{m^2}{4Q_c^4} \left\{ \sqrt{1 + \left( \frac{4Q_c^2}{m} \right)^2} - 1 - \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \left( \frac{4Q_c^2}{m} \right)^2} \right) \right] \right\}\end{aligned}\quad (4.66)$$

Para  $P_c(Q, Q_c; i\omega_n, i\omega_m)$ , simula-se a média sobre  $Q$  fazendo  $Q = Q_c/2$ . Assim,

$$\begin{aligned}
P_c(m, Q_c) &= -m(1+m) \frac{(1+m)^2 + 2m^2}{[(1+m)^2 + m^2]^2} + \left[ \frac{\pi}{4} - \arctan \left[ \frac{m}{1+m} \right] \right. \\
&\quad \left. + m(1+m) \frac{(1+m)^2 + 2m^2}{[(1+m)^2 + m^2]^2} \right] \\
&\quad \times \frac{m}{4Q_c^2[1 - (Q_c/2)^2]} \arctan \left\{ \frac{4Q_c^2[1 - (Q_c/2)^2]}{m} \right\} \quad (4.67)
\end{aligned}$$

Agora, tendo em vista estas simplificações, fica fácil determinar  $\lambda_\Delta$  e  $\lambda_z$  (Eqs. (4.64) e (4.65), respectivamente), bem como  $T_c$  via Eq. (4.73).

Assim, as equações de Eliashberg (4.48) e (4.49) ficam

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = \lambda_\Delta \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \frac{\Delta(i\omega_m)}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right] \quad (4.68)$$

$$Z(i\omega_n) = 1 + \lambda_z \frac{\pi T_c}{\omega_n} \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \frac{\omega_m}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right] \quad (4.69)$$

As únicas diferenças destas equações com aquelas do caso adiabático (Eqs. (4.14) e (4.15)), são as constantes  $\lambda_\Delta$  e  $\lambda_z$  e as funções  $\arctan$ .

Uma expressão para a  $T_c$ , pode ser obtida fazendo-se a seguinte substituição na Eq. (4.68):

$$\frac{\omega_0^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_0^2} \rightarrow \frac{\omega_0^2}{\omega_n^2 + \omega_0^2} \frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2}$$

que leva a

$$Z(i\omega_n) = \lambda_\Delta \frac{\omega_0^2}{\omega_n^2 + \omega_0^2} A \quad (4.70)$$

onde

$$A \equiv \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \frac{\Delta(i\omega_m)}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right] \quad (4.71)$$

Substituindo a Eq. (4.70) na (4.71), obtém-se (Grimaldi *et al.*, 1995)

$$1 = \lambda_{\Delta} \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^4}{(\omega_m^2 + \omega_0^2)^2} \frac{1}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right] \quad (4.72)$$

Fazendo o limite  $T/\omega_0 \rightarrow 0$ , a função  $Z(i\omega_m)$  na Eq. (4.72) pode ser aproximada por

$$Z(0) = \lim_{T \rightarrow 0} Z(i\pi T) = 1 + \lambda_z \frac{1}{1+m}$$

Portanto, a Eq. (4.72) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{1 + \lambda_z(1+m)^{-1}}{\lambda_{\Delta}} &= \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^4}{(\omega_m^2 + \omega_0^2)^2} \frac{1}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right] \\ &= \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \left[ 1 - \frac{\omega_m^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \right] \frac{1}{|\omega_m|} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{2|\omega_m|}{E} \right) \right] \\ &= \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \frac{1}{|\omega_m|} - \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2}{\omega_m^2 + \omega_0^2} \frac{1}{|\omega_m|} \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{2|\omega_m|}{E} \right) \\ &\quad - \pi T_c \sum_{\omega_m} \frac{\omega_0^2 |\omega_m|}{(\omega_m^2 + \omega_0^2)^2} \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \frac{E}{2|\omega_m|} \right] \\ &= \ln \left( \frac{1.13\omega_0}{T_c} \right) - \ln(1+m) - \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{m}{1+m} \right] \end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned} \exp \left[ \frac{1 + \lambda_z(1+m)^{-1}}{\lambda_{\Delta}} \right] &= \exp \left[ \ln \left( \frac{1.13\omega_0}{T_c} \right) \right] \exp [-\ln(1+m)] \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{m}{1+m} \right) \right] \\ &= \frac{1.13\omega_0}{T_c} \frac{1}{1+m} \exp \left[ \frac{1}{2} \right] \exp \left[ \frac{m}{2(1+m)} \right] \end{aligned}$$

ou seja, a temperatura crítica supercondutora não-adiabática fica conforme a seguinte expressão (Grimaldi *et al.*, 1995)

$$T_c = \frac{1.13\omega_0}{\sqrt{e}(1+m)} \exp \left[ \frac{1}{2} \frac{m}{(1+m)} \right] \exp \left[ -\frac{1 + \lambda_z(1+m)^{-1}}{\lambda_{\Delta}} \right]. \quad (4.73)$$

## 5. Modelo multimodal aplicado ao $\text{K}_3\text{C}_{60}$ e $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$

Até aqui temos apresentado o quadro geral da teoria de supercondutividade atual como uma moeda com duas faces:

- De um lado temos a teoria BCS convencional, que é, de certa maneira, uma teoria simples (do ponto de vista que é formulada para tratar de um fenômeno extremamente complexo, como a supercondutividade) mas de sucesso por explicar de maneira satisfatória alguns processos envolvidos neste tipo de fenômeno, como por exemplo, o pareamento eletrônico;
- Por outro lado, para alguns novos materiais com elevadas temperaturas críticas (como é o caso dos fuleretos dopados com metais alcalinos) acabam por exigir a inclusão de algum outro mecanismo que não foi levado em conta na formulação original da teoria BCS, mas que neste caso joga um papel fundamental, como por exemplo o efeito de retardação da interação elétron-fônon.

Portanto, a partir dos resultados obtidos por Grimaldi *et al.* (1995) e Pietronero *et al.* (1995), buscamos uma aplicabilidade destes resultados para estes materiais, isto é, para os fuleretos alcalinos. Analizando a expressão para a temperatura crítica não-adiabática dada pela Eq. (4.73), vemos que há basicamente dois parâmetros importantes não determinados:  $\lambda$  e  $\omega_0$  ( $m = \omega_0/E_F$  é o parâmetro de Migdal, introduzido nas Eqs. (4.64) e (4.65)). Para  $\lambda$ , utilizaremos a definição dada na Eq. (4.20), pois este  $\lambda$ , que aparece nas definições de  $\lambda_\Delta$  e  $\lambda_Z$ , é o parâmetro de acoplamento elétron-elétron mediado por fônon da teoria convencional

de Eliashberg. Portanto, o que precisamos é de um modelo que simule a função espectral de Eliashberg  $\alpha^2 F(\omega)$ . Esta função é a que descreve o espectro de fônons do sistema (no nosso caso os fuleritos dopados) apresentado de maneira simplificada na Figura 1.16. A função que escolhermos para esta simulação é a lorentziana truncada. Estas funções já foram utilizadas com este propósito (Scalapino, 1969). No nosso caso, a função espectral de Eliashberg pode ser escrita de uma forma geral como:

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{i=1}^n p_i L_i(\omega) \quad (5.1)$$

onde  $n$  é o número de modos simulados (faremos  $n = 3$ , para limitar o número de graus de liberdade do problema),  $p_i$  é o peso espectral associado à  $L_i$  (a  $i$ -ésima lorentziana truncada, definida logo a seguir). Os pesos espectrais  $p_i$  são introduzidos pois nos interessa conhecer qual destes fônons, simulados pelo modelo, se acopla com maior intensidade com aos elétrons para formar os pares eletrônicos. Estes fônons serão aqueles que resultarem na maior temperatura crítica. As funções lorentzianas truncadas são definidas na forma

$$L_i = \begin{cases} N_i \Gamma_{0i} \left[ \frac{1}{(\omega - \omega_{ci})^2 + \Gamma_{0i}^2} - \frac{1}{\Gamma_{0i}^2 + \Gamma_{ci}^2} \right] & , |\omega - \omega_{ci}| \leq \Gamma_{ci} \\ 0 & , |\omega - \omega_{ci}| > \Gamma_{ci} \end{cases} \quad (5.2)$$

onde  $\Gamma_{0i}$  é a largura,  $\omega_{ci}$  é a frequência central,  $\Gamma_{ci}$  é a largura de corte e  $N_i$  a constante de normalização da  $i$ -ésima lorentziana truncada.

Uma condição importante que devemos impor sobre as lorentzianas (e que será útil mais adiante) é a de normalização, pois elas representam as intensidades dos modos de vibração em função da frequência (o que no fundo vem a ser uma distribuição probabilística da ocorrência de cada modo). Assim sendo, cada lorentziana deve ser normalizada, de acordo com

$$\int_{\omega_{ci} - \Gamma_{ci}}^{\omega_{ci} + \Gamma_{ci}} L_i(\omega) d\omega = 1 \quad (5.3)$$

Substituindo a Eq. (5.2) na (5.3) acima, teremos uma equação integral que pode ser resolvida analiticamente para  $N_i$ . Assim,

$$N_i = \frac{1}{2} \left[ \arctan \left( \frac{\Gamma_{ci}}{\Gamma_{0i}} \right) - \frac{\Gamma_{0i}\Gamma_{ci}}{\Gamma_{0i}^2 + \Gamma_{ci}^2} \right]^{-1} \quad (5.4)$$

De agora em diante, por simplicidade nos cálculos, assumimos que a largura de corte é o dobro da largura da lorentziana, ou seja, substituímos  $\Gamma_{ci} = 2\Gamma_{0i}$  na expressão dada na Eq. (5.4), obtendo

$$N_i = \frac{5}{2[5 \arctan 2 - 2]} \quad (5.5)$$

$$\equiv N \quad (5.6)$$

$$\simeq 0.70706484707 \quad (5.7)$$

ou seja, para este modelo, a constante de normalização é a mesma para todas as lorentzianas.

Agora, para determinar a constante de acoplamento elétron-elétron mediada por fônon  $\lambda$  definida na Seção 4.1 (Eq. (4.20)), avaliamos a integral

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$$

Substituindo  $\alpha^2 F(\omega)$  pelo modelo proposto (Eq. (5.1)), temos como resultado

$$\begin{aligned} \lambda &= 2 \int_{\omega_{ci}-\Gamma_{ci}}^{\omega_{ci}+\Gamma_{ci}} \sum_{i=1}^3 L_i(\omega) \frac{p_i}{\omega} d\omega \\ &= 2 \sum_{i=1}^3 p_i \int_{\omega_{ci}-\Gamma_{ci}}^{\omega_{ci}+\Gamma_{ci}} \frac{L_i(\omega)}{\omega} d\omega \end{aligned}$$

que, resolvendo a integral do lado direito da equação acima, temos

$$\lambda = 2 \sum_{i=1}^3 p_i \frac{2N}{5\Gamma_{0i}(\omega_{ci}^2 + \Gamma_{0i}^2)} \left[ 10\omega_{ci}\Gamma_{0i} \arctan(2) + (4\Gamma_{0i}^2 - \omega_{ci}^2) \ln \left( \frac{\omega_{ci} + 2\Gamma_{0i}}{\omega_{ci} - 2\Gamma_{0i}} \right) \right] \quad (5.8)$$

onde  $p_i$  é o peso relativo de cada modo espectral simulado.

No entanto, devido à condição (5.3), os valores de  $p_i$  devem ser tais que

$$\sum_{i=1}^3 \int_{\omega_{ci}-\Gamma_{ci}}^{\omega_{ci}+\Gamma_{ci}} p_i L_i(\omega) d\omega = 1 \quad (5.9)$$

ou seja,

$$\sum_{i=1}^3 p_i \int_{\omega_{ci}-\Gamma_{ci}}^{\omega_{ci}+\Gamma_{ci}} L_i(\omega) d\omega = 1 \quad (5.10)$$

Portanto, utilizando a condição (5.3) temos que

$$\sum_{i=1}^3 p_i = 1 \quad (5.11)$$

a qual é a importante condição de normalização para o caso específico de um modelo de três modos espectrais, e servirá mais adiante para que possamos determinar a dependência de  $T_c$  com dois destes três pesos espectrais.

Agora que conhecemos  $\lambda$ , precisamos determinar a frequência característica do sistema para uma dada combinação de pesos espectrais, a qual chamaremos aqui de  $\omega_D$ , em alusão à frequência de Debye que é propriamente uma frequência característica do sistema. Basicamente, assumiremos que esta frequência pode ser obtida com uma média logarítmica da função espectral de Eliashberg, na forma

$$\omega_D = \omega_0 \exp \left[ \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega d\omega \right] \quad (5.12)$$

onde  $\omega_0$  é cerca de 200 meV (é aproximadamente a máxima frequência do espectro de fônons do  $A_3C_{60}$ , conforme pode ser visto na Figura 1.16) e  $\lambda$  já foi determinado para este modelo via Eq. (5.8). Assim, podemos determinar  $\omega_D$  após  $\lambda$ . Sabendo que  $E_F \sim 250$  meV, obtemos  $m = \omega_D/E_F$ , o fator não adiabático de Migdal, com base no modelo proposto.

## 5.1 Cálculo das propriedades $T_c$ e $\alpha_c$

Agora resta-nos obter os valores de  $T_c$  para o caso não-adiabático Eq. (4.73) para diversas combinações possíveis de  $p_{inter}$ ,  $p_{opt}$  e  $p_{intra}$ . Para tal, seguimos os seguintes passos:

- Assumimos que  $E_F \sim 250$  meV e calculamos  $\omega_D$  com base no modelo (Seção anterior). Portanto podemos determinar  $m = \omega_D/E_F$  (fator de Migdal);
- Assumimos  $Q_c = 0.1$ , o que é consistente com a análise feita supondo  $Q$  pequeno;
- Com  $m$  e  $Q_c$ , determinamos numericamente  $P_v(m, Q_c)$  e  $P_c(m, Q_c)$ ;
- Determinamos  $\lambda$  com base no modelo e aplicamos, juntamente com  $P_v(m, Q_c)$  e  $P_c(m, Q_c)$  calculados no item anterior, nas expressões para  $\lambda_Z$  e  $\lambda_\Delta$ ;
- De posse de todos os ingredientes ( $m$ ,  $\lambda_Z$  e  $\lambda_\Delta$ ), determinamos  $T_c$  da Eq. (4.73).

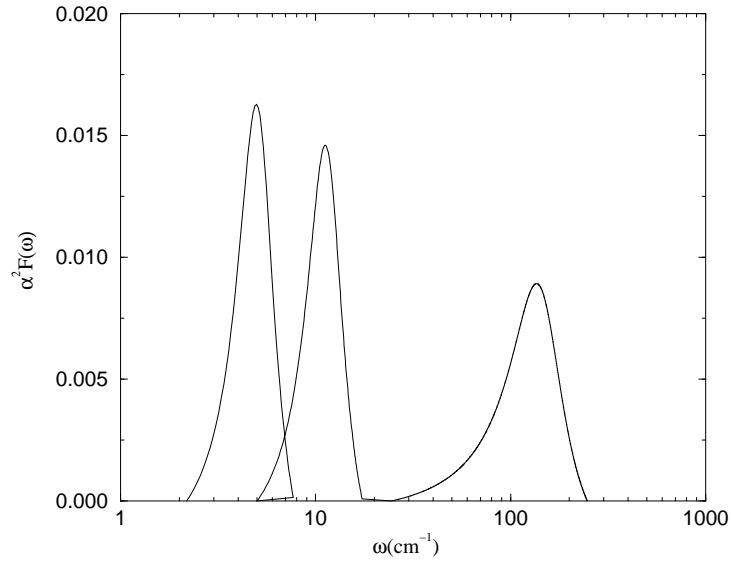
Os parâmetros das lorentzianas utilizadas nas simulações que se seguem são apresentados na Tabela (5.1) abaixo.

Modo	$i$	$\omega_{ci}$	$\Gamma_{ci}$	$\Gamma_{0i}$
Libracional	1	—	—	—
Intermolecular	2	4.96	1.39	2.78
Óptico	3	11.20	3.10	6.20
Intramolecular	4	136.00	55.80	111.60

**Tab. 5.1:** Valores das frequências das quatro lorentzianas utilizadas nos nossos cálculos. Estes valores correspondem aproximadamente àqueles visualizados na Figura 1.16, e estão todos em unidades de meV. Aqui o modo libracional não foi levado em conta, pois em análises iniciais verificamos que a sua presença pode ser desprezada.

Na Figura 5.1 temos um gráfico para exemplificar o modelo de lorentzianas truncadas, no qual os pesos relativos  $p_{inter}$ ,  $p_{opt}$  e  $p_{intra}$  são, respectivamente 0.04, 0.08 e 0.88. Após definir todos os parâmetros do modelo (Tabela 5.1), escrevemos  $T_c = T_c(p_{inter}, p_{opt}, p_{intra})$ . Como há

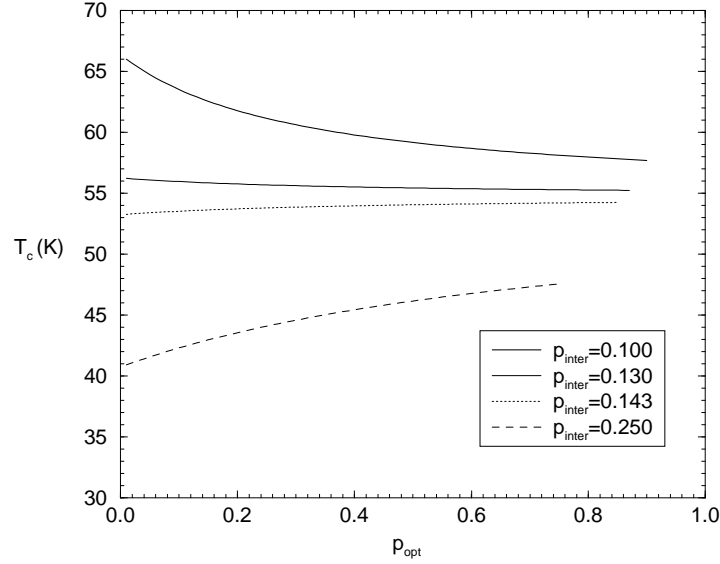




**Fig. 5.1:** Gráfico de um exemplo de lorentzianas truncadas utilizadas neste trabalho para modelar a função espectral de Eliashberg  $\alpha^2 F(\omega)$  (compare com o espectro experimental na Figura 1.16). Neste gráfico os modos estão distribuídos com pesos espectrais adequados de maneira que seja possível a sua visualização:  $p_{inter} = 0.04$  (pico de baixa frequência),  $p_{opt} = 0.08$  (frequência intermediária) e  $p_{intra} = 0.88$  (alta frequência).

uma condição de normalização (Eq. (5.11)) que cria um vínculo entre  $p_{inter}$ ,  $p_{opt}$  e  $p_{intra}$ , isto é,  $p_{intra} = 1 - (p_{inter} + p_{opt})$ , podemos escrever  $T_c = T_c(p_{inter}, p_{opt})$ . Através de rotinas escritas de maneira apropriada em Maple V e FORTRAN77 produzimos os gráficos das Figuras 5.2, 5.3 e 5.4. No gráfico da Figura 5.2 vemos que há uma mudança no comportamento de  $T_c$  em função do peso do modo óptico: a medida que aumentamos o peso do modo intermolecular,  $T_c$  passa de função decrescente para crescente. Além disso, há aparentemente um valor de  $p_{inter} \simeq 0.135$  que torna a  $T_c(p_{opt}) \cong 55 \text{ K} = \text{cte}$ . Podemos comparar estes resultados com aqueles obtidos com a bem conhecida expressão para  $T_c$  de McMillan (MCMILLAN, W. L. *Phys. Rev.*, v. 167, p. 133, 1968.)

$$T_c = \frac{\langle \omega_{ln} \rangle}{1.2} \exp \left[ - \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (5.13)$$

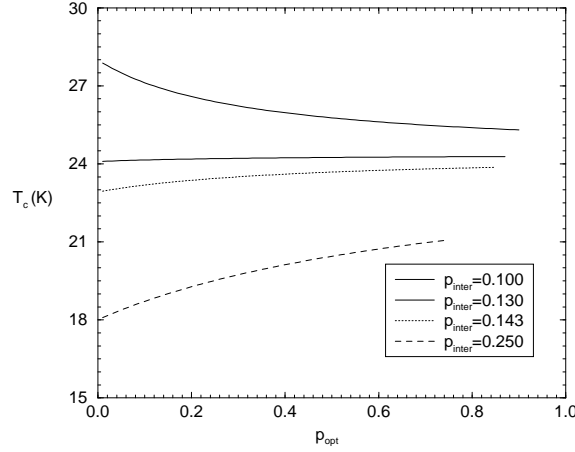


**Fig. 5.2:** Variação da temperatura crítica  $T_c$  não-adiabática como função do peso relativo do modo óptico ( $p_{opt}$ ), com  $Q_c = 0.1$  e o peso do modo intermolecular sendo mantido fixo nos valores: 0.100, 0.130, 0.143 e 0.250. Um detalhe interessante visto neste gráfico é que  $T_c(p_{opt}) \cong 55$  K = cte para algum valor de  $p_{inter}$  dentro do intervalo  $0.130 < p_{inter} < 0.143$ .

onde  $\lambda$  é a constante de acoplamento elétron-elétron e assumimos que  $\langle \omega_{in} \rangle$  equivale ao  $\omega_D$  (o mesmo calculado para o caso não-adiabático, pois este parâmetro é intrínseco ao sistema) são calculados em termos de  $(p_{inter}, p_{opt})$  enquanto que  $\mu^* = 0.21$  é o valor estimado deste parâmetro para estes materiais. Podemos ver claramente que as curvas para  $T_c$  têm a mesma forma em ambos os casos (ver Figuras 5.2 e 5.3). No entanto, uma diferença fundamental que pode ser notada ao compararmos estes dois gráficos é que o caso não-adiabático produz temperaturas críticas mais elevadas para uma mesma combinação de pesos espectrais (veja discussão na Seção 3.2).

Para  $\alpha_c$ , temos a expressão

$$\alpha_c = -\frac{d \ln(T_c)}{d \ln(M)} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{d \ln(T_c/\omega_0)}{d \ln(m)} \right] \quad (5.14)$$



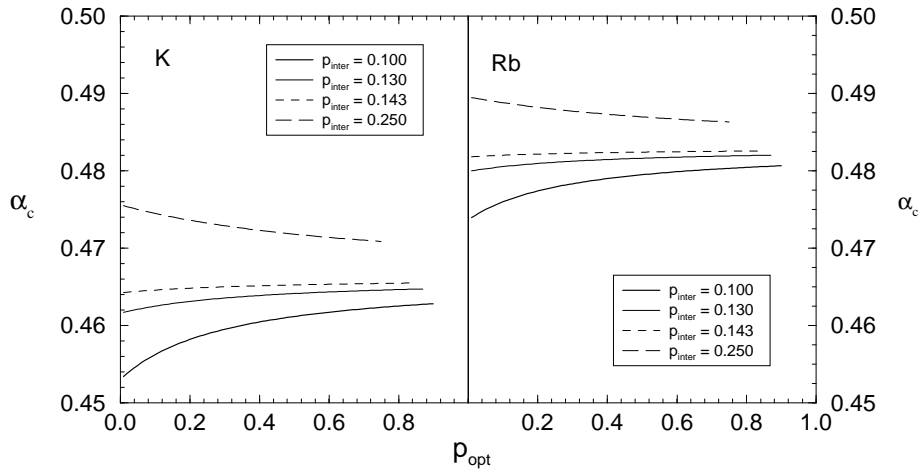
**Fig. 5.3:** Variação da temperatura crítica  $T_c$  de McMillan como função do peso relativo do modo óptico ( $p_{opt}$ ), com  $Q_c = 0.1$  e o peso do modo intermolecular sendo mantido fixo nos valores: 0.100, 0.130, 0.140 e 0.250. Também aqui  $T_c(p_{opt}) = cte \cong 24$  K para algum valor de  $0.13 < p_{inter} < 0.14$ .

Em vista dos resultados obtidos até aqui (i.e., a semelhança no comportamento de  $T_c$  em função dos pesos relativos dos modos simulados), utilizaremos para  $\alpha_c$  a expressão derivada a partir da fórmula de McMillan

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left[ \mu^* \ln \left( \frac{\omega_0}{T_c} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 + 0.62\lambda}{1 + \lambda} \right] \right\} \quad (5.15)$$

onde  $T_c = 19$ K no caso do  $K_3C_{60}$  e  $T_c = 30$ K no caso do  $Rb_3C_{60}$ . Além disso,  $\lambda$  e  $\omega_0$  são funções de  $(p_{inter}, p_{opt})$  dentro deste modelo. Com isso obtivemos os gráficos da Figura 5.4, onde podemos ver que, para ambos os casos, há um desvio muito pequeno do valor teórico  $\alpha_c = 1/2$  (para o fullerido de potássio  $\alpha_c \cong 0.465$  enquanto que para o fullerido de rubídio  $\alpha_c \cong 0.485$ ).

O tratamento do coeficiente isotópico não-adiabático deverá ser feito numericamente, visto que a expressão (5.14) não é possível de resolver analiticamente. Deixaremos esta tarefa para trabalho *a posteriori* da conclusão do mestrado.



**Fig. 5.4:** Comportamento do coeficiente isotópico  $\alpha_c$  em função do peso relativo do modo óptico (para vários valores de  $p_{inter}$ ), para o potássio (esquerda) com  $T_c = 19$  K, e para o rubídio (direita) com  $T_c = 30$  K. Vemos que o comportamento é muito parecido com aquele apresentado por  $T_c(p_{inter}, p_{opt})$  (ver Figuras 5.2 e 5.3).

## 6. Conclusões.

Após estudar na literatura várias características experimentais dos fulerenos chegamos a conclusão que estes constituem uma família de materiais realmente notáveis. Com diversas possíveis aplicações tecnológicas que vão desde a biotecnologia, com os endo-fulerenos e os nanotubos de carbono transportando substâncias encapsuladas em seu interior, até a nanoeletrônica, com transístores construídos a partir de nanotubos de carbono. Ainda com relação aos nanotubos, crê-se na possibilidade de se produzir objetos fabricados com fibras de carbono feitas a partir de nanotubos. Estas fibras poderiam, em princípio, ter comprimentos comparáveis com o tamanho do objeto que seria fabricado, o que levaria a um imenso avanço na área de ciência dos materiais. No entanto, o fato mais marcante sobre estes materiais é, sem dúvida alguma, que os fulerenos dopados com átomos de metais alcalinos, os fulleretos alcalinos, mostram-se condutores à temperatura ambiente e supercondutores *high- $T_c$*  a baixas temperaturas. Isso é notável, pois eles são materiais constituídos basicamente por carbono.

Realizamos também uma revisão crítica da teoria BCS da supercondutividade, nos seus aspectos teóricos, incluindo uma discussão sobre a hipótese de emparelhamento obtida originalmente por Cooper, e formulada explicitamente por Bardeen, Cooper e Schrieffer. Neste contexto, a ênfase foi colocada nas possíveis implicações experimentais dos desenvolvimentos da teoria BCS, na sua formulação de acoplamento fraco, para o caso homogêneo e isotrópico. Aspectos estes da teoria BCS que atualmente estão em questão, pelo aparecimento de temperaturas críticas elevadas, principalmente nos cupratos, nos fulleretos, e agora por último nos diboratos.

Mostramos, nesta revisão como surge o gap de energia e a temperatura crítica nas equações de Gor'kov, que governam o estado supercondutor. Nosso objetivo nesta for-

mulação foi mostrar os pressupostos assumidos na derivação destas expressões bastante conhecidas da teoria BCS, para posteriormente questioná-las na formulação não adiabática da supercondutividade, de Grimaldi e colaboradores. Esta formulação baseia-se na incorporação de correções de vértices além da teoria BCS convencional, utilizando o método perturbativo. Embora o método perturbativo não tenha sido exposto nesta dissertação, o que teria nos demandado um tempo e espaço do qual não dispunhamos para desenvolver este trabalho, consideramos que a revisão da teoria não adiabática de Grimaldi et al. foi muito proveitosa para aprender como se realizam os cálculos teóricos de correção de vértices, tarefa que, como se mostrou, não é simples ou trivial.

Desta revisão, obtivemos os elementos necessários para propor uma generalização das técnicas diagramáticas de Grimaldi et al., implementando a partir de seus resultados, um modelo multifonônico utilizando lorentzianas truncadas. Vemos, a partir de nossos resultados que os efeitos não-adiabáticos introduzidos pelas correções de vértices modificam consideravelmente o valor da temperatura crítica, aumentando significativamente o seu valor absoluto se comparado com a expressão de McMillan (ver gráficos nas Figuras 5.2 e 5.3). O nosso tratamento permite considerar esta tendência a maiores valores absolutos de  $T_c$  para vários modos fonônicos do sistema. Sendo assim, observamos diversos aspectos.

Em primeiro lugar, para entender melhor o comportamento da  $T_c$  em função dos pesos dos modos vibracionais, primeiro relembremos alguns pontos. Vimos que  $m \equiv \omega_D/E_F$ , e que definimos  $\omega_D$  como uma média logarítmica sobre as frequências para este modelo de três lorentzianas truncadas, com posições e larguras fixas. Portanto, determinada configuração de pesos espectrais  $p_i$  se reflete no valor de  $\omega_D$ . Por exemplo, se fizermos  $p_{inter} = 1$ , então a condição de normalização obriga que  $p_{opt} = p_{intra} = 0$ . Neste caso  $\omega_D$  terá algum valor próximo da frequência central da lorentziana que representa o modo intermolecular. Se, a partir deste momento, aumentarmos gradativamente o valor de  $p_{opt}$ , reduzindo  $p_{inter}$  e mantendo fixo  $p_{intra} = 0$ , ocorrerá um incremento no valor de  $\omega_D$  até próximo à frequência central do modo óptico (quando  $p_{inter} = p_{intra} = 0$  e  $p_{opt} = 1$ ).

Portanto, tendo em vista esta última análise, quando fixamos  $p_{inter} = 0.250$  e obte-

mos que  $T_c$  é maximizada com o aumento do modo óptico (ver Figura 5.2), vemos que  $\omega_D = 5 - 11$  meV (algum valor entre as frequências centrais dos modos intermolecular e óptico, conforme a Tabela 5.1). Portanto,  $m \cong 0.02 - 0.04$ , o que é bem próximo do limite adiabático. Por outro lado, se  $p_{inter} = 0.100$ , então  $T_c$  é maximizada com o aumento do peso do modo intramolecular (que corresponde a  $p_{opt} \rightarrow 0$  no gráfico da Figura 5.2), resultado oposto ao anterior. Neste último caso no entanto,  $\omega_D$  é muito mais próximo de 130 meV (devido ao grande peso do modo intramolecular), o que produz um fator de Migdal  $m \sim 0.5$ , que mostra portanto um resultado fortemente não-adiabático. O problema com este resultado, é que a expressão para  $T_c$  não-adiabática foi obtida a partir de um tratamento perturbativo que considera  $m$  algum valor finito maior que zero, mas ainda assim pequeno. Portanto, qualquer resultado obtido com base em  $m$  grande (ou seja,  $m \sim 1$ ) não é confiável. Sendo assim, selecionamos parte do resultado apresentado na Figura 5.2 como sendo a informação física que procurávamos: a temperatura crítica é maximizada privilegiando o acoplamento elétron-fônon com os modos de vibração da rede com frequências intermediárias. A outra parte do resultado, que mostra uma maximização da  $T_c$  para o aumento do modo intramolecular, será considerada como uma solução não física.

Em segundo lugar, um aspecto que deve ser notado (que já foi mencionado no capítulo anterior) é que, fazendo essa mesma análise de variação dos pesos espectrais de três lorentzianas truncadas para uma  $T_c$  dada pela fórmula de McMillan (Eq. (5.13)), a dependência funcional de  $T_c$  com os pesos espectrais  $p_{inter}$  e  $p_{opt}$  é aproximadamente a mesma, a menos de uma constante aditiva. Ou seja, esta tendência de favorecer os modos de frequências intermediárias, que aparece para  $T_c$  não-adiabática, também ocorre para  $T_c$  adiabática (aqui dada pela fórmula de McMillan). Esta semelhança entre resultados, partindo de dois enfoques distintos, ainda não é completamente compreendido, mas pode ser que seja algum efeito de  $\mu^*$  (o pseudo potencial de Coulomb), que está presente na fórmula de McMillan, enquanto que na expressão para  $T_c$  não-adiabática os efeitos de interação coulombiana não são levados em consideração. Portanto, talvez devêssemos estudar uma maneira de obter uma expressão para  $T_c$  não-adiabática que leve em conta esta interação, para então voltar a comparar com a fórmula de McMillan. Mas este seria um trabalho para o futuro. Um

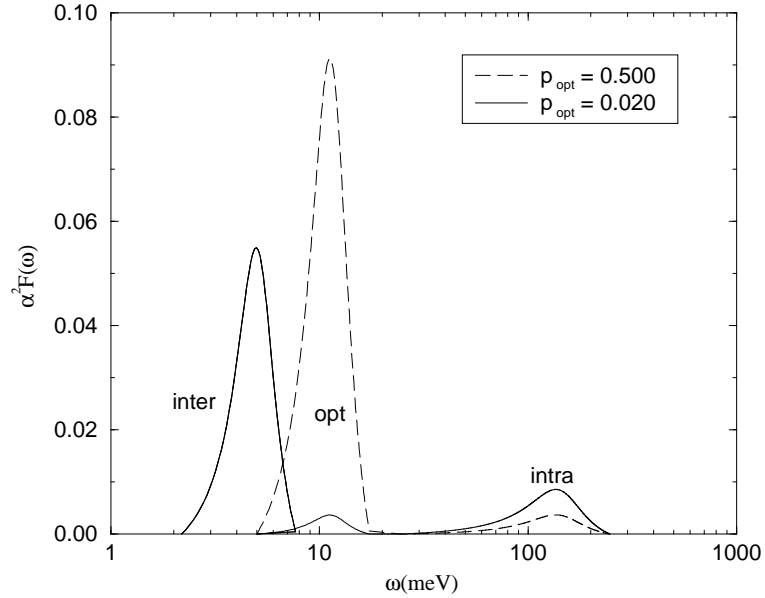
outro efeito que deverá ser levado em consideração na obtenção da  $T_c$  não-adiabática é o de auto-energia: no início da Seção 4.5, estes efeitos são desprezados ao se supor que  $\lambda \ll 1$ . No entanto, foi estimado  $\lambda \sim 0.5$ , o que não pode ser considerado muito pequeno.

Em terceiro lugar, o resultado obtido para  $\alpha_c$  não coincide com o resultado para  $T_c$  (veja os gráficos na Figura 5.4). Tanto para  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  quanto para  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ , considerando  $p_{inter}$  grande (o que tem significado físico e favorece o modo óptico para  $T_c$ , conforme discutido antes), minimiza  $\alpha_c$  quando o  $p_{opt}$  cresce. Neste sentido, o resultado não está de acordo com a teoria, pois a medida que aumentamos o peso do modo óptico (mantendo  $p_{inter} = 0.250$  fixo), seu valor se afasta do previsto teoricamente ( $\alpha_c \cong 1/2$ ). No entanto, em média, os valores de  $\alpha_c$  mais próximos de  $1/2$  (tanto para  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  quanto para  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ) ocorrem para  $p_{inter} = 0.250$ . Além disso, entre os valores máximo e mínimo há uma variação em  $\alpha_c$  de apenas 0.004 para o  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  e de 0.002 para o  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ . Cabe lembrar que nos resultados obtidos para  $\alpha_c$ , vistos nos gráficos da Figura 5.4, foi utilizada uma expressão<sup>1</sup> derivada a partir da fórmula de McMillan. Este procedimento leva em conta a semelhança entre os resultados apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3, no que diz respeito a variação da  $T_c$  em função dos pesos espectrais  $p_{opt}$  e  $p_{inter}$ , pois na definição do  $\alpha_c$  é feita a derivada de  $T_c$  em relação a  $m$  (que é função de  $p_{inter}$  e  $p_{opt}$ ), e nestes gráficos a variação de  $T_c$  é semelhante, a menos de uma constante aditiva. Portanto é razoável supor que  $\alpha_c$  possa ser aferido dessa forma. No entanto, um tratamento mais rigoroso pode ser implementado ao calcular-se numericamente a dita derivada, obtendo assim um  $\alpha_c$  não-adiabático mais consistente com este trabalho. Portanto, este resultado não é conclusivo.

Por último, apenas a título de curiosidade, temos um resultado “anedótico” que não entendemos muito bem, e nem sabemos se tem algum significado físico. Como há uma mudança de regime decrescente para crescente a medida que aumentamos o valor de  $p_{inter}$ , deve haver alguma região de vínculo entre  $p_{inter}$  e  $p_{opt}$  na qual  $T_c$  é aproximadamente constante. Procuramos este vínculo para  $T_c \approx 55$  K. O resultado deste procedimento pode ser visto no gráfico da Figura 6.1, na qual vemos duas das possíveis configurações de pesos:  $p_{opt} = 0.020$

<sup>1</sup> Isso por que a derivação de uma expressão para  $\alpha_c$  a partir da Eq. (5.14) utilizando a Eq. (4.73), dada a complexidade foi deixada para trabalho posterior.





**Fig. 6.1:** Função espectral de Eliashberg para  $p_{inter} = 0.135$  fixo e  $T_c = 55$  K cte, no caso não-adiabático. Encontramos para estes valores um contínuo de configurações para  $p_{opt}$  e  $p_{intra}$  nas quais estas condições são satisfeitas. Aqui, estão graficadas duas soluções (a linha tracejada e a linha sólida indicam  $p_{opt} = 0.020$  e  $p_{opt} = 0.500$ , respectivamente) apenas para exemplificar.

(linha tracejada) e  $p_{opt} = 0.500$  (linha sólida), mantendo  $p_{inter} = 0.135$  fixo. Note que não estamos falando de somente dois resultados possíveis com a mesma  $T_c$ . Há um contínuo de resultados com  $p_{inter} = 0.135$  fixo, e  $0 < p_{opt} < 1$  nos quais  $T_c \approx 55$  K.

# Apêndice

# A. Nonadiabatic superconductivity in $\text{K}_3\text{C}_{60}$ and $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$

— *Artigo aceito para publicação no Physica B (Elsevier, 2001)* —

## Nonadiabatic superconductivity in $\text{K}_3\text{C}_{60}$ and $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$

Saulo Schuh, and Gerardo Martínez

Instituto de Física, UFRGS, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

### Abstract

We discuss the validity of Migdal-Eliashberg theory applied to the superconductor fullerenes  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  and  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ . Recently, the relevant superconductor properties have been measured, like the isotope coefficient, the energy gap and critical temperatures for these compounds and compared with their optical properties. They all present a very disperse band of phonon frequencies, running from very small to very large energies, the latter being close to the Fermi edge. Therefore, these materials exceed the limit of validity of the adiabatic Migdal theorem, measured with a nonadiabatic parameter  $m = w_0/E_F$ , where  $w_0$  is a characteristic phonon frequency and  $E_F = 250$  meV, the Fermi level. We examine previous theories incorporating vertex corrections into the Eliashberg equations to deal with such a situation. We compare these approaches by calculating the critical temperatures using a multimodal Eliashberg spectral function  $\alpha^2F(w)$  to study the contribution of the various phononic modes. We arrive at the conclusion that the optical modes, not the intramolecular ones, are among those which maximize  $T_c$  independently of including vertex corrections or not. This result goes in the direction to understand why doped fullerenes  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  are superconductors. **Keywords:** doped fullerenes, superconductivity, vertex corrections

The alkali-doped fullerides  $A_3C_{60}$  ( $A=K, Rb, Cs$ ), with  $T_c$  about 30 K, are among the highest- $T_c$  organic superconductors. It has been commonly advocated that they are perfect candidates for normal BCS superconductors, in the sense that Migdal-Eliashberg (ME) theory should describe their superconducting properties. This is not true, however. The principal argument for that are the phonon frequencies which run up to values very close to the Fermi level. This invalidates the Migdal theorem, which states that the adiabatic approximation is valid as long as the phonons are slower than the electrons. In other words, it requires that  $w_0 \ll E_F$ , where  $w_0$  is some characteristic average phonon frequency and  $E_F$  is the Fermi level. Phononic modes, on one side, are very much spread in frequency because: (i) the slow intermolecular modes require to displace the large masses of the buckyballs, (ii) the optical modes are intermediate in frequency since alkali atoms are light, and (iii) the very fast intramolecular modes reflect the tightly bound carbon atoms in the stable geometry of the buckyballs. On the other side, the Fermi energy is very small on account of the low number of charge carriers involved in these materials. To put in numbers, the eight  $H_g$  intramolecular modes range from 30 to 200 meV; they couple to the conduction  $t_{1u}$  electron band which has a width of about 0.4 - 0.6 eV, so that  $E_F = W/2 \simeq 0.25$  eV. Therefore, the electrons and the phonons can have comparable energies.

The invalidation of Migdal's theorem for these compounds has been investigated by a number of authors [1, 2]. Such incompatibility was clearly presented by Grimaldi [3] and Cappelluti [4]. They stated that the basic set of equations for ME theory is incompatible with the available experimental data. They calculated the essential parameters of ME theory, namely, the electron-phonon coupling  $\lambda$ , the Coulomb repulsive pseudopotential  $\mu^*$ , and the relevant phonon energy  $w_0$ , from the values of the superconducting temperature  $T_c$ , the energy gap  $\Delta$ , and the isotope coefficient  $\alpha_c$ . For the case of  $Rb_3C_{60}$ , these are  $T_c = 30$  K,  $2\Delta = 10.4$  meV, and  $\alpha_c = 0.21$  [5]. By inserting these values into the left-hand side of the well-known ME equations

$$T_c = \frac{w_0}{1.2} \exp \left[ -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{2\Delta}{T_c} = 3.53 \left[ 1 + 12.5 \left( \frac{T_c}{w_0} \right)^2 \log \left( \frac{w_0}{2T_c} \right) \right], \quad (\text{A.2})$$

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1.04(1 + \lambda)(1 + 0.62\lambda)\mu^{*2}}{[\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)]^2} \right], \quad (\text{A.3})$$

where  $\lambda = 2 \int \alpha^2 F(w) dw/w$  is the e-ph coupling,  $w_0 = \exp \{ (2/\lambda) \int \log w \alpha^2 F(w) dw/w \}$  is the relevant phonon frequency and  $\alpha^2 F(w)$  is the Eliashberg spectral function, they obtained (and we have confirmed) a unique solution given by  $w_0 = 313$  K,  $\mu^* = 0.43$  and  $\lambda = 3.6$ . The problem with this result is the value for  $\lambda$ , which is too large. This is unrealistic, implying that such strong electron-phonon interaction would be a source for lattice instabilities thus preventing the formation of a superconductor state. Another point of view to deal with such situation is to look at the origin of ME theory, which was constructed by neglecting completely the vertex corrections. Such corrections, of the order of  $\lambda w_{\text{ph}}/E_F \approx 0.39$  if we consider  $w_{\text{ph}} \sim w_0 = 313$  K above, cannot be neglected. Exactly the same analysis can be done for  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  once the value for  $\alpha_c$  would be available experimentally. Nonetheless, within this simple approach, with  $T_c = 19$  K,  $w_0 \cong 318$  K and  $2\Delta = 6.3$  meV, our best estimates for  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  are  $\alpha_c = 0.14$ ,  $\mu^* = 0.38$  and  $\lambda = 2.1$ . Again, a value for  $\lambda > 1$  is obtained.

The inclusion of vertex corrections into the Eliashberg equations within a perturbative scheme has been developed by Grimaldi and coauthors [1, 6, 7]. By considering the lowest nonadiabatic contribution of vertices into the self-energy, they have proposed an equation for the critical temperature  $T_c$  which is given by

$$T_c(m, Q_c) = \frac{1.13w_0}{\sqrt{e}(1+m)} \exp \left[ \frac{m/2}{1+m} \right] \exp \left[ -\frac{1 + \lambda_Z/(1+m)}{\lambda_\Delta} \right]. \quad (\text{A.4})$$

In this expression,  $m = w_0/E_F$  is the nonadiabatic Migdal parameter,  $Q_c$  is an upper phonon momentum transfer cutoff,  $\lambda_Z(m, Q_c)$  and  $\lambda_\Delta(m, Q_c)$  are effective coupling constants related to the Eliashberg equations. Both constants are written [7] in terms of the vertex correction contributions and project into  $\lambda$  when the latter become equal to zero in the adiabatic limit  $m \rightarrow 0$ . Therefore, the exact result obtained by Combescot [8] for the weak coupling limit

is recovered in this approach.

The calculations mentioned above, however, were done assuming a single-mode Einstein model for the phonons. Therefore, we have taken the results given by eq. (1) (McMillan limit) and by eq. (4) (nonadiabatic limit) and have further investigated the dependence of  $T_c$  on the different phononic modes, by introducing a model for the Eliashberg spectral function  $\alpha^2 F(w)$  entering in the definition of  $\lambda$  and  $w_0$  (after eq. (3)). We considered three truncated Lorentzians centered at the frequencies of the intermolecular, the optic and the intramolecular modes:

$$\alpha^2 F(w) = \sum_{i=1}^3 p_i L_i(w - w_i, \Gamma_i), \quad (\text{A.5})$$

where  $p_i$  are partial weights, with  $\sum_i p_i = 1$ , and  $w_i$  and  $\Gamma_i$  are the central frequencies and their widths, respectively. See Fig. 1 for an illustration of this model. By taking appropriate parameters, namely,  $w_i = 4.96, 11.20, 136.00$  meV and  $\Gamma_i = 1.39, 3.10, 55.80$  meV, to mimic the above mentioned modes (see refs. [9, 10]), we have numerically integrated all equations to find the dependence of  $T_c$  on the partial weights entering in the electron-phonon coupling. A typical result of this procedure is given in Fig. 2, where  $T_c/w_0$  is plotted against the optical modes for various intermolecular weights, in both limits. The dependence on the third phonon modes can be read from this picture, since  $p_{\text{intra}} = 1 - p_{\text{inter}} - p_{\text{optic}}$ . We used a small cutoff  $Q_c = 0.1$  in our calculations.

The first point to notice with these results is that the nonadiabatic limit and the McMillan limit give a very similar functional shape for  $T_c(p_{\text{inter}}, p_{\text{optic}})$ , although the nonadiabatic case provides higher absolute values. We also see that the optical modes, with intermediate frequencies, optimize  $T_c$  in both limits irrespective of having included vertex corrections or not, because of the mentioned functional similarity which is monotonously increasing with  $p_{\text{optic}}$ . That means that doped fullerenes, where the optical modes are turned on, are those with better chances to be high- $T_c$  superconductors as it is indeed observed. The relevance of this result could be ascribed perhaps to the form of the electron-phonon coupling  $\lambda = 2 \int \alpha^2 F(w) dw/w$  in a multiphononic model, which tends to maximize  $T_c$  for modes

with intermediate frequencies as our numerical experience has demonstrated. Physically, we envisage an scenario where in such a hollow material like solid  $\text{C}_{60}$  the vibrating alkali atoms located in the interstitial voids in  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  provide the required electronic overlap to enhance  $T_c$ . We feel though that more quantitative arguments are needed to this respect since strong correlation effects may do play a role [10]. On the other hand, for values of  $p_i$  corresponding to intramolecular modes only ( $p_{\text{intra}} \approx 1$ )  $T_c$  is a minimum in both limits. We do not understand quite well this latter result, but it may be a consequence of the intramolecular vibrations being shallow modes extending very much in frequency, thus providing a small number of states per energy interval to form Cooper pairs.

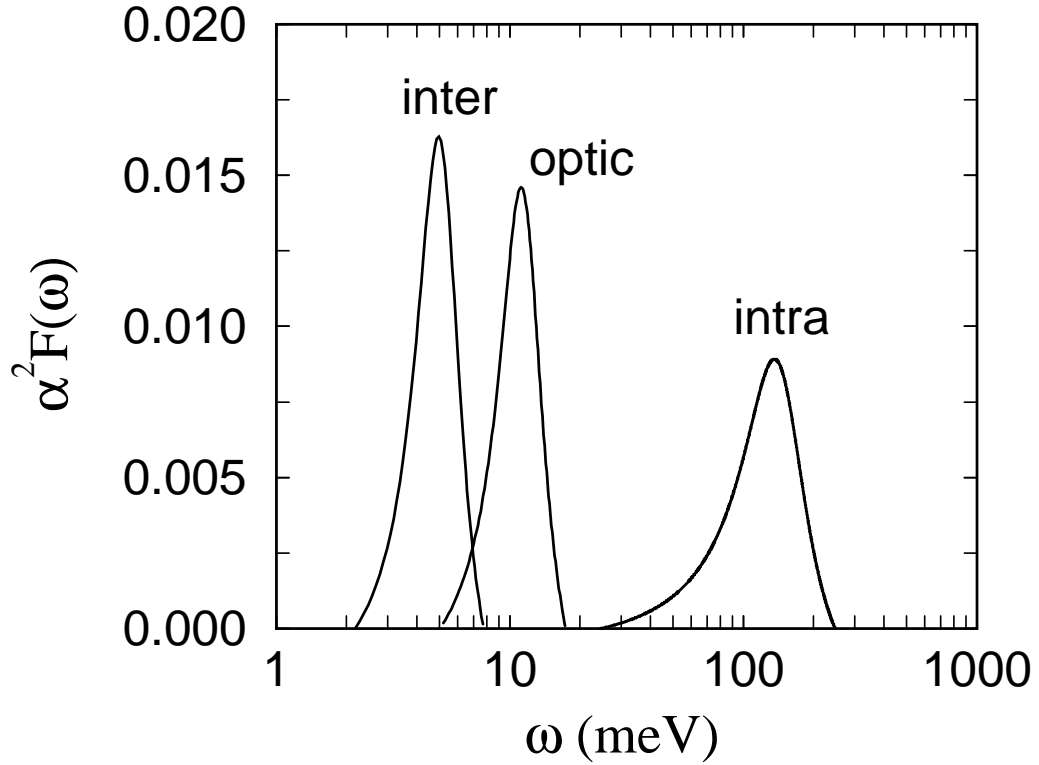
In conclusion, we have extended previous calculations to deal with nonadiabatic superconductivity in doped fullerenes  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  and  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  by considering multiphononic contributions and have found that nonadiabatic vertex corrections do not change the general trend of favoring optical modes, as it was in the adiabatic Migdal limit. Yet most important is that nonadiabaticity provides higher values for  $T_c$  and appropriate values for  $\lambda < 1$ . The latter result is no longer supporting the idea that high values of  $T_c$  and the strong-coupling limit must be a condition for having high- $T_c$  superconductivity, at least in the doped fullerenes. Further details concerning, for example, the nonadiabatic effects into the isotope coefficient and other parameters would enlight even more this situation of high- $T_c$  superconductivity in electron-doped fullerenes.

Work partially supported by CAPES and CNPq, Brazil.

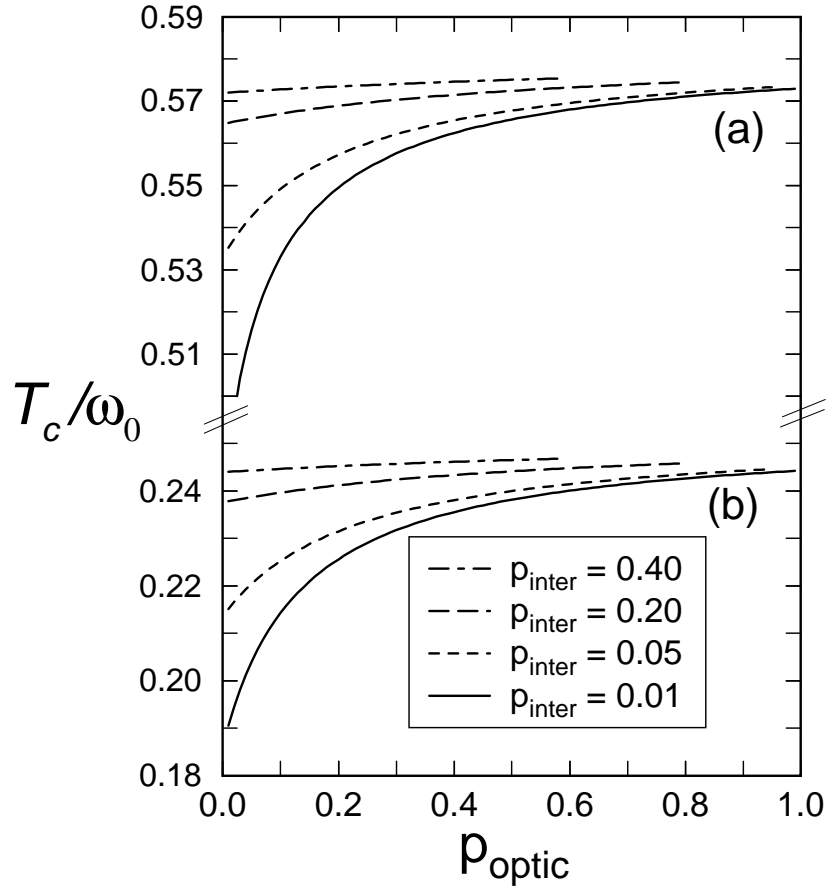
## References

- [1] C. Grimaldi et al, Phys. Rev. Lett. **75**, 1158 (1995).
- [2] E. Cappelluti et al, Phys. Rev. Lett. **85**, 4771 (2000).
- [3] C. Grimaldi et al, cond-mat/0006398
- [4] E. Cappelluti et al, cond-mat/0002221
- [5] M. S. Fuhrer et al, Phys. Rev. Lett. **83**, 404 (1999).
- [6] L. Pietronero et al, Phys. Rev. B **52**, 10516 (1995).
- [7] C. Grimaldi et al, Phys. Rev. B **52**, 10530 (1995).
- [8] R. Combescot, Phys. Rev. B **42**, 7810 (1990).
- [9] I. I. Mazin et al., Phys. Rev. B **47**, 538 (1993).
- [10] O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997).





**Fig. A.1:** Model for the Eliashberg spectral function  $\alpha^2 F(\omega)$  using three truncated Lorentzians representing the intermolecular, the optic and the intramolecular modes, respectively. This situation, which is merely for illustration purposes, corresponds to relative weights  $p_{\text{inter}} = 0.04$ ,  $p_{\text{optic}} = 0.08$ , and  $p_{\text{intra}} = 0.88$ .



**Fig. A.2:** 2D projection of  $T_c/w_0$  versus partial optical weight ( $p_{\text{optic}}$ ) for various intermolecular weights in: (a) nonadiabatic and (b) McMillan limits. Both limits have similar functional shape, although case (a) has higher absolute values than case (b). Notice that  $T_c$  is monotonously increasing with  $p_{\text{optic}}$  in all cases. There is a deep minimum at  $p_{\text{optic}} = p_{\text{inter}} \rightarrow 0$  (namely,  $p_{\text{intra}} \rightarrow 1$ ).

## Referências Bibliográficas

- [1] BENNING, P. J.; STEPNIAK, F.; POIRIER, D. M. et al. Electronic properties of K-doped  $C_{60}(111)$ : photoemission and electron correlation. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 20, p. 13843-13847, May 1993.
- [2] CAPPELLUTI, E.; GRIMALDI, C.; PIETRONERO, L. et al. Breakdown of Migdal-Eliashberg theory in  $Rb_3C_{60}$ . Disponível em: <<http://xxx.if.usp.br/ps/cond-mat/0002221>>. Acesso em: 15 fev. 2000.
- [3] CRISAN, M. *Theory of superconductivity*. Singapore: World Scientific, 1989.
- [4] CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. Probing  $C_{60}$ . *Science*, Washington, v. 242, n. 4881, p. 1017-1022, Nov. 1988.
- [5] DEGIORGI, L. Fullerenes and carbon nanotubes: from insulators to superconductors. *Adv. Phys.*, London, v. 47, n. 2, p 207-316, Mar./Apr. 1998.
- [6] ERWIN, S. C. *Buckminsterfullerenes*. New York: VCH Publishers, 1993.
- [7] ERWIN, S. C.; PEDERSON, M. R. Electronic structure of crystalline  $K_6C_{60}$ . *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 67, n. 12, p. 1610-1613, Sept. 1991.
- [8] FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. *Quantum theory of many-particle systems*. New York: McGraw-Hill, 1971.
- [9] GRIMALDI, C.; PIETRONERO, L.; STRÄSSLER, S. Nonadiabatic superconductivity. II. Generalized Eliashberg equations beyond Migdal's theorem. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 52, n. 14, p. 10530-10546, Oct. 1995.
- [10] GUNNARSSON, O. Superconductivity in fullerides. *Rev. Mod. Phys.*, Woodbury, v. 69, n. 2, p. 575-606, Apr. 1997.
- [11] GUNNARSSON, O.; EYERT, V.; KNUPFER, M. et al. Plasmon dispersion in  $A_3C_{60}$  (A=K, Rb). *J. Phys. Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 15, p. 2557-2569, Apr. 1996.

- [12] HADDON, R. C.; HEBARD, A. F.; ROSSEINSKY, R. J. et al. Conducting films of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by alkali-metal doping. *Nature*, London, v. 350, n. 6316, p. 320-322, Mar. 1991.
- [13] HEATH, J. R.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. The UV absorption spectrum of  $C_{60}$  (buckminsterfullerene): a narrow band at 3860 Å. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 87, n. 7, p. 4236-4238, Oct. 1987.
- [14] HEBARD, A. F. Superconductivity in doped fullerenes. *Physics Today*, Woodbury, v. 45, n. 11, p. 26-32, Nov. 1992.
- [15] HEBARD, A. F.; ROSSEINSKY, M. J.; HADDON, R. C. et al. Superconductivity at 18 K in potassium-doped  $C_{60}$ . *Nature*, London, v. 350, n. 6319, p. 600-601, Apr. 1991.
- [16] HOLCZER, K.; KLEIN, O.; HUANG, S. M. et al. Alkali-fullerides superconductors: synthesis, composition, and diamagnetic shielding. *Science*, Washington, v. 252, n. 5009, p. 1154-1157, May 1991.
- [17] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, London, v. 354, n. 6348, p. 56-58, June 1991.
- [18] KIEFL, R. F.; DUTY, T. L.; SCHNEIDER, J. W. et al. Evidence for endohedral muonium in  $K_xC_{60}$  and consequences for electronic structure. *Phys Rev. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 13, p. 2005-2008, Sept. 1992.
- [19] KOZIAK, M.; KASUMOV, A. Yu.; GUÉRON, S. et al. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 86, n. 11, p. 2416-2419, Mar. 2001.
- [20] KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K. et al. Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon. *Nature*, London, v. 347, n. 6291, p. 354-358, Sept. 1990.
- [21] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.  $C_{60}$ : buckminster fullerene. *Nature*, London, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

- [22] LIEBER, C.M.; ZHANG, Z. Physical properties of metal-doped fullerene superconductor. *Solid State Phys.*, San Diego, v. 48, p. 349-384, 1994.
- [23] LIECHTENSTEIN, A. I.; GUNNARSSON, O.; KNUPFER, M. et al. Plasmon damping and response function in doped C<sub>60</sub> compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 22, p. 4001-4016, May 1996.
- [24] MARSIGLIO, F.; CARBOTTE, J. P. Electron-phonon superconductivity. Disponível em: <<http://xxx.if.usp.br/ps/cond-mat/0106143>>. Acesso em: 1 jul. 2001.
- [25] MARTINS, J. L.; TROULIER, N. Structural and electronic properties of K<sub>n</sub>C<sub>60</sub>. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 46, n. 3, p. 1766-1772, July 1992.
- [26] MURPHY, D. W.; ROSSEINSKY, M. J.; FLEMING, R. M. et al. Synthesis and characterization of alkali-metal fullerenes A<sub>x</sub>C<sub>60</sub>. *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, v. 53, n. 11, p. 1321-1332, Nov. 1992.
- [27] NAGAMATSU, J.; NAKAGAWA, N.; MURUNAKA, T. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, London, v. 410, n. 6824, p. 63-64, Mar. 2001.
- [28] O'BRIEN, C.; HEATH, J. R.; CURL, R. F. et al. Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon clusters. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 88, n. 1, p. 220-230, Jan. 1988.
- [29] PEKKER, S.; FORRO, L.; MIHALY, L. et al. Orthorhombic A(1)C<sub>60</sub>: a conducting linear alkali fullerene polymer. *Solid State Commun.*, Oxford, v. 90, n. 6, p. 349-352, May 1994.
- [30] PICKETT, W. E. Electrons and phonons in C<sub>60</sub>-based materials. *Solid State Phys.*, San Diego, v. 48, p. 226-347, 1994.
- [31] PIETRONERO, L.; STRÄSSLER, S.; GRIMALDI, C. Nonadiabatic superconductivity. I. Vertex corrections for the electron-phonon interactions. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 52, n.14, p. 10516-10529, Oct. 1995.

- [32] POIRIER, D. M.; WEAVER, J. H.  $KC_{60}$  fulleride phase formation: an x-ray photoemission study. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 16, p. 10959-10962, Apr. 1993.
- [33] PUREUR NETO, P. *Supercondutividade*. Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, 1999. Notas de aula.
- [34] RICKAYZEN, G. *Green's functions and condensed matter*. New York: Academic Press, 1980.
- [35] RICKAYZEN, G. The theory of Bardeen, Cooper and Schrieffer. In: PARKS, R. D. (Ed.) *Superconductivity*. New York: Marcel Dekker, 1969. v. 1, p. 51-115.
- [36] ROHLFING, E. A.; COX, D. M.; KALDOR, A. Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 81, n. 7, p. 3322-3330, Oct. 1984.
- [37] SAITO, S.; OSHIYAMA, A. Ionic metal  $K_xC_{60}$ : cohesion and energy bands. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 44, n. 20, p. 11536-11539, Nov. 1991.
- [38] SATPATHY, S.; ANTROPOV, V. P.; ANDERSEN, O. K. et al. Conduction-band structure of alkali-metal-doped  $C_{60}$ . *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 46, n. 3, p. 1773-1783, July 1992.
- [39] SCALAPINO, D. J. The electron-phonon interaction and strong-coupling superconductors. In: PARKS, R. D. (Ed.) *Superconductivity*. New York: Marcel Dekker, 1969. v. 1, p. 449-560.
- [40] SCHÖN, J. H.; KLOC, Ch.; BATLOGG, B. Superconductivity at 52 K in hole-doped  $C_{60}$ . *Nature*, London, v. 408, n. 6812, p. 549-552, Nov. 2000.
- [41] WEAVER, J. H.; POIRIER, D. M. Solid state properties of fullerenes and fullerene-based materials. *Solid State Phys.*, San Diego, v. 48, p. 1-108, 1994.
- [42] WINTER, J.; KUZMANY, H. Potassium-doped fullerene  $K_xC_{60}$  with  $x=0,1,2,3,4$  and 6. *Solid State Commun.*, Oxford, v. 84, n. 10, p. 935-938, Dec. 1992.

- 
- [43] YILDIRIM, T.; BARBEDETTE, L.; FISCHER, J. E. et al.  $T_c$  vs carrier concentration in cubic fulleride superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 77, n. 1, p. 167-170, July 1996.

# Índice

- fcc*, 12
- anômala
  - Auto-energia, 54
- Auto
  - energias, 57
- $C_{60}$ , 3
  - Espectro de massa do, 2
- Diagramas, 45
- DOS, 11
- Dyson, 53
- Estrutura de bandas
  - $C_{60}$ , 9
  - $K_3C_{60}$ , 10
- Fulerenos
  - Endo, 4
- fullerene
  - buckminster, 3
- Gap, 32, 34
- Gork'ov
  - equações de, 28
- HOMO, 9
- ladders, 58
- LUMO, 9
- Nanotubos, 8
- Polímeros, 12
- Ponta
  - de prova nanométrica, 7
- Prêmio Nobel, 3
- Quiralidade, 5
- Susceptibilidade ac, 14
- $T_c$ 
  - grafite intercalado, 1
  - hole-doped-fulerides, 1
  - $Rb_3C_{60}$ , 1
  - $RbCs_2C_{60}$ , 1
- Toro, 6
  - composto, 6
- Truncadas
  - Lorentzianas, 76
- Vértice
  - correção de, 40
- Valência
  - concentração de, 14
- vibracionais
  - modos, 13