

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Departamento de Física

Interação Elétron-Fônon e Elétron-Elétron: Modelo de Anderson-Morel

Murilo Kessler de Azambuja

Porto Alegre, Rio Grande do Sul

2022

Murilo Kessler de Azambuja

Interação Elétron-Fônon e Elétron-Elétron: Modelo de Anderson-Morel

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Departamento de Física

Orientador: David Möckli

Porto Alegre, Rio Grande do Sul

2022

Murilo Kessler de Azambuja

Interação Elétron-Fônon e Elétron-Elétron:

Modelo de Anderson-Morel/ Murilo Kessler de Azambuja. – Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2022-

60 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: David Möckli

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física

Departamento de Física, 2022.

1. supercondutividade. 2. interação elétron-fônon. 2. transformação de Schrieffer-Wolff. I. David Möckli. II. Universidade Federal do Rio Grande do sul. III. Instituto de Física. IV. Interação Elétron-Fônon e Elétron-Elétron: Modelo de Anderson-Morel

Murilo Kessler de Azambuja

Interação Elétron-Fônon e Elétron-Elétron: Modelo de Anderson-Morel

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física.

Trabalho aprovado. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 24 de novembro de 2022:

Orientador
David Möckli

Professor
Paulo Pureur

Professor
Christopher Thomas

Porto Alegre, Rio Grande do Sul
2022

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, canina e humana, aos que estão presentes e aos que não estão mais. Muito obrigado ao meu pai e à minha mãe pela inspiração de vida e por me apoiarem e incentivarem a percorrer esse caminho do conhecimento científico, que é longo, difícil e muitas vezes pouco reconhecido no país em que vivemos. Muito obrigado à minha irmã, que além de ser uma grande inspiração e uma ótima companheira culinária, sempre esteve do meu lado e às vezes me emprestava os ouvidos para eu falar as minhas "fisiquíces", alegrias ou desesperanças. Muito obrigado a todos animais de estimação que recebem voz através da minha mãe. Àqueles que já se foram, Max, Tabata e Chanel, vocês ficam na lembrança. Àqueles que ainda estão, Goldô, Fiapinho, Bebê, Fofão, Piquirita, Darin, Farofa e Aipim, sua companhia é essencial. Agradeço à Bruna, minha companheira de vida toda. Lembro que desde criança sabia que os nossos caminhos estariam entrecruzados por toda vida e a cada dia que passa tenho mais certeza disso. Já dizia Gilberto Gil, "O nosso amor é como um grão [...] morre e nasce trigo, vive e morre pão", e dele ninguém duvida. Que a gente continue se encontrando e reencontrando eternamente, seja lá qual for a direção que nossas andanças no levem. Agradeço à minha vó, que ainda vive através de mim em tudo que faço. Minha musa, nunca vou esquecer suas panquecas de banana, os bolinhos de chuva, teu bolo "Glória" com cobertura de goiabada, os almoços em família, o purê de batatas com arroz "molhadinho" e bife à milanesa, nossos lanches da tarde, com cafézinho preto e pão quentinho feito em casa, tua poesia, música e arte de viver. As lembranças são demais para listar. Tua companhia é para a vida toda, mas ainda sim é muito difícil lidar com tua ausência física. Muito obrigado por me ajudar a "vermelhor" a vida e, parafraseando Caetano Veloso, "Eu sei que vou te amar, por toda minha vida" esse verso é pra ti.

Agradeço também à todos amigos e colegas que fiz ao longo dos anos. Buja, Borges, Alice e Carol, cada vez que a gente se encontra a vida fica mais alegre. Heitor, Beckel, Fran e, principalmente, Jack e Artur. Apesar da distância, eu tenho muito amor por todos vocês. Nossas memórias vão ter lugares especiais em mim para sempre. Bernardo, Ed e Neto, sem vocês a graduação seria bem mais tediosa e, certamente, bem mais solitária. Obrigado por sempre estarem lá para comer um pastel na vilinha e aproveitar uma cerveja. Agradeço à todos que fizeram parte do Café da Física, certamente vocês fizeram esse último semestre passar de forma mais leve. Agradeço também à Duda, Vitória, Ana, Augusto, Tainá, Leo, William e tanto outros colegas que, de alguma forma, passaram pela minha graduação e a tornaram mais proveitosa, inspiradora e satisfatória.

Agradeço ao meu orientador David Möckli pela parceria, dedicação e discussões enriquecedoras ao longo da confecção deste trabalho. Foi um prazer trabalhar com você.

Agradeço aos professores Christopher Thomas e Paulo Pureur por disponibilizarem seu tempo para fazer parte da banca, pela leitura atenta e comentários carinhosos sobre meu trabalho.

Aos professores que passaram pela minha vida, do ensino médio à universidade. Primeiramente agradeço aos professores Milton e Fabiano, que me acolheram no laboratório de matéria condensada desde cedo. Rogério, Artur, Roger, Marina, Ana Maria Daniele Adriano, Duda, César, Jana, Cássio, Cida, Marcelino, Ana Maestri, Alexandre, Gugu, Pedro Grande, Ricardo Rego, Sandra, Sílvio e Alan, tem um pouquinho de vocês em cada palavra deste trabalho.

*"[...]O melhor lugar do mundo é aqui
E agora
Aqui onde indefinido
Agora que é quase quando
Quando ser leve ou pesado
Deixa de fazer sentido
Aqui de onde o olho mira
Agora que o ouvido escuta
O tempo que a voz não fala
Mas que o coração tributa"
(Gilberto Gil, Aqui e Agora)*

Resumo

A teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) da supercondutividade é um exemplo paradigmático da física quântica de muitos corpos. Ela se baseia em um Hamiltoniano modelo que postula uma interação atrativa entre elétrons com energias próximas à energia de Fermi, o que leva ao surgimento de uma fase supercondutora. Apesar de seu grande sucesso em descrever supercondutores metálicos de baixa temperatura crítica, a teoria por si só não elucidava as origens microscópicas da interação elétron-elétron atrativa, além de não incluir a repulsão Coulombiana entre elétrons no modelo, não discutindo qual sua contribuição para a formação de um estado supercondutor. A fim de obter informações sobre a origem microscópica da interação elétron-elétron atrativa, analisamos um Hamiltoniano de elétrons e fônons interagentes. Através de uma transformação de Schrieffer-Wolff, obtemos uma interação efetiva entre elétrons através da interação elétron-fônon que, dentro de um certo regime, nos fornece o Hamiltoniano da teoria BCS. Além disso, ao considerar no Hamiltoniano um termo de repulsão Coulombiana, obtemos o modelo de Anderson-Morel o qual mostra que, por se tratar de uma interação retardada, a interação elétron-fônon atenua os efeitos da interação repulsiva e favorece a formação de um estado supercondutor.

Palavras-chave: modelo de Anderson-Morel. interação elétron-fônon. transformação Schrieffer-Wolff.

Abstract

The Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theory is a paradigmatic example in the physics of many-body quantum mechanics. It is based on a model Hamiltonian in which an attractive interaction between electrons with energies near the Fermi energy is postulated, giving rise to a superconducting phase. Even though it succeeded in explaining the low critical temperature metallic superconductors, the theory for itself have some shortcomings. For example, doesn't elucidate the microscopic origins of the attractive electron-phonon interaction and also doesn't include the Coulomb repulsion between electrons, not discussing it's role in the formation of a superconducting phase. With the goal of obtaining more information about the microscopic origin of the electron-electron attractive interaction, we apply a Schrieffer-Wolff transformation in a interacting electron and phonon Hamiltonian, arising in an effective electron-electron interaction obtained from the electron-phonon interaction and show that with certain approximations we obtain the model Hamiltonian from the BCS theory. By including a Coulomb repulsion term between electrons in the interacting electron-phonon Hamiltonian, we obtain the Anderson-Morel model, which shows that the electron-phonon interaction, by having the characteristics of a retarded interaction, plays an essential role in attenuating the effects of the repulsive Coulomb interaction and favors the formation of a superconducting phase.

Keywords: Anderson-Morel model. electron-phonon interaction. Schrieffer-Wolff transformation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação simplista da interação elétron-fônon em um sólido. Em (a), vemos que a passagem de um elétron (representado pela seta preta horizontal) pode atrair os íons da rede cristalina, gerando um acúmulo de cargas positivas. Em (b), este acúmulo pode atrair outro elétron que passa pela região, de forma que ocorreu uma interação atrativa indireta entre os elétrons.	15
Figura 2 – Diagramas de Feynman da Eq. (2.4). Em (a) temos representado o termo $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}\sigma}$, onde um elétron incidente no estado $\mathbf{k}\sigma$ é espalhado através da absorção de um fônon com momentum \mathbf{q} , de forma que o estado final do elétron é $\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma$. Analogamente, em (b), temos representado o termo $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$, onde um elétron no estado $\mathbf{k}\sigma$ é espalhado através da emissão de um fônon de momentum $-\mathbf{q}$, de modo que o estado final do elétron é $\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma$	18
Figura 3 – Representação gráfica da interação elétron-elétron efetiva.	27
Figura 4 – Representação gráfica de termos bilineares nos operadores bosônicos.	28
Figura 5 – Momentum dos estados de uma partícula de cada elétron do par, para valores arbitrários de \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 dentro da casca de energia $0 \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, acima de uma superfície de Fermi completamente preenchida, representada pela área sombreada.	29
Figura 6 – Representação do momentum do centro de massa \mathbf{K} do estado do par eletrônico a partir dos estados de uma partícula de cada elétron. Apenas quando \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 estão conjuntamente dentro da casca esférica $\xi_F \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \xi_F$ é que teremos formação de pares.	30
Figura 7 – (a) Dispersão de energia das quasipartículas em função de $\xi_{\mathbf{k}}$ (curva preenchida). Para $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, temos que $E_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}} $, de modo que a dispersão se torna idêntica à dispersão de um gás de elétrons (curva tracejada). (b) $ u_{\mathbf{k}} ^2$ e $ v_{\mathbf{k}} ^2$ em função de $\Delta_{\mathbf{k}}$	38
Figura 8 – Variação de $\Delta(\epsilon)$ ao longo da banda eletrônica que será considerada na integração. Note que para diferentes regiões de energia o gap muda de valor.	45
Figura 9 – Em (a) vemos a dependência esquemática de Δ em função da energia ϵ . Em (b) a nova dispersão das quasipartículas no modelo de AM (curva preenchida). Veja que quando $\epsilon = \pm\hbar\omega_D$, o gap muda de valor de modo a se adaptar à interação, minimizando a energia do sistema. As curvas tracejadas indicam as disperções para gaps de energia constantes $E_1 = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_1 ^2}$ e $E_2 = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_2 ^2}$	48

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	O sólido como um sistema de muitas partículas	11
1.2	Elétrons de valência e a rede cristalina	12
2	SISTEMA DE ELÉTRONS E FÔNONS INTERAGENTES	17
2.1	Hamiltoniano de elétrons e fônons	17
2.2	Interação elétron-elétron efetiva	19
2.2.1	Transformação de Schrieffer-Wolff	19
2.2.2	Determinação do gerador S	21
2.2.3	Hamiltoniano efetivo	25
3	TEORIA BCS	29
3.1	O Hamiltoniano BCS	29
3.2	Gap de energia e quasi-partículas	31
4	MODELO DE ANDERSON-MOREL	41
4.1	Hamiltoniano efetivo com repulsão Coulombiana	42
4.2	Gap de energia no modelo de Anderson-Morel	44
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE A – GÁS DE ELÉTRONS LIVRES	53
	APÊNDICE B – DINÂMICA DA REDE CRISTALINA: FÔNONS	57
	APÊNDICE C – IDENTIDADES DE COMUTADORES	58
	APÊNDICE D – DIAGONALIZAÇÃO POR UMA TRANSFORMAÇÃO DE SIMILARIDADE	59
	APÊNDICE E – SOLUÇÃO DA INTEGRAL PARA O GAP DE ENERGIA DO MODELO DE AM EM $T = 0$	60

1 Introdução

1.1 O sólido como um sistema de muitas partículas

Um sólido é um sistema de muitas partículas onde a quantidade usual de corpos que o compõem é da ordem de 10^{23} átomos por cm^3 . Termodinamicamente, sabemos bem as condições necessárias para que um sólido seja formado, de forma que é possível encontrar uma configuração que minimiza a energia do sistema de modo a atingir o equilíbrio. Por outro lado, pensar no mesmo problema por métodos de primeiros princípios é uma situação bem mais desafiadora. Em teoria, sempre é possível, através da equação de Schrödinger, calcular a função de onda e a energia de ligação do sistema como um todo, mas para isso devemos saber detalhadamente os estados de cada partícula e os potenciais de interação entre cada uma delas. Rapidamente, vemos que esta tarefa se torna impraticável a medida que o número de partículas aumenta. Porém, quando consideramos algumas características básicas de um sistema de matéria condensada, vemos que não é necessário tratá-lo em tanto detalhe, uma vez que existem algumas observações e suposições a serem feitas sobre sistema que simplificam enormemente o problema, sem afetar a aplicabilidade do modelo em materiais reais.

A primeira observação que pode ser feita sobre um sistema de matéria condensada é sobre a organização de suas partículas em arranjos cristalinos periódicos. Cada sólido possui uma distância característica que representa as distâncias entre átomos no material. Estas distâncias características fazem parte dos *parâmetros de rede* que definem cada estrutura cristalina e são usualmente da ordem de alguns décimos de nanômetros (nm) (KITTEL, 2005). Estas distâncias são tais que minimizam a repulsão coulombiana entre os átomos ou moléculas no sólido.

Além disso, quando vemos a extensão das funções de onda eletrônicas em um átomo, vemos que os elétrons de níveis de energia mais internos, algumas vezes com energias de ligação da ordem de centenas ou milhares de elétron-volts, possuem funções de onda muito localizadas, que se estendem por distâncias muito menores do que os parâmetros de rede cristalina do sólido. Os elétrons de valência, por outro lado, estão fracamente ligados ao átomo e portanto possuem funções de onda que se estendem por distâncias significativas dentro do sólido. Em alguns casos extremos, como em alguns sistemas metálicos simples, os elétrons de valência são tão fracamente ligados aos núcleos que eles podem ser considerados em boa aproximação como elétrons livres. Isso sugere que serão estes elétrons menos ligados aos núcleos que terão maior influência sobre as ligações químicas e sobre a dinâmica geral do sistema, uma vez que irão interagir com os átomos e elétrons dos vizinhos mais próximos na rede cristalina (RÖSSLER, 2009).

As considerações feitas acima motivam a conceber os átomos de um sólido como compostos de duas partes com propriedades distintas: Os “*caroços iônicos*” ou simplesmente íons, compostos pelos núcleos atômicos e os elétrons fortemente ligados ao átomo, e os *elétrons de valência*, com pequenas energias de ligação. Os caroços iônicos, por conter o núcleo atômico, são muito mais massivos que os elétrons das camadas de valência, de forma que o tempo característico de sua dinâmica é mais lento que o tempo característico eletrônico. Além disso, eles não possuem a carga total do núcleo atômico, uma vez que os elétrons das camadas internas blindam parte de sua carga elétrica positiva. Estas distinções essenciais entre os caroços iônicos (massivos e positivos) e os elétrons de valência (leves e negativos) serão essenciais para discussão da dinâmica do sistema.

1.2 Elétrons de valência e a rede cristalina

Com a discussão feita acima, é natural considerarmos que o Hamiltoniano do sólido terá a forma genérica (RÖSSLER, 2009)¹

$$H_s = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion}. \quad (1.1)$$

O primeiro termo diz respeito somente à dinâmica dos elétrons de valência e pode ser dado por um termo cinético e outro de repulsão Coulombiana:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}, \quad (1.2)$$

onde \mathbf{p}_i , \mathbf{r}_i são os operadores de momentum e posição do i -ésimo elétron, respectivamente, N_e é o número de elétrons do sistema, m é a massa do elétron, $e < 0$ é a carga elementar e ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo. O segundo termo trata sobre a dinâmica dos caroços iônicos e é dado por

$$H_{ion} = \sum_{n=1}^{N_I} \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N_I} V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m), \quad (1.3)$$

onde M_n , \mathbf{P}_n e \mathbf{R}_n são a massa, o operador momentum e o operador posição do n -ésimo caroço iônico, N_I é o número de íons no cristal e $V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ é o potencial de interação entre os íons. Por fim, o último termo trata da interação entre os elétrons de valência e os caroços iônicos e é da forma

$$H_{el-ion} = \sum_i^{N_e} \sum_n^{N_I} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n), \quad (1.4)$$

¹ Por simplicidade, não serão consideradas interações oriundas do spin nuclear ou eletrônico. Para os sistemas que serão tratados aqui, assume-se que estas interações são nulas ou desprezíveis e o spin eletrônico será utilizado apenas quando necessário satisfazer o princípio de exclusão de Pauli.

onde $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$ é um potencial de interação genérico entre os elétrons e os íons da rede.

Para obter uma forma mais explícita da Eq. (1.1), podemos considerar que em um sólido com arranjo cristalino periódico, os íons se encontram nas proximidades de sua posição de equilíbrio \mathbf{R}_n^0 e qualquer deslocamento é dado uma pequena perturbação $\delta\mathbf{R}_n$. Desta forma a posição do n-ésimo íon é dada por

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^0 + \delta\mathbf{R}_n. \quad (1.5)$$

Assim, se os $\delta\mathbf{R}_n$ forem suficientemente pequenos, temos que $V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ e $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$ serão dados por

$$V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0 + \delta\mathbf{R}_n - \delta\mathbf{R}_m) = V(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0) + \delta V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m). \quad (1.6)$$

e

$$v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) = v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n^0 - \delta\mathbf{R}_n) = v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n^0) + \delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (1.7)$$

onde $\delta V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ e $\delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$ são obtidos através de uma série de Taylor apropriada em torno dos deslocamentos da posição de equilíbrio.

Desta forma, com as equações (1.1), (1.2), (1.3), (1.4), (1.6) e (1.7), o Hamiltoniano completo de um sólido ² é dado por

$$\begin{aligned} H_s = & \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_n^{N_I} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n^0) \\ & + \sum_n^{N_I} \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N_I} V(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m=1 \\ n \neq m}}^{N_I} \delta V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_n^{N_I} \delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Na primeira linha da Eq. (1.8) temos todo fenômeno que depende apenas das coordenadas eletrônicas \mathbf{r}_i e \mathbf{p}_i . Estes termos representam a dinâmica de elétrons interagindo entre si, através da repulsão Coulombiana, e com a configuração estática de equilíbrio dos caroços iônicos, através de um potencial eletrostático $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n^0)$. Destes termos obtemos, por exemplo, os orbitais eletrônicos do sistema, as bandas do sólido, a densidade de estados eletrônica ou a contribuição eletrônica para a condutividade térmica e o calor específico.

Na segunda linha temos todo fenômeno que depende apenas das coordenadas iônicas \mathbf{R}_n e \mathbf{P}_n , representando a dinâmica dos caroços iônicos interagindo entre si através de um potencial eletrostático, dado pela configuração de equilíbrio do sólido cristalino, e

² Em um sistema de elétrons não-relativísticos e sem efeitos oriundos do spin nuclear ou eletrônico.

de um potencial genérico $\delta V(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$, que depende da posição dos íons em cada instante de tempo. Ao se estabelecer relações de quantização para as coordenadas iônicas, estes termos darão origem aos fônons: vibrações coletivas quantizadas da rede cristalina. Serão estas excitações coletivas que irão determinar características do sólido como a contribuição iônica do calor específico e a elasticidade de um sólido (RÖSSLER, 2009).

Na terceira linha temos os fenômenos que dependem tanto das coordenadas eletrônicas quanto das coordenadas iônicas, representando a interação entre os dois sistemas através do potencial $\delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$. Veremos que a partir das interações entre estes dois sistemas é possível obter uma interação efetiva entre pares de elétrons mediada por fônons que é atrativa dentro de uma determinada faixa de energia. Assim, alguns pares de elétrons formam estados ligados chamados de pares de Cooper, gerando um condensado eletrônico que dará origem ao fenômeno da supercondutividade.

Para obter o comportamento e a descrição de um sólido através da Eq. (1.8) é necessário resolver a equação de Schrödinger

$$H_s \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_n\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_n\}), \quad (1.9)$$

onde $\{\mathbf{r}_i\}$ e $\{\mathbf{R}_n\}$ representam todas as configurações das coordenadas de cada partícula do sistema que, em geral, dependem do tempo. Contudo, a Eq. (1.9) claramente não é analiticamente solucionável. Nela temos diversos fenômenos de naturezas distintas ocorrendo simultaneamente, desde condutividade elétrica e térmica surgindo da mobilidade dos elétrons e íons, até supercondutividade. Por esse motivo, usualmente resolve-se este Hamiltoniano (ou partes dele) empregando-se aproximações, supondo que dentro de certos regimes cada um dos fenômenos pode ser considerado independente um do outro. Usualmente emprega-se a aproximação de Born-Oppenheimer (RÖSSLER, 2009), na qual considera-se que a dinâmica dos elétrons de valência do material é independente da dinâmica dos caroços iônicos, de forma que o estado eletrônico do sistema dependerá apenas de cada configuração estática dos íons em um determinado instante.

Esta aproximação pode ser justificada ao se considerar os íons e elétrons de valência em um sólido como dois sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Nesta concepção, assumimos equilíbrio termodinâmico do sistema como um todo, de forma que os sistemas eletrônicos e iônicos terão as mesmas temperaturas T_e e T_{ion} , respectivamente. Pelo teorema da equipartição da energia (SALINAS, 2001), temos que os dois sistemas terão as mesmas contribuições para a energia livre do sistema por grau de liberdade, pois

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T_e \quad (1.10)$$

e

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T_{ion}, \quad (1.11)$$

onde κ_B é a constante de Boltzmann. De modo que, pelo equilíbrio térmico,

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M} \right\rangle, \quad (1.12)$$

ou ainda, se $\langle \mathbf{p}_i \rangle = m \langle \mathbf{v}_i \rangle$ e $\langle \mathbf{P}_n \rangle = M \langle \mathcal{V}_n \rangle$, onde $\langle \mathbf{v}_i \rangle$ e $\langle \mathcal{V}_n \rangle$ são respectivamente as velocidades médias dos elétrons e dos íons da rede no equilíbrio térmico, temos

$$\frac{\langle \mathbf{v}_i^2 \rangle}{\langle \mathcal{V}_n^2 \rangle} = \frac{M}{m}. \quad (1.13)$$

Como a razão $M/m \approx 10^4$ ³, a Eq. (1.13) indica que os elétrons se movem, em média, a velocidades muito maiores que a velocidade média dos caroços iônicos. Desta forma, sempre que ocorre alguma mudança na posição dos caroços iônicos devido a flutuações térmicas, é esperado que os elétrons se reconfigurem quase que instantaneamente, adotando sempre a configuração de menor energia correspondente ao novo arranjo iônico e garantindo que o sistema permaneça em equilíbrio.

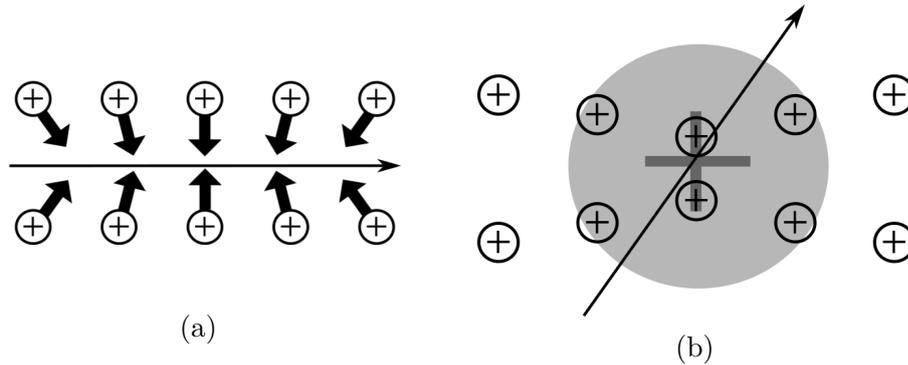


Figura 1 – Representação simplista da interação elétron-fônon em um sólido. Em (a), vemos que a passagem de um elétron (representado pela seta preta horizontal) pode atrair os íons da rede cristalina, gerando um acúmulo de cargas positivas. Em (b), este acúmulo pode atrair outro elétron que passa pela região, de forma que ocorreu uma interação atrativa indireta entre os elétrons.

Neste caso, os dois sistemas estarão essencialmente descoplados, de forma que a dinâmica de um não interfere diretamente na dinâmica do outro. Tecnicamente, o que está sendo feito neste caso é desconsiderar o potencial $\delta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$ na Eq. (1.8), que acopla a dinâmica eletrônica com a dinâmica da rede iônica. Isso é equivalente a considerar que os dois sistemas não trocam calor, realizando apenas transformações adiabáticas. Uma vez que permitimos a interação entre os dois sistemas através do potencial de interação, também permitimos que os dois sistemas troquem calor e interajam de formas "não adiabáticas".

É razoável pensar que a interação entre os elétrons de valência e a rede iônica será em média nula, uma vez que em geral os dois sistemas interagem de forma não

³ A razão entre as massas do próton e do elétron é aproximadamente $m_p/m_e \approx 1836$ (Van Dyck et al., 1985). Por exemplo, para um átomo de alumínio (massa atômica $\approx 27u$), a razão $M/m \approx 5 \times 10^4$.

coerente por causa, por exemplo, da temperatura, que destrói qualquer fenômeno que possa emergir desta interação. Em alguns sistemas, no entanto, existem certas condições de temperatura que permitem uma interação coerente entre os dois sistemas, de forma que são formados estados duradouros no sólido. Os supercondutores convencionais são um exemplo emblemático deste tipo de sistema, onde a interação entre elétrons e fônons ocorre por meio de uma polarização da rede cristalina pela passagem de um elétron. Esta polarização gera um acúmulo de carga positiva que permanece por um certo tempo mesmo após a passagem do elétron. Um outro elétron que passa pelas proximidades da região polarizada pode ser atraído pela carga positiva excedente, de forma que, indiretamente, os dois elétrons sentiram uma atração efetiva entre eles. Essa situação pode ser vista esquematizada na Figura 1. Nos capítulos a seguir veremos em mais detalhes as particularidades desta interação e como que um estado supercondutor pode emergir a partir dela.

No capítulo 2 discutiremos as origens microscópicas da interação elétron-elétron efetiva a partir de um Hamiltoniano de elétrons e fônons acoplados. A partir deste sistema, fazemos uma transformação de Schrieffer-Wolff (SW) para obter um Hamiltoniano transformado com uma interação efetiva entre elétrons, mediada por fônons, que é atrativa dentro de um certo regime de energia. No capítulo 3 simplificamos o Hamiltoniano transformado para obter o Hamiltoniano modelo da teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Introduzimos um campo médio ao modelo (o gap de energia supercondutor) e diagonalizamos o Hamiltoniano para obter a dispersão de energia das excitações elementares do sistema e uma equação para determinar o gap em função da temperatura. No capítulo 4 introduzimos um termo de repulsão Coulombiana entre elétrons ao Hamiltoniano original. Utilizando a transformação SW, obtemos um Hamiltoniano transformado com a mesma interação elétron-elétron efetiva obtida anteriormente, porém com um termo adicional de repulsão Coulombiana. Simplificamos o Hamiltoniano transformado para obter o modelo de Anderson-Morel (AM) e concluímos que o termo adicional repulsivo não impede a formação de um gap de energia, apenas suprime parcialmente a interação elétron-fônon. No capítulo 5 apresentamos algumas considerações finais e concluímos o trabalho.

2 Sistema de elétrons e fônons interagentes

Neste capítulo descreveremos o gás de elétrons acoplado com a rede cristalina. As oscilações harmônicas da rede, assim como em um oscilador harmônico quântico usual, podem ser quantizadas, dando origem as quasi-partículas que chamamos de fônons (ver Apêndice B). Além disso, permitimos a interação entre os dois sistemas no limite de interações fracas, de forma que os elétrons irão sentir o movimento dos caroços iônicos como uma pequena perturbação no potencial periódico da rede. Isso pode ser entendido como uma emissão/absorção de fônons por elétrons do sólido, tornando os sistemas acoplados.

2.1 Hamiltoniano de elétrons e fônons

Analogamente ao que foi discutido na seção 1.2, o sistema de elétrons e fônons pode ser descrito por um Hamiltoniano que pode ser retirado da Eq. (1.8). Desconsiderando neste primeiro momento a repulsão Coulombiana (trataremos sistemas com repulsão eletrônica no capítulo 4), o Hamiltoniano do sistema será composto de três termos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el-ion}, \quad (2.1)$$

onde, em segunda quantização (RÖSSLER, 2009) (COMBESCOT, 2022)

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_{ion} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}, \quad (2.3)$$

$$\mathcal{H}_{el-ion} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}). \quad (2.4)$$

Os operadores $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) e $a_{\mathbf{q}}^\dagger$ ($a_{\mathbf{q}}$) são respectivamente os operadores de criação (destruição) de elétrons com momentum \mathbf{k} e spin σ e fônons de momentum \mathbf{q} , que obedecem as seguintes relações

$$\{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}\} = 0, \quad \{c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (2.5)$$

$$[a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}, \quad [a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}'}] = 0, \quad [a_{\mathbf{q}}^\dagger, a_{\mathbf{q}'}^\dagger] = 0, \quad (2.6)$$

onde $\{, \}$ denota relações de anticomutação e $[,]$ relações de comutação, lembrando que os operadores fermiônicos ($c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ e $c_{\mathbf{k}\sigma}$) comutam com os operadores bosônicos ($a_{\mathbf{q}}^\dagger$ e $a_{\mathbf{q}}$). As equações (2.2) e (2.3) representam termos de elétrons e fônons livres no material, respectivamente. Os elétrons livres possuem dispersão $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ onde $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ é a

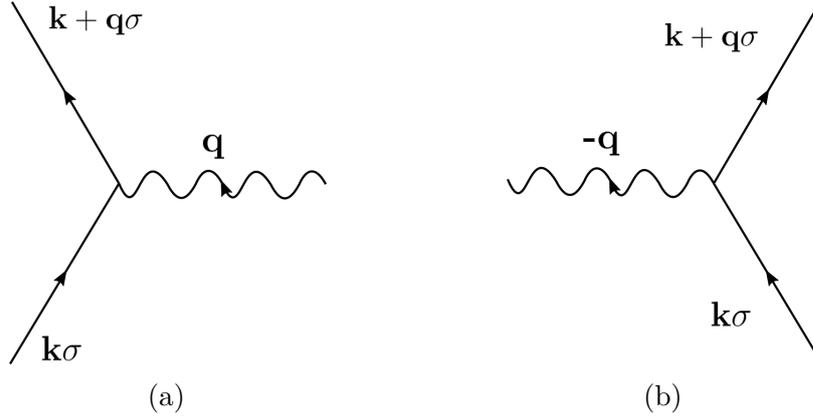


Figura 2 – Diagramas de Feynman da Eq. (2.4). Em (a) temos representado o termo $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}\sigma}$, onde um elétron incidente no estado $\mathbf{k}\sigma$ é espalhado através da absorção de um fônon com momentum \mathbf{q} , de forma que o estado final do elétron é $\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma$. Analogamente, em (b), temos representado o termo $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$, onde um elétron no estado $\mathbf{k}\sigma$ é espalhado através da emissão de um fônon de momentum $-\mathbf{q}$, de modo que o estado final do elétron é $\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma$.

energia de um elétron livre com momentum \mathbf{k} e massa m e μ é o potencial químico que, à temperatura zero, coincide com a energia de Fermi (Apêndice A). Assim $\xi_{\mathbf{k}}$ é a energia de um único elétron livre relativo ao nível de Fermi.

Por outro lado, um fônon com momentum \mathbf{q} possui frequência $\omega_{\mathbf{q}}$ e dispersão $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, onde considera-se que a propriedade

$$\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}} \quad (2.7)$$

é satisfeita (ver Apêndice B). Naturalmente, os momenta dos fônons estão restritos à primeira zona de Brillouin (RÖSSLER, 2009). Portanto, introduzimos um momentum de corte q_D para os valores fisicamente significativos a serem assumidos por q . q_D está associado a uma frequência característica ω_D , chamada de *frequência de Debye*, que serve como referência para valores usuais de frequência para cada temperatura. Deste modo as frequências $\omega_{\mathbf{q}}$ estão limitadas ao intervalo $0 \leq \omega_{\mathbf{q}} \leq \omega_D$.

A Eq. (2.4) é o termo linear de uma expansão em série de Taylor da Eq. (1.4), em torno das posições de equilíbrio iônicas $\{\mathbf{R}_n^0\}$, assim como foi feito na Eq. (1.7) para obter (1.8)(RÖSSLER, 2009). Não entraremos em detalhes na dedução deste termo, pois escapa do escopo deste trabalho. Fenomenologicamente, este termo representa o espalhamento de elétrons através da interação com fônons da rede. Podemos entender este espalhamento através dos diagramas de Feynman da Figura 2.

Em um sistema supercondutor, estamos interessados em espalhamentos entre elétrons e fônons que promovem uma interação efetiva entre elétrons. Essa interação pode ocorrer de diversas formas, sendo que cada uma delas possui uma contribuição para a interação total. Em cada uma das contribuições, o elemento de matriz de acoplamento $\mathcal{V}_{\mathbf{q}}$

terá uma dependência distinta em \mathbf{q} , mas usualmente modela-se esta interação através de um acoplamento polar entre elétrons e fônons ópticos de comprimentos de onda longos, também chamado de acoplamento de Fröhlich. Neste caso, teremos que (RÖSSLER, 2009)

$$\mathcal{V}_{\mathbf{q}} = i \left[\frac{e^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{2V \epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{q}, \quad (2.8)$$

onde e é a carga do elétron, V é o volume do sólido, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ_{∞} é a constante dielétrica de oscilações eletrônicas no sólido e $\epsilon(0)$ é a constante dielétrica estática do sistema, para fônons com frequência $\omega = 0$. Por simplicidade utilizaremos que

$$\mathcal{V}_{\mathbf{q}} = i \sqrt{\frac{e^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{V \epsilon_0}} \frac{1}{q}. \quad (2.9)$$

A dependência explícita de $\mathcal{V}_{\mathbf{q}}$ com q e $\omega_{\mathbf{q}}$ será necessária no capítulo 4, porém agora é apenas necessário que o Hamiltoniano da Eq. (2.1) seja hermitiano, de forma que

$$\mathcal{H}^{\dagger} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \mathcal{V}_{-\mathbf{q}}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}}) = \mathcal{H}. \quad (2.10)$$

Comparando as equações (2.10) e (2.1), conclui-se que $\xi_{\mathbf{k}}$, $\omega_{\mathbf{q}}$ e $\mathcal{V}_{\mathbf{q}}$ devem satisfazer

$$\xi_{\mathbf{k}}^* = \xi_{\mathbf{k}}, \quad \omega_{\mathbf{q}}^* = \omega_{\mathbf{q}} \quad \text{e} \quad \mathcal{V}_{-\mathbf{q}}^* = \mathcal{V}_{\mathbf{q}}. \quad (2.11)$$

Note que a última condição em (2.11) é trivialmente satisfeita por $\mathcal{V}_{\mathbf{q}}$ dado pela Eq. (2.9).

2.2 Interação elétron-elétron efetiva

Uma vez conhecido o Hamiltoniano do sistema, dado pela Eq. (2.1) em conjunto com as equações (2.2), (2.3) e (2.4), é natural tentar diagonalizá-lo, em busca de seus autoestados e suas autoenergias. Contudo, como existem termos não-diagonais na Eq. (2.4), isso não é uma tarefa trivial. Desta forma, é comum procurar uma forma diagonal do Hamiltoniano a partir de métodos perturbativos de diagonalização, utilizando, por exemplo, o método da transformação de Schrieffer-Wolff (SCHRIEFFER; WOLFF, 1966), assim como será feito a seguir.

2.2.1 Transformação de Schrieffer-Wolff

A transformação de Schrieffer-Wolff (SW) é um método da teoria de perturbação que tem como objetivo obter um Hamiltoniano efetivo \mathcal{H}' para baixas energias a partir do Hamiltoniano exato, de modo a desacoplar as regiões de baixas e de altas energias do sistema (BRAVYI; DIVINCENZO; LOSS, 2011). Isso é realizado a partir de uma transformação de similaridade unitária que diagonalizará o Hamiltoniano parcialmente até a ordem desejada na perturbação.

Em nosso caso, temos que o Hamiltoniano é composto de dois termos diagonais em seus respectivos operadores (\mathcal{H}_{el} e \mathcal{H}_{ion}) e um termo não diagonal de interação entre partículas que mistura operadores bosônicos e fermiônicos (\mathcal{H}_{el-ion}). Efetivamente, utilizaremos essa transformação para diagonalizar o termo de interação do Hamiltoniano de forma que, ao final, teremos ou apenas termos com operadores eletrônicos ou apenas termos com operadores bosônicos. Como estamos interessados em encontrar uma interação elétron-elétron efetiva, buscamos diagonalizar o Hamiltoniano nos operadores bosônicos, de modo a obter um Hamiltoniano bloco diagonal que depende apenas dos operadores eletrônicos desacoplados com os operadores bosônicos. Com este processo em mente, separamos o Hamiltoniano (2.1) em duas partes:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_\nu, \quad (2.12)$$

onde \mathcal{H}_0 é o termo não interagente do Hamiltoniano e \mathcal{H}_ν é o termo que considera interação entre partículas de naturezas distintas. Em nosso caso, temos $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion}$ e $\mathcal{H}_\nu = \mathcal{H}_{el-ion}$.

Prosseguimos, então, definindo um operador unitário U que transforma o Hamiltoniano \mathcal{H} em um Hamiltoniano efetivo \mathcal{H}' através da transformação

$$\mathcal{H}' = U^\dagger \mathcal{H} U. \quad (2.13)$$

Como queremos diagonalizar o Hamiltoniano de forma perturbativa, no mínimo, até alguma ordem desejada, é conveniente escolhermos U como um operador da forma

$$U = e^S,$$

onde S é um operador a ser determinado, chamado de gerador da transformação, e que deve ser capaz de ser expandido em séries de Taylor. A condição de unitariedade de U exige que

$$U^\dagger U = 1,$$

de forma que, se $U = e^S$, então $U^\dagger = e^{-S}$, logo $S^\dagger = -S$. Assim a Eq. (2.13) se torna

$$\mathcal{H}' = e^{-S} \mathcal{H} e^S. \quad (2.14)$$

Podemos expandir as exponenciais em (2.14) em séries de Taylor, de modo a obter

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \left(1 - S + \frac{1}{2}S^2 + \mathcal{O}(S^3)\right) \mathcal{H} \left(1 + S + \frac{1}{2}S^2 + \mathcal{O}(S^3)\right) \\ &= \mathcal{H} + \mathcal{H}S - S\mathcal{H} + \frac{1}{2}\mathcal{H}S^2 + \frac{1}{2}S^2\mathcal{H} - S\mathcal{H}S + \mathcal{O}(S^3) \\ &= \mathcal{H} + (\mathcal{H}S - S\mathcal{H}) + \frac{1}{2}(\mathcal{H}S^2 + S^2\mathcal{H} - 2S\mathcal{H}S) + \mathcal{O}(S^3) \\ &= \mathcal{H} + \underbrace{(\mathcal{H}S - S\mathcal{H})}_{[\mathcal{H}, S]} + \frac{1}{2} \underbrace{\left((\mathcal{H}S - S\mathcal{H})S - S(\mathcal{H}S - S\mathcal{H})\right)}_{[[\mathcal{H}, S], S]} + \mathcal{O}(S^3) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mathcal{H}' = \mathcal{H} + [\mathcal{H}, S] + \frac{1}{2}[[\mathcal{H}, S], S] + \mathcal{O}(S^3), \quad (2.15)$$

onde $\mathcal{O}(S^3)$ indica termos de ordem S^3 ou superior. Com as equações (2.12) e (2.15) temos

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{el-ion} + [\mathcal{H}_0, S] + [\mathcal{H}_{el-ion}, S] + \frac{1}{2}[[\mathcal{H}_0, S], S] + \dots \quad (2.16)$$

Na Eq. (2.16), consideramos que \mathcal{H}_0 é o termo dominante na expressão, e qualquer termo que possua dependência em \mathcal{H}_{el-ion} e/ou em S são considerados como perturbações. Além disso, termos em terceira ordem ou superiores na perturbação — sejam eles proporcionais à \mathcal{H}_{el-ion}^3 , S^3 ou alguma combinação dos dois como o termo $[[\mathcal{H}_{el-ion}, S], S]$ —, são considerados desprezíveis, e serão desconsiderados.

Até agora a transformação de similaridade dada por (2.14) é completamente geral, porém agora faremos a suposição central do método da transformação de SW. Como temos bastante liberdade na escolha do operador S , podemos escolhê-lo de forma que

$$[\mathcal{H}_0, S] = -\mathcal{H}_{el-ion}, \quad (2.17)$$

pois assim eliminaremos termos lineares na perturbação em (2.16). Lembre-se que nosso objetivo central é se livrar de termos não diagonais do Hamiltoniano que misturam operadores de elétrons e bósons. Com a liberdade que ainda temos para o operador S , veremos que é possível escolhê-lo de forma a satisfazer (2.17) e ainda obter um Hamiltoniano aproximado com termos que dependem apenas dos operadores eletrônicos, representando uma interação elétron-elétron efetiva.

Seguindo, com a condição (2.17), temos que (2.16) se torna

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2}[\mathcal{H}_{el-ion}, S] + \dots \quad (2.18)$$

Assim, será utilizada a equação (2.18) para obter o Hamiltoniano transformado \mathcal{H}' uma vez que o gerador S da transformação seja determinado.

2.2.2 Determinação do gerador S

Obter uma expressão explícita para o gerador S , apesar de ser etapa crucial, não é muito discutido na literatura, de forma que muitas vezes a obtenção do gerador não é realizada de forma explícita. Por outro lado, existem propostas de uma forma sistemática de obter um palpite para o gerador a partir do comutador $\eta = [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_{el-ion}]$ (HAQ; SINGH, 2020). Inicialmente calcula-se η e então utiliza-se da expressão calculada, substituindo as constantes da expressão por coeficientes arbitrários, como um palpite para S . Por fim, a partir da condição (2.17), determina-se os coeficientes, de forma que S fica completamente determinado. A partir de então utiliza-se a expressão calculada de S para calcular o

comutador da Eq. (2.18) e obter o Hamiltoniano transformado. Aplicando o método delineado acima, notamos que

$$\eta = [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_{el-ion}] = [\mathcal{H}_{el}, \mathcal{H}_{el-ion}] + [\mathcal{H}_{ion}, \mathcal{H}_{el-ion}]. \quad (2.19)$$

Com (2.2), (2.3) e (2.4), temos que

$$[\mathcal{H}_{el}, \mathcal{H}_{el-ion}] = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q} \\ \mathbf{k}', \sigma'}} \xi_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) [c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] \quad \text{e} \quad (2.20)$$

$$[\mathcal{H}_{ion}, \mathcal{H}_{el-ion}] = \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma \\ \mathbf{q}'}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} [a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}, (a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + a_{\mathbf{q}'})], \quad (2.21)$$

pois os operadores bosônicos e fermiônicos comutam. Para avaliar o comutador de operadores eletrônicos na Eq. (2.20), utilizamos as identidades de comutadores do Apêndice C, em especial as equações (C.4) e (C.5), de forma que

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma}, c_{\mathbf{k}_3\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}_4\sigma'}] &= c_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger [c_{\mathbf{k}_2\sigma}, c_{\mathbf{k}_3\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}_4\sigma'}] + [c_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}_3\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}_4\sigma'}] c_{\mathbf{k}_2\sigma} \\ &= c_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger [c_{\mathbf{k}_2\sigma}, c_{\mathbf{k}_3\sigma'}^\dagger] c_{\mathbf{k}_4\sigma'} + c_{\mathbf{k}_3\sigma'}^\dagger [c_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}_4\sigma'}] c_{\mathbf{k}_2\sigma} \\ &= c_{\mathbf{k}_1\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_4\sigma'} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \delta_{\sigma, \sigma'} - c_{\mathbf{k}_3\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4} \delta_{\sigma, \sigma'}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

de forma que, fazendo $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}' - \mathbf{q}$ e $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}'$, temos

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}} \delta_{\sigma, \sigma'} - c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma, \sigma'}. \quad (2.23)$$

Assim, das equações (2.23) e (2.20)

$$[\mathcal{H}_{el}, \mathcal{H}_{el-ion}] = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}) (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.24)$$

Analogamente, avaliando o comutador de operadores bosônicos na Eq. (2.21) e utilizando novamente as equações (C.4) e (C.5), temos

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}, (a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + a_{\mathbf{q}'})] &= a_{\mathbf{q}}^\dagger [a_{\mathbf{q}}, (a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + a_{\mathbf{q}'})] + [a_{\mathbf{q}}^\dagger, (a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + a_{\mathbf{q}'})] a_{\mathbf{q}} \\ &= a_{\mathbf{q}}^\dagger [a_{\mathbf{q}}, a_{-\mathbf{q}'}^\dagger] + [a_{\mathbf{q}}^\dagger, a_{\mathbf{q}'}] a_{\mathbf{q}} = a_{\mathbf{q}}^\dagger \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} - \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Assim, das equações (2.21) e (2.25)

$$[\mathcal{H}_{ion}, \mathcal{H}_{el-ion}] = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\hbar\omega_{-\mathbf{q}} a_{-\mathbf{q}}^\dagger - \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.26)$$

Desta forma das equações (2.19), (2.24) e (2.26), temos

$$\eta = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} [(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{-\mathbf{q}}) a_{-\mathbf{q}}^\dagger - (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) a_{\mathbf{q}}] c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.27)$$

Assim, como discutido anteriormente utilizaremos a Eq. (2.27) como palpite para a expressão explícita do gerador S , substituindo as constantes obtidas na expressão por coeficientes arbitrários, de modo que teremos

$$S = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\alpha a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.28)$$

Para determinar as constantes α e β , utilizamos a condição (2.17), de forma que S , dado pela Eq. (2.28), deve satisfazer

$$[\mathcal{H}_0, S] = -\mathcal{H}_{el-ion} \quad \Rightarrow \quad [\mathcal{H}_{el}, S] + [\mathcal{H}_{ion}, S] = -\mathcal{H}_{el-ion}. \quad (2.29)$$

Calculando $[\mathcal{H}_{el}, S]$ utilizando o Ansatz (2.28) e a Eq. (2.2), temos

$$[\mathcal{H}_{el}, S] = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q} \\ \mathbf{k}', \sigma'}} \xi_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\alpha a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}}) [c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'}].$$

Utilizando a Eq. (2.23), a equação acima se torna

$$[\mathcal{H}_{el}, S] = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}) (\alpha a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.30)$$

Analogamente, calculamos o comutador $[\mathcal{H}_{ion}, S]$ utilizando as equações (2.28) e (2.3), obtendo

$$[\mathcal{H}_{ion}, S] = \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} [a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}, (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}'})]. \quad (2.31)$$

Note que

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}, (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}'})] &= a_{\mathbf{q}}^{\dagger} [a_{\mathbf{q}}, (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}'})] + [a_{\mathbf{q}}^{\dagger}, (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}'})] a_{\mathbf{q}} \\ &= \alpha a_{\mathbf{q}}^{\dagger} [a_{\mathbf{q}}, a_{-\mathbf{q}'}^{\dagger}] + \beta [a_{\mathbf{q}}^{\dagger}, a_{\mathbf{q}'}] a_{\mathbf{q}} = \alpha a_{\mathbf{q}}^{\dagger} \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} - \beta \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

de forma que a Eq. (2.31) se torna

$$[\mathcal{H}_{ion}, S] = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} (\alpha \hbar \omega_{-\mathbf{q}} a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} - \beta \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}).$$

Pela condição (2.7) temos $\omega_{-\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}}$, assim a equação acima se torna

$$[\mathcal{H}_{ion}, S] = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} (\alpha a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} - \beta a_{\mathbf{q}}). \quad (2.33)$$

Substituindo as equações (2.30) e (2.33) na Eq. (2.29) nos fornece que

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}) (\alpha a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + \beta a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} (\alpha a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} - \beta a_{\mathbf{q}}) \\ = - \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}}). \end{aligned}$$

Reagrupando os termos na equação acima obtemos

$$\sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} \left\{ \left[\alpha (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + 1 \right] a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + \left[\beta (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + 1 \right] a_{\mathbf{q}} \right\} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} = 0.$$

Como esta equação deve ser válida para todo valor de \mathbf{k} , \mathbf{q} e σ , então a condição (2.17) é satisfeita pela escolha de gerador dada pela Eq. (2.28) se

$$\alpha (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + 1 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = -(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})^{-1} \quad (2.34)$$

e

$$\beta (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + 1 = 0$$

$$\Rightarrow \beta = -(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}})^{-1} \quad (2.35)$$

Assim, com as equações (2.34) e (2.35), o gerador dado pela Eq. (2.28) fica completamente determinado e satisfaz a condição (2.17) que impomos para a transformação SW. Note que com essa escolha de α e β temos que $S^{\dagger} = -S$, pois das equações (2.28), (2.34) e (2.35)

$$S^{\dagger} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \left(-\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} a_{-\mathbf{q}} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} \right) \quad (2.36)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{-\mathbf{q}}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma} \left(-\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} a_{\mathbf{q}} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \right) \quad (2.37)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \left(-\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} a_{\mathbf{q}} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \right) \quad (2.38)$$

$$= - \underbrace{\sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \left(-\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} a_{\mathbf{q}} \right)}_S \quad (2.39)$$

$$= -S, \quad (2.40)$$

onde na passagem (2.37)→(2.38) utilizou-se as propriedades (2.7) e (2.11) e se realizou as reindexações $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$ e $\mathbf{k} - \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}$. Assim, S dado pela Eq. (2.28) satisfaz todas as propriedades discutidas na seção 2.2.1.

2.2.3 Hamiltoniano efetivo

Com a Eq. (2.28) podemos finalmente obter o Hamiltoniano efetivo \mathcal{H}' (2.18) a partir do cálculo explícito de $[\mathcal{H}_{el-ion}, S]$. Das equações (2.4) e (2.28), temos

$$[\mathcal{H}_{el-ion}, S] = \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}'} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}), c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'}) \right]. \quad (2.41)$$

Das identidades (C.4), (C.5) e lembrando que os operadores fermiônicos comutam com os operadores bosônicos, a Eq. (2.41) se torna

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_{el-ion}, S] &= \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}'} \left[(a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}), (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'}) \right] c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \\ &\quad + \mathcal{V}_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}'} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'}) (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Calculando o comutador $[(a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}), (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'})]$, temos

$$\begin{aligned} [(a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}), (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'})] &= [a_{-\mathbf{q}}^\dagger, (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'})] + [a_{\mathbf{q}}, (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'})] \\ &= \alpha [a_{-\mathbf{q}}^\dagger, a_{-\mathbf{q}'}^\dagger] + \beta [a_{-\mathbf{q}}^\dagger, a_{\mathbf{q}'}] + \alpha [a_{\mathbf{q}}, a_{-\mathbf{q}'}^\dagger] = \beta [a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}'}] \\ &= (\alpha - \beta) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Desta forma, com as equações (2.43) e (2.42) temos

$$[\mathcal{H}_{el-ion}, S] = \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{-\mathbf{q}} (\alpha - \beta) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} A_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \mathbf{q}', \sigma, \sigma'}, \quad (2.44)$$

onde o termo $A_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \mathbf{q}', \sigma, \sigma'}$ é dado por

$$A_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \mathbf{q}', \sigma, \sigma'} = \mathcal{V}_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}'} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'}) (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}). \quad (2.45)$$

Das equações (2.34) e (2.35), temos que

$$\begin{aligned} \alpha - \beta &= -\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \\ &\Rightarrow \alpha - \beta = \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

de forma que, das equações (2.46), (2.44) e (2.11), obtemos

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_{el-ion}, S] &= \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} |\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \\ &\quad + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} A_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \mathbf{q}', \sigma, \sigma'}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Por fim, organizando os operadores eletrônicos na ordenação usual para operadores de interação entre duas partículas (LANCASTER, 2014), obtemos

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} &= c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger (\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'} - c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}) c_{\mathbf{k}'\sigma'} \\ &= c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} + \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \delta_{\sigma\sigma'}, \end{aligned}$$

de forma que a Eq. (2.47) se torna

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_{el-ion}, S] &= \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \frac{2|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \\ &+ \sum_{\mathbf{q},\mathbf{k},\sigma} \frac{2|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} A_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{q}',\sigma,\sigma'}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Assim, podemos finalmente escrever explicitamente o Hamiltoniano efetivo \mathcal{H}' obtido na seção 2.2.1. Das equações (2.18) e (2.48), desconsiderando termos em terceira ordem ou superiores na perturbação e explicitando \mathcal{H}_0 , obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' \approx & \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q},\mathbf{k},\sigma} \left(\xi_{\mathbf{k}} + \frac{|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} \right) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \frac{|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \frac{1}{2} A_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{q}',\sigma,\sigma'}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

O primeiro e o segundo termo da Eq. (2.49) são termos de partícula livre, que já eram diagonais no Hamiltoniano original. Note porém que, enquanto o termo de fônons livres permanece inalterado, a dispersão do termo de elétrons livres sofre uma alteração. Isso pode ser entendido como uma perturbação da energia livre dos elétrons devido ao espalhamento com fônons do material. Para $\mathbf{k} \gg \mathbf{q}$ a energia dos elétrons livres é pouco desviada do comportamento quadrático de $\xi_{\mathbf{k}}$, porém a medida que nos aproximamos da região onde $|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| \approx |\hbar\omega_{\mathbf{q}}|$, ocorre uma distorção da energia de partícula livre eletrônica, de forma que um gap de energia surge em $|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| = |\hbar\omega_{\mathbf{q}}|$. Contudo, essa perturbação na energia de elétrons livres não diz respeito a uma interação elétron-elétron efetiva, uma vez que depende apenas da densidade eletrônica $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$. Assim, não entraremos em detalhes sobre as consequências desse termo e iremos desconsiderá-lo em favor da simplicidade do sistema. Desta forma, escrevemos a Eq. (2.49) de uma forma mais compacta:

$$\mathcal{H}' \approx \mathcal{H}_0 + \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \frac{|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \frac{1}{2} A_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{q}',\sigma,\sigma'},$$

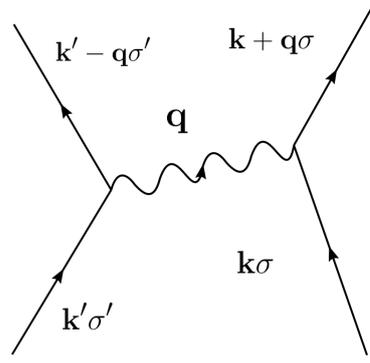


Figura 3 – Representação gráfica da interação elétron-elétron efetiva.

onde $\mathcal{H}_0 = H_{el} + \mathcal{H}_{ion}$ assim como na Eq. (2.18).

O terceiro termo da Eq. (2.49) é o que estamos procurando desde o início: um termo de interação entre duas partículas apenas com operadores eletrônicos, representando uma interação efetiva entre elétrons. Assim como na Eq. (2.4), podemos representá-lo graficamente por meio de diagramas de Feynman, assim como ilustrado na Figura 3, onde dois elétrons interagem através da troca de um fônon virtual, podendo também ser entendida como uma composição dos dois diagramas da Figura 2. A interação efetiva é, em geral, repulsiva, mas se

$$|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| < |\hbar\omega_{\mathbf{q}}|, \quad (2.50)$$

teremos que

$$\frac{|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} < 0, \quad (2.51)$$

de modo que a interação efetiva entre elétrons será atrativa. Essa é a essência de qualquer teoria que procura descrever supercondutores: buscamos por algum mecanismo microscópico que nos forneça uma interação efetiva atrativa entre elétrons. Essa interação gera uma instabilidade nos elétrons próximos do nível de Fermi, de forma que surge um estado global mais estável no sistema, correspondendo a formação de estados ligados entre pares de elétrons (ANNETT, 2004). Estes pares de elétrons são os chamados *pares de Cooper* e eles podem ser formados por qualquer tipo de atração efetiva entre elétrons. Neste trabalho, estaremos interessados no acoplamento entre elétrons nos quais os pares eletrônicos formam estados com spin total 0 (estados singletos). Estes darão origem à *supercondutividade convencional*, descrita pela teoria BCS. Outros tipos de acoplamentos entre elétrons, que dão origem a pares de Cooper com spin não nulo ou em sistemas de elétrons fortemente correlacionados dão origem a fases *supercondutoras não-convencionais* (SIGRIST, 2005). Note que em (2.51) ambos os elétrons que formariam o par devem satisfazer a condição (2.50), caso contrário apenas um elétron do par será atraído, e um estado ligado não será formado. Além disso esta interação não altera os spins eletrônico, pois estamos considerando fônons sem momentum angular, ou seja, com spin nulo.

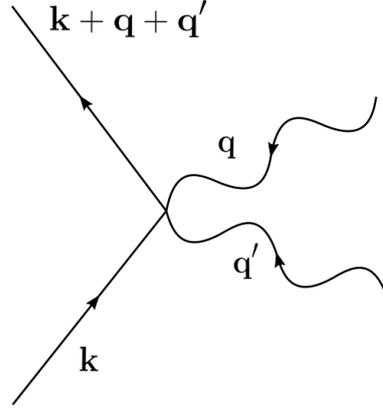


Figura 4 – Representação gráfica de termos bilineares nos operadores bosônicos.

Por fim, o quarto termo da Eq. (2.49) contém termos bilineares tanto nos fônons quanto nos operadores eletrônicos. Para ver isso, note que, junto com a Eq. (2.22), podemos reescrever o termo $A_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{q}',\sigma,\sigma'}$ dado pela Eq. (2.45) como

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} A_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q},\mathbf{q}',\sigma,\sigma'} &= \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}}\mathcal{V}_{\mathbf{q}'} \left[c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'}) (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) \\ &= \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}}\mathcal{V}_{\mathbf{q}'} (\alpha a_{-\mathbf{q}'}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}'}) (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) \left(c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'+\mathbf{q}'} + c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}'} \right) \\ &= \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} 2\mathcal{V}_{\mathbf{q}}\mathcal{V}_{\mathbf{q}'} \left(\alpha (a_{-\mathbf{q}'}^\dagger a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{-\mathbf{q}'}^\dagger a_{\mathbf{q}}) + \beta (a_{\mathbf{q}'} a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}}) \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^\dagger c_{\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Assim, vemos que neste termo temos interações entre um elétron e dois fônons, representando termos não lineares. Podemos representá-los por diagramas assim como o da Figura 4, onde ocorre a interação entre um elétron e dois fônons. Desde o princípio, quando definimos o Hamiltoniano do sistema pelas equações (2.1), (2.2) (2.3) e (2.4), desconsideramos as contribuições de termos bilineares nos operadores bosônicos, uma vez que a Eq. (2.4) é linear em $a_{\mathbf{q}}^\dagger$ e em $a_{\mathbf{q}}$. Desta forma, por consistência, estes termos também serão desconsiderados no Hamiltoniano transformado \mathcal{H}' . Assim, com todas as considerações que foram feitas acima, reescrevemos o Hamiltoniano transformado (2.49) de forma mais simples como

$$\mathcal{H}' \approx \mathcal{H}_0 + \sum_{\substack{\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} V_{\mathbf{q}\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.52)$$

onde definimos o potencial de interação efetivo entre elétrons $V_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$, dado por

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = \frac{|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2}. \quad (2.53)$$

3 Teoria BCS

Apesar de todas as simplificações feitas na seção 2.2.3, o Hamiltoniano dado por (2.52) pode ser simplificado ainda mais. Bardeen, Cooper e Schrieffer em seu artigo "*Theory of Superconductivity*" de 1957 simplificaram a interação elétron-elétron efetiva de modo a capturar apenas o fenômeno central que imaginavam dar origem à fase supercondutora, i.e., a interação atrativa entre elétrons. Assim, obtiveram o paradigmático Hamiltoniano da teoria BCS. Veremos a seguir como tais simplificações podem ser feitas.

3.1 O Hamiltoniano BCS

O potencial de interação efetiva entre elétrons $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$ favorece a formação de estados ligados entre pares eletrônicos apenas se $|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ para cada elétron que compõe o par. Iniciando de uma superfície de Fermi de gás de elétrons completamente preenchida, descrita pelo estado $|\Psi_0\rangle = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} c_{\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle$, conhecido por suposição, podemos adicionar um desses pares eletrônicos no sistema, de forma que obtemos um estado dado por

$$|\Psi_{par}\rangle = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \varphi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2}^\dagger |\Psi_0\rangle, \quad \xi_F \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \xi_F$$

Onde ξ_F é a energia de Fermi, $c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2}^\dagger |\Psi_0\rangle$ cria um par de elétrons com momentum k_i ($i = 1, 2$) e com energias restritas à casca $\xi_F \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \xi_F$ são coeficientes que, a princípio, devem ser determinados. Assim, podemos representar graficamente o estado de uma partícula de cada elétron por um vetor no espaço recíproco, assim como na Figura 5.

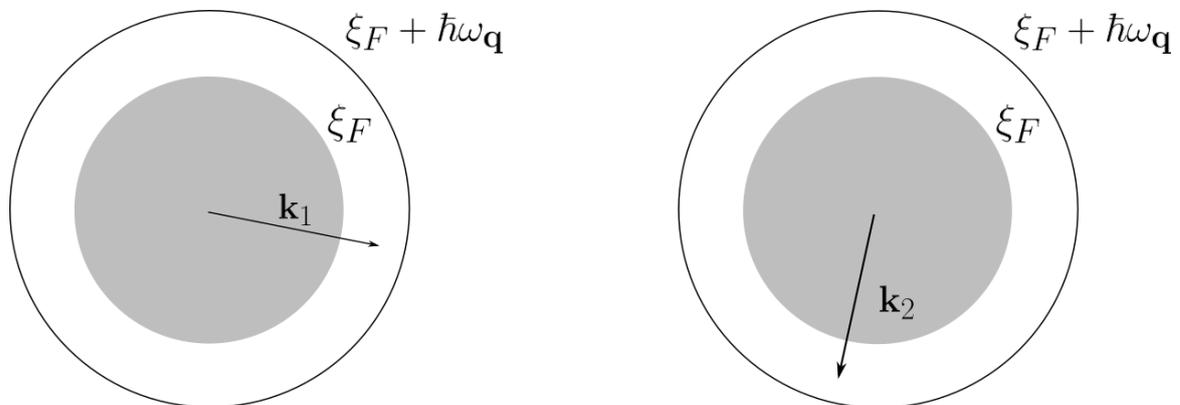


Figura 5 – Momentum dos estados de uma partícula de cada elétron do par, para valores arbitrários de \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 dentro da casca de energia $0 \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, acima de uma superfície de Fermi completamente preenchida, representada pela área sombreada.

O momentum do centro de massa do par $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ restringe os estados que tornam possível a formação de pares, pois tanto \mathbf{k}_1 quanto \mathbf{k}_2 devem satisfazer $0 \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}}$. Desta forma, para um valor qualquer de \mathbf{K} , temos que apenas um pequeno conjunto dos vetores de onda dentro da casca de energia $\xi_F \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \xi_F$ proporcionam uma situação favorável para que a interação atrativa efetiva entre elétrons formem pares de Cooper. Este conjunto de vetores é representado na Figura 6 pelas áreas sombreadas, sugerindo, então, que os estados eletrônicos que oferecem a situação mais favorável para a formação de pares são aqueles onde $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$. Isso ocorre de modo a minimizar a energia cinética do par. Assim, a situação mais favorável é aquela onde os elétrons possuem momenta opostos, de modo que se $\xi_{\mathbf{k}_i} > \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \xi_F$, então $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \rightarrow 0$. Além disso, da Eq. (2.53), se $\omega_{\mathbf{q}} \rightarrow 0$, então $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \rightarrow 0$, de modo que a frequência também não deve ser muito pequena. Em outras palavras, como ω_D é a frequência de corte para os valores fisicamente relevantes de $\omega_{\mathbf{q}}$, servindo assim como ponto de referência para valores grandes ou pequenos de frequência, exigimos que $\omega_{\mathbf{q}} \sim \omega_D \Rightarrow |\mathbf{q}| \sim q_D$.

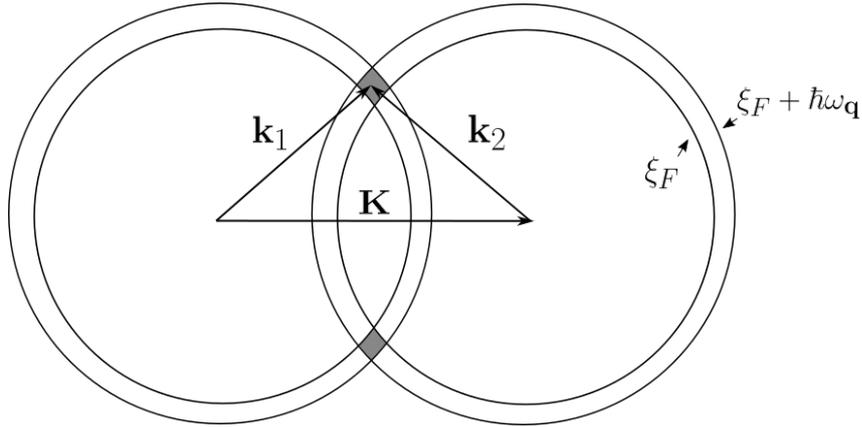


Figura 6 – Representação do momentum do centro de massa \mathbf{K} do estado do par eletrônico a partir dos estados de uma partícula de cada elétron. Apenas quando \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 estão conjuntamente dentro da casca esférica $\xi_F \leq \xi_{\mathbf{k}_i} \leq \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \xi_F$ é que teremos formação de pares.

Assim, com estas considerações e considerando que o par de Cooper terá spin nulo ($\sigma' = -\sigma$), a situação mais favorável para a formação de pares será aquela em que

$$V_{\mathbf{q},\mathbf{k}} \approx \begin{cases} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}\delta_{\mathbf{k}',-\mathbf{k}}\delta_{\sigma',-\sigma}, & \text{se } |\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{l}}| < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{l} = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ e $\xi_F \approx 0$ (ver Apêndice A). Desta forma, de (3.1) e (2.52), temos

$$\mathcal{H}' \approx \mathcal{H}_0 + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}.$$

Tomando apenas a parte eletrônica da equação acima, obtemos o Hamiltoniano BCS dependente do momentum eletrônico

$$\Rightarrow \mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, l} V_{\mathbf{k}l} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}. \quad (3.2)$$

3.2 Gap de energia e quasi-partículas

Naturalmente, a solução do Hamiltoniano BCS surge da sua diagonalização. No entanto, o termo de interação elétron-elétron, que possui termos de quarto grau nos operadores eletrônicos, dificulta a obtenção de uma solução exata do Hamiltoniano por métodos analíticos, de forma que emprega-se uma aproximação de campo médio para desacoplar os operadores do termo interagente, obtendo assim uma interação aproximada apenas com termos bilineares.

Considere então as quantidades $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle$ e $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$, que representam as médias térmicas dos operadores de criação e destruição de pares de elétrons, respectivamente, ou seja

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\mathbf{k}\}\{\sigma\}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} e^{-\beta \mathcal{H}_{BCS}},$$

onde \mathcal{Z} é a função de partição grande canônica. Note que $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ também pode ser entendida como a média de operadores de criação de lacunas $h_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \equiv c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ e $h_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \equiv c_{\mathbf{k}\uparrow}$, de forma que $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle h_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} h_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle$. Para um sistema com um número de partículas grande o suficiente, é de se esperar que perturbações causadas por $c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}$ ou $c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$ em torno destes valores esperados sejam pequenas, o que nos motiva a reescrever este produto de operadores como

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} &= \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle - \left(\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle - c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right), \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} &= \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \left(\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right), \end{aligned}$$

onde os termos em parênteses são vistos como pequenas perturbações em torno da média. Desta forma, o produto $c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}$ é reexpresso como

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} &= \left(\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle - \left(\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle - c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) \right) \left(\langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle - \left(\langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle - c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \right) \right) \\ &= \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle \\ &\quad + \underbrace{\left(\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle - c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) \left(\langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle - c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \right)}_{\approx 0} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \approx \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle. \quad (3.3)$$

Desta forma, reescrevemos (3.2) como

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, l} V_{kl} \left(\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle \right).$$

Podemos escrever a equação acima de uma forma mais compacta se definirmos o "campo médio"

$$B, \quad (3.4)$$

de forma que \mathcal{H}_{BCS} se torna

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} - \Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \right). \quad (3.5)$$

Na Eq. (3.4) introduzimos o parâmetro de ordem supercondutor, que representa o condensado de pares eletrônicos formado pela interação elétron-elétron efetiva. Posteriormente ficará evidente que ele forma um *gap* ou lacuna no diagrama de energias do sistema, de forma que muitas vezes $\Delta_{\mathbf{k}}$ é chamado de *gap de energia*. Claramente, esse parâmetro depende do momentum dos elétrons envolvidos na interação, porém percebe-se que ele também depende da temperatura através da média térmica $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle$. Para altas temperaturas¹ temos que a energia térmica elevada dos elétrons impede a formação de pares, de forma que $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle \approx 0 \rightarrow \Delta_{\mathbf{k}} \approx 0$. A partir de uma certa temperatura crítica T_C , temos que $\Delta_{\mathbf{k}}$ deixa de ser nulo e ocorre uma transição de fase do estado normal para um estado supercondutor.

Uma interpretação física da dinâmica do Hamiltoniano (3.5) pode ser dada ao se notar que $\Delta_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + (\text{hermitiano conjugado})$ converte dois estados de um elétron ao condensado de pares. Por outro lado, se utilizarmos novamente o operador de criação de lacunas $h_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} = c_{-\mathbf{k}\downarrow}$, temos que o termo $h_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + (\text{h. c.})$ representa o processo de espalhamento de um único elétron em uma lacuna devido ao condensado representado por $\Delta_{\mathbf{k}}^*$. Assim, o primeiro processo cria o condensado supercondutor enquanto que o segundo mistura estados de elétrons e lacunas, criando estados entrelaçados. Esta mistura de estados dará origem a novas excitações elementares que se comportam como quasipartículas fermiônicas (COLEMAN, 2015). Veremos em mais detalhes ao longo deste capítulo tanto o comportamento do gap de energia em função da temperatura quanto o surgimento das quasipartículas.

O Hamiltoniano (3.5) é quadrático nos operadores de criação e destruição eletrônicos, diferentemente do Hamiltoniano original (3.2). Já foi demonstrado que um Hamiltoniano deste tipo pode ser diagonalizado por uma transformação de similaridade adequada (BOGOLIUBOV, 1958) (VALATIN, 1958). Para isso, representaremos o Hamiltoniano

¹ Quando comparadas à temperatura crítica de transição de fase de um supercondutor.

(3.5) matricialmente, buscando por uma nova base de operadores de criação e destruição o torne diagonal. Para tal, note que, como $\sigma = \uparrow, \downarrow$ e $\xi_{-\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}}$, temos que (3.5) se torna

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \xi_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} - \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle.$$

Além disso, utilizando as relações de anticomutação (2.5), temos que

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - \xi_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) + \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} \right).$$

Se escolhermos a base de vetores composta pelo conjunto dos pares ordenados $\mathbf{C}_{\mathbf{k}} = (c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger)^T$, temos que, por inspeção, o Hamiltoniano acima pode ser representado matricialmente como

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + \left(\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} \right),$$

onde definimos a matriz

$$\hat{E}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

de modo que

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{E}_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} \right). \quad (3.7)$$

Da álgebra matricial (ver Apêndice D), sabe-se que se uma matriz genérica \hat{M} é diagonalizável, então existe uma matriz unitária \hat{U} , cujas colunas são compostas pelos autovetores de \hat{M} , que diagonaliza \hat{M} através da transformação unitária $\hat{U}^\dagger \hat{M} \hat{U}$. O segundo termo da Eq. (3.7) é uma constante, logo já é um termo diagonal, que é muitas vezes omitido na literatura (ANNETT, 2004). Assim, diagonalizar o Hamiltoniano (3.7) se reduz a diagonalizar $\hat{E}_{\mathbf{k}}$. Para isso calculamos seus autovetores \mathbf{v} e autovalores $\lambda_{\mathbf{k}}$ através da equação

$$\left(\hat{E}_{\mathbf{k}} - \lambda_{\mathbf{k}} \hat{I} \right) \mathbf{v} = \mathbf{0}, \quad (3.8)$$

onde \hat{I} é a matriz identidade. Para que (3.8) tenha solução não-trivial, temos que

$$\det \left(\hat{E}_{\mathbf{k}} - \lambda_{\mathbf{k}} \hat{I} \right) = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} \xi_{\mathbf{k}} - \lambda_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} - \lambda_{\mathbf{k}} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda_{\mathbf{k}} = \pm \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}. \quad (3.9)$$

Desta forma, teremos dois autovetores \mathbf{v}_+ e \mathbf{v}_- , associados a $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$ e a $-E_{\mathbf{k}}$, respectivamente. Para obtê-los, partimos de (3.8), substituindo $\lambda_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}$, para obter \mathbf{v}_+ , e $\lambda_{\mathbf{k}} = -E_{\mathbf{k}}$, para obter \mathbf{v}_- . Supondo que \mathbf{v}_+ e \mathbf{v}_- são dados por

$$\mathbf{v}_+ = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \text{ e } \mathbf{v}_- = \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

onde C_1 , C_2 , C_3 e C_4 são constantes complexas a determinar, temos que 3.8 produz as seguintes equações matriciais:

→ Para $\lambda_{\mathbf{k}} = +E_{\mathbf{k}}$

$$\begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.11)$$

→ Para $\lambda_{\mathbf{k}} = -E_{\mathbf{k}}$

$$\begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.12)$$

As equações (3.11) e (3.12) formam dois sistemas de equações lineares para C_1 , C_2 , C_3 e C_4 . Com a segunda linha da Eq. (3.11), obtemos

$$\Delta_{\mathbf{k}}^* C_1 + (\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}) C_2 = 0. \quad (3.13)$$

Da mesma forma, a primeira linha da Eq. (3.12) nos fornece

$$-(\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}) C_3 + \Delta_{\mathbf{k}} C_4 = 0, \quad (3.14)$$

ou, tomando seu complexo conjugado, temos

$$-(\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}) C_3^* + \Delta_{\mathbf{k}}^* C_4^* = 0. \quad (3.15)$$

Comparando (3.13) e (3.15), obtemos que as componentes de \mathbf{v}_+ e \mathbf{v}_- devem satisfazer

$$C_1 = C_4^* \quad \text{e} \quad C_2 = -C_3^*.$$

Definindo novas constantes $C_1 \equiv u_{\mathbf{k}}$ e $C_2 \equiv v_{\mathbf{k}}$, obtemos o seguinte conjunto de componentes dos autovetores de $\hat{E}_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned} C_1 &= u_{\mathbf{k}}, & C_2 &= v_{\mathbf{k}}, \\ C_3 &= -v_{\mathbf{k}}^*, & C_4 &= u_{\mathbf{k}}^*. \end{aligned} \quad (3.16)$$

A Tabela 1 resume as informações obtidas até agora sobre os autovalores de $\hat{E}_{\mathbf{k}}$ e seus autovetores associados.

Assim, a matriz unitária \hat{U} que diagonalizará $\hat{E}_{\mathbf{k}}$ terá suas colunas compostas pelos autovalores da Tabela 1, ou seja

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}}^* \\ v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{U}^\dagger = \frac{1}{|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Autovalor	Autovetor associado
$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}} ^2}$	$\begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}$
$-E_{\mathbf{k}} = -\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}} ^2}$	$\begin{pmatrix} -v_{\mathbf{k}}^* \\ u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix}$

Tabela 1 – Autovalores de $\hat{E}_{\mathbf{k}}$ com seus autovetores associados.

Note que para \hat{U} ser unitária, temos que $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{I}$, logo

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \frac{1}{|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}}^* \\ v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}}^* \\ -v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \frac{1}{|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2} \begin{pmatrix} |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 & 0 \\ 0 & |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 \end{pmatrix} = \hat{I}$$

$$\Rightarrow |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad (3.18)$$

Assim

$$\hat{U}^\dagger = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}}^* \\ -v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Aqui vemos que a escolha de constantes feita em (3.16) é bastante arbitrária de forma que seria possível definir outros autovetores que também garantem a unitariedade de \hat{U} .

Para determinar as constantes $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$, consideramos a primeira linha da Eq. (3.11):

$$(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}})u_{\mathbf{k}} - \Delta_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = 0.$$

Multiplicando ambos os lados da equação acima por $v_{\mathbf{k}}^*$ e utilizando que $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$, obtemos

$$(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}})u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^* - \Delta_{\mathbf{k}}(1 - |u_{\mathbf{k}}|^2) = 0 \quad \Rightarrow |u_{\mathbf{k}}|^2 = 1 + \frac{E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}}}{\Delta_{\mathbf{k}}}u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^*. \quad (3.20)$$

Por outro lado, da Eq. (3.14), utilizando que $C_3 = -v_{\mathbf{k}}^*$ e $C_2 = u_{\mathbf{k}}^*$, temos

$$-(E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}})v_{\mathbf{k}}^* + \Delta_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}^* = 0.$$

Multiplicando a equação acima por $u_{\mathbf{k}}$ nos fornece que

$$-(E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}})u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^* + \Delta_{\mathbf{k}}|u_{\mathbf{k}}|^2 = 0 \quad \Rightarrow u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^* = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}}|u_{\mathbf{k}}|^2. \quad (3.21)$$

Ao substituir a Eq. (3.21) na Eq. (3.20) e rearranjando os termos, obtemos

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad (3.22)$$

e, como $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$,

$$|v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (3.23)$$

Além disso, substituindo (3.22) em (3.24), temos

$$u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}^* = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}}, \quad (3.24)$$

que será útil posteriormente.

Pela condição de unitariedade de \hat{U} (3.18), vemos que as constantes $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ podem ser definidas a menos de um fator de fase. Assim temos que tanto $|u_{\mathbf{k}}|$ e $|v_{\mathbf{k}}|$ são suficientes para determinar as constantes completamente. Note que $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ dados pelas equações (3.22) e (3.23) claramente satisfazem a condição de unitariedade.

Seguindo com a diagonalização de $\hat{E}_{\mathbf{k}}$, temos que a matriz resultante da transformação de similaridade $\hat{U}^\dagger \hat{E}_{\mathbf{k}} \hat{U}$ será uma matriz diagonal com os autovalores de $\hat{E}_{\mathbf{k}}$ como elementos da diagonal principal, ou seja (ver Apêndice D)

$$\hat{U}^\dagger \hat{E}_{\mathbf{k}} \hat{U} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Assim, de (3.7) e utilizando que $\hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{I}$, temos que

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{BCS} &= \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{I} \hat{E}_{\mathbf{k}} \hat{I} \mathbf{C}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{E}_{\mathbf{k}} \hat{U} \hat{U}^\dagger \mathbf{C}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{C}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{U} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \hat{U}^\dagger \mathbf{C}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} \right). \end{aligned}$$

Definindo novos operadores $b_{\mathbf{k}\uparrow}$ e $b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ definidos como

$$\hat{U}^\dagger \mathbf{C}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}}^* \\ -v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}\uparrow} \\ b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger &= u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Para unificar a notação dos novos operadores $b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ e $b_{\mathbf{k}\uparrow}$, escrevemos, sem perda de generalidade, $v_{\mathbf{k}} = i\nu_{\mathbf{k}}$, onde $\nu_{\mathbf{k}}$ é uma constante complexa. Note que $|v_{\mathbf{k}}| = |\nu_{\mathbf{k}}|$, pois $|v_{\mathbf{k}}|^2 = (i\nu_{\mathbf{k}})(-i\nu_{\mathbf{k}}) = |\nu_{\mathbf{k}}|^2$, de modo que $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |\nu_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. Desta forma escrevemos (3.27) de forma unificada como

$$b_{\mathbf{k}\sigma} = u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\sigma} - i\nu_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}(-\sigma)}^\dagger \quad \Rightarrow \quad b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger + i\nu_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}(-\sigma)}. \quad (3.28)$$

Note que estes novos operadores obedecem a condição de anticomutação típica de operadores fermiônicos, pois de (3.28) e das relações (2.5)

$$\begin{aligned} \rightarrow \{b_{\mathbf{k}\sigma}, b_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} &= u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}^* \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} + v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}}^* \{c_{-\mathbf{k}(-\sigma)}, c_{-\mathbf{k}'(-\sigma')}^\dagger\} && \Rightarrow \{b_{\mathbf{k}\sigma}, b_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'}; \\ \rightarrow \{b_{\mathbf{k}\sigma}, b_{\mathbf{k}'\sigma'}\} &= -i u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}'}^* \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{-\mathbf{k}'(-\sigma')}^\dagger\} - i u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}}^* \{c_{\mathbf{k}'\sigma'}, c_{-\mathbf{k}(-\sigma)}^\dagger\} && \Rightarrow \{b_{\mathbf{k}\sigma}, b_{\mathbf{k}'\sigma'}\} = 0; \\ \rightarrow \{b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, b_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} &= i u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \{c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{-\mathbf{k}'(-\sigma')}\} + i u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \{c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger, c_{-\mathbf{k}(-\sigma)}\} && \Rightarrow \{b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, b_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = 0. \end{aligned}$$

Assim, podemos escrever \mathcal{H}_{BCS} na forma diagonal como

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & b_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}\uparrow} \\ b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}})$$

ou ainda, realizando as multiplicações matriciais

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{BCS} &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}\uparrow} - b_{-\mathbf{k}\downarrow} b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) + \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}\uparrow} + b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger b_{-\mathbf{k}\downarrow}) + \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}); \\ &\Rightarrow \mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Mais uma vez mantemos o segundo termo constante na Eq. (3.29) que algumas vezes é omitido na literatura, uma vez que não influencia no comportamento da dispersão de energias do sistema.

Vemos, portanto, que os novos operadores $b_{\mathbf{k}\sigma}$ e $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ são excitações elementares do sistema, comportando-se como quasipartículas fermiônicas que misturam estados de elétrons ($c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$) e de lacunas ($c_{-\mathbf{k}(-\sigma)}$). Por se tratarem de excitações fermiônicas, elas devem obedecer a estatística de Fermi-Dirac, logo

$$\langle n_{b_{\mathbf{k}\uparrow}} \rangle = \langle b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = f(E_{\mathbf{k}}), \quad (3.30)$$

onde $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} + 1}$, com $\beta^{-1} = k_B T$.

Além disso, do Hamiltoniano (3.29), vemos que a energia de uma destas excitações é $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$, que depende principalmente do valor de $\Delta_{\mathbf{k}}$ em função da temperatura. Se $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, teremos $E_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$, de forma que a dispersão das quasipartículas se torna indistinguível da dispersão eletrônica para $\Delta_{\mathbf{k}}$ nulo. De fato, quando $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, as equações (3.22) e (3.23) nos fornecem $|u_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ e $|v_{\mathbf{k}}|^2 = 0$ logo, da Eq. (3.28), $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ a menos de um fator de fase. A medida que $\Delta_{\mathbf{k}}$ se torna não nulo, i.e., inicia-se a formação de um condensado de pares eletrônicos, um gap de energia de amplitude $2\Delta_{\mathbf{k}}$ se abre nas proximidades da energia de Fermi, de modo que o valor de $|u_{\mathbf{k}}|$ diminui e o de $|v_{\mathbf{k}}|$ aumenta

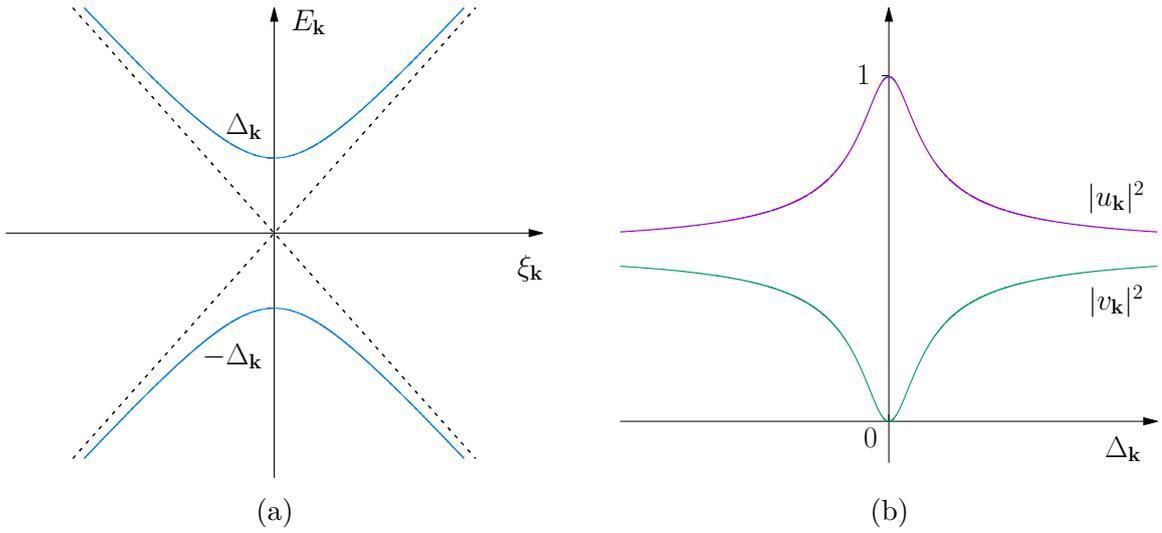


Figura 7 – (a) Dispersão de energia das quasipartículas em função de $\xi_{\mathbf{k}}$ (curva preenchida). Para $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, temos que $E_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$, de modo que a dispersão se torna idêntica à dispersão de um gás de elétrons (curva tracejada). (b) $|u_{\mathbf{k}}|^2$ e $|v_{\mathbf{k}}|^2$ em função de $\Delta_{\mathbf{k}}$

(Figuras 7a e 7b). Assim, as quasipartículas $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ se tornam uma mistura de estados eletrônicos e de lacunas. Podemos interpretar esse resultado fisicamente como um espalhamento de estados de partícula única para estados entrelaçados $b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ que são sobreposições entre lacunas e elétrons devido ao acoplamento elétron-fônon. Assim, $|u_{\mathbf{k}}|^2$ e $|v_{\mathbf{k}}|^2$ indicam as probabilidades que uma quasipartícula seja um elétron ou uma lacuna, respectivamente. Este processo é análogo ao espalhamento de Andreev (*Andreev scattering*), que ocorre na interface entre um supercondutor e um condutor no estado normal (COLEMAN, 2015).

O que nos resta agora é obter uma equação que determine $\Delta_{\mathbf{k}}$. De (3.4), temos

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle.$$

Invertendo a Eq. (3.27), temos

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}^* b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger; \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} &= u_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger. \end{aligned}$$

Assim,

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \left(2 \langle b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - 1 \right) - v_{\mathbf{k}}^{*2} \langle b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + u_{\mathbf{k}}^2 \langle b_{-\mathbf{k}\downarrow} b_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle.$$

Como $b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ e $b_{-\mathbf{k}\downarrow} b_{\mathbf{k}\uparrow}$ não contribuem para médias térmicas, uma vez que termos quadráticos nestes operadores não estão presentes no Hamiltoniano (3.29), temos que $\langle b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle = \langle b_{-\mathbf{k}\downarrow} b_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = 0$, logo

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \left(2 \langle b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - 1 \right)$$

Assim, com as equações (3.24) e (3.30)

$$\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} (1 - 2f(E_{\mathbf{k}})) \quad (3.31)$$

Pela aproximação de campo médio dada por (3.3), temos que o valor médio de pares de elétrons no sistema é

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \approx \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle,$$

de forma que a existência de um valor não nulo para $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle$, implica na existência, no equilíbrio termodinâmico, de um número médio de pares eletrônicos acoplados pela interação $V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}$.

Em (3.31) vemos claramente a dependência com a temperatura da média $\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$. Para temperaturas muito altas ($T/T_C \gg 1$), temos que $f(E_{\mathbf{k}}) \rightarrow 1/2 \Rightarrow \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = 0$, o que significa que pares eletrônicos são fracamente acoplados para altas temperaturas fazendo com que $\Delta_{\mathbf{k}}$ seja nulo. Para temperaturas próximas à temperatura crítica ($T/T_C \sim 1$), temos que $f(E_{\mathbf{k}}) < 1/2 \Rightarrow \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \neq 0$ e existe a possibilidade de obter $\Delta_{\mathbf{k}}$ não nulo. Para saber com exatidão devemos calcular o gap de energia a partir de sua definição dada pela Eq. (3.4).

Substituindo a Eq. (3.31) em (3.4), obtemos

$$\Rightarrow \Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{2E_{\mathbf{l}}} \tanh \left(\frac{E_{\mathbf{l}}}{2k_B T} \right) \quad (3.32)$$

A Eq. (3.32), muitas vezes chamada de *equação do gap*, nos fornece uma relação autoconsistente que pode ser utilizada para obter $\Delta_{\mathbf{k}}$. Fazendo a aproximação da teoria BCS em que $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V$ ($V = \text{const.}$), temos que $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{\mathbf{l}} = \Delta$, logo

$$\frac{1}{V} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} \tanh \left(\frac{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}}{2k_B T} \right) \quad (3.33)$$

Para um sistema macroscópico, \mathbf{k} é um conjunto que pode ser considerado contínuo, de modo que podemos substituir o somatório em \mathbf{k} por uma integral nas energias ξ , ou seja

$$\sum_{\mathbf{k}} (\dots)_{\mathbf{k}} \rightarrow \int N(\xi) (\dots)_{\xi} d\xi,$$

onde $(\dots)_{\mathbf{k}}$ e $(\dots)_{\xi}$ representam funções de \mathbf{k} e ξ , respectivamente, e $N(\xi)$ representa a densidade de estados. Como \mathbf{k} está restrito para os valores dentro da casca de energia $|\xi_{\mathbf{k}}| \leq \hbar\omega_D$, (3.33) se torna

$$\frac{1}{V} = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} N(\xi) \frac{1}{2E} \tanh \left(\frac{E}{2k_B T} \right) d\xi,$$

onde $E = \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}$. Neste intervalo, temos que a densidade de estados é aproximadamente constante e igual a densidade de estados da energia de Fermi $N(0)$. Assim, utilizando que o integrando é uma função simétrica, obtemos a equação do gap da teoria BCS:

$$\frac{1}{VN(0)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{E} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) d\xi. \quad (3.34)$$

A equação acima, central na teoria BCS, determina Δ para qualquer valor de T . Além disso, (3.34) prevê uma temperatura crítica T_C na qual Δ deixa de ser nulo para alguma temperatura finita.

Assim, para obter T_C , fazemos o limite de $\Delta \rightarrow 0 \Rightarrow T = T_C$ em (3.34). Assim, utilizando variáveis adimensionalizadas $x = \xi/2k_B T_C$, temos (TINKHAM, 1996)

$$\frac{1}{VN(0)} = \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_C}} \frac{\tanh x}{x} dx \approx \ln\left(1.13 \frac{\hbar\omega_D}{k_B T_C}\right),$$

que nos fornece

$$k_B T_C = 1.13 \hbar\omega_D e^{-1/VN(0)}.$$

Apesar de seu grande poder explicativo, estando de acordo com resultados experimentais para supercondutores metálicos como o alumínio, mercúrio, estanho, etc. (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957) (ANNETT, 2004), a teoria BCS não considera a repulsão Coulombiana entre elétrons. J. Bardeen e D. Pines justificam essa escolha em seu artigo "*Electron-Phonon Interaction in Metals*" de 1955 com o argumento que as interações Coulombianas em um sólido são blindadas devido às excitações da rede cristalina, de forma que elas são pequenas o suficiente para tratá-las de forma implícita através de valores empíricos da constante de acoplamento $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ (BARDEEN; PINES, 1955). Apesar disso, é útil saber como o gap de energia pode ser afetado dentro deste regime repulsivo. De fato, na sessão seguinte veremos que isso nos fornece informações importantes sobre a interação elétron-fônon.

4 Modelo de Anderson-Morel

Em seu artigo "*Calculation of the Superconducting State Parameters with Retarded Electron-Phonon Interaction*" de 1962, P. Morel e P. W. Anderson afirmam que "apesar da teoria da supercondutividade original de Bardeen, Cooper, e Schrieffer (BCS) ter ido longe na explicação de processos básicos que dizem respeito à condensação de sistemas fermiônicos, ela deve ainda ser considerada como uma teoria fenomenológica com respeito ao uso que é feito de um 'potencial efetivo' um tanto quando não físico para representar as complexas interações Coulombianas e induzidas por fônons entre elétrons em um metal" (MOREL; ANDERSON, 1962, tradução nossa). Como foi discutido brevemente na seção 1.2, a interação elétron-fônon é uma interação retardada, enquanto que a repulsão Coulombiana é instantânea. Desta forma um único parâmetro ajustável não é suficiente para englobar as particularidades de cada interação.

Desta forma, introduzimos ao Hamiltoniano de elétrons e fônons do capítulo 2, um termo que representa a repulsão Coulombiana entre elétrons livres no sólido, dado por

$$\mathcal{H}_{el-el} = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \\ \sigma_1, \sigma_2}} U_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma_2} c_{\mathbf{k}\sigma_1}, \quad (4.1)$$

onde

$$U_{\mathbf{q}} = \frac{e^2}{V\epsilon_0(\mathbf{q}^2 + q_0^2)} \quad (4.2)$$

é a transformada de Fourier de um potencial de Coulomb blindado $U(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-q_0 r)$, V o volume do sólido e q_0^{-1} é o parâmetro de Thomas-Fermi (RÖSSLER, 2009), que pode ser interpretado como um comprimento característico que indica a ordem de grandeza da distância em que ocorre a blindagem do potencial. O termo repulsivo (4.1) pode ser ilustrado por um diagrama de Feynman análogo àquele da interação elétron-elétron efetiva na Figura 3, representando uma troca de momentum \mathbf{q} entre elétrons com momenta \mathbf{k} e \mathbf{k}' devido à interação Coulombiana, sem alterar seus spins. A utilização de uma interação blindada é qualitativamente justificada uma vez que os elétrons do sistema não estão completamente livres, mas "vestidos" com íons positivos da rede cristalina que blindam parcialmente a carga total de cada elétron. Claramente, este não é o caso mais geral para interações repulsivas entre elétrons em um sólido, mas faz parte de um modelo simplificado chamado *Jellium*, onde assume-se o sólido como um gás de elétrons interagentes sobre um fundo de cargas positivas uniformemente distribuídas no espaço (COMBESCOT, 2022). Neste contexto, é possível justificar que o elemento de matriz

$$|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{e^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{V \epsilon_0} \frac{1}{q^2},$$

dado pela Eq. (2.9), também deve ser substituído por uma interação elétron-fônon blindada, ou seja (COMBESCOT, 2022)

$$|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{e^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{V \epsilon_0} \frac{1}{(q^2 + q_0^2)}. \quad (4.3)$$

Assim escrevemos um novo Hamiltoniano elétron-fônon, onde elétrons, além de interagir com fônons, interagem entre si diretamente através de uma repulsão Coulombiana blindada:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el-el} + \mathcal{H}_{el-ion}, \quad (4.4)$$

onde, assim como no capítulo 2.1,

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_{ion} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}, \quad (2.3)$$

$$\mathcal{H}_{el-ion} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}). \quad (2.4)$$

4.1 Hamiltoniano efetivo com repulsão Coulombiana

Relembrando o método da transformação de Schrieffer-Wolff realizado ao longo da seção 2.2, tínhamos como objetivo diagonalizar o Hamiltoniano nos operadores bosônicos, de modo a obter um Hamiltoniano transformado que dependesse apenas dos operadores de criação e destruição fermiônicos. Com este objetivo em mente, na seção 2.2.1, separamos o Hamiltoniano em uma porção não interagente, dada por $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion}$ e uma porção de interação elétron-fônon \mathcal{H}_{el-ion} que dependia tanto dos operadores bosônicos quanto dos operadores fermiônicos. Por outro lado, o termo \mathcal{H}_{el-el} dado pela Eq. (4.1), depende apenas dos operadores fermiônicos, sendo assim diagonal nos operadores bosônicos. Desta forma, somos tentados a incluir \mathcal{H}_{el-el} no termo não interagente, de modo a obter

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}_{el-ion},$$

onde $\mathcal{H}'_0 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{el-el}$. Note que com a escolha feita acima, juntamente com o gerador S assim como definido no capítulo 2.2.1, o Hamiltoniano transformado \mathcal{H}' será dado por

$$\mathcal{H}' \approx \mathcal{H}'_0 + \frac{1}{2} [\mathcal{H}_{el-ion}, S], \quad (4.5)$$

se a condição $[\mathcal{H}'_0, S] = [\mathcal{H}_0, S] + [\mathcal{H}_{el-el}, S] = -\mathcal{H}_{el-ion}$ for satisfeita. Assim como discutido na seção 2.2.2, uma vez proposto um formato para o gerador utilizamos a condição $[\mathcal{H}'_0, S] = -\mathcal{H}_{el-ion}$ para determinar S completamente através da determinação dos coeficientes arbitrários que são inevitavelmente inseridos na definição do gerador. Note que, escolhendo

o mesmo gerador dado pela Eq. (2.28)

$$S = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \sigma} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (\alpha a_{-\mathbf{q}}^\dagger + \beta a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2.28)$$

teremos que, se $[\mathcal{H}_{el-el}, S] = 0$, os coeficientes α e β serão exatamente aqueles obtidos no capítulo 2.2.2, pois neste caso teremos que $[\mathcal{H}'_0, S] = [\mathcal{H}_0, S]$. Vejamos então se este é o caso:

$$[\mathcal{H}_{el-el}, S] = \sum U_{\mathbf{q}} \mathcal{V}_{\mathbf{q}} (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}}) [c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}], \quad (4.6)$$

onde \sum indica de forma implícita uma soma sobre todos os índices, e os momenta dos elétrons foram reindexados a fim de simplificar a notação. Pelas identidades (C.4) e (C.5), temos que o comutador eletrônico em (4.6) se torna

$$\begin{aligned} \sum [\dots] &= \sum c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger [c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}] + [c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}] c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ &= \sum c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger [c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger] c_{\mathbf{k}_3\sigma_3} + c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger [c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger, c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}] c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ &= \sum c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger (c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} [c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger] + [c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger] c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}) c_{\mathbf{k}_3\sigma_3} \\ &+ c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger (c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger [c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}, c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}] + [c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger, c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}] c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}) c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ &= \sum c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger (c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_3\sigma_1} + c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} c_{\mathbf{k}_3\sigma_2}) + (c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger + c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger) c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}. \end{aligned}$$

Assim, realizando algumas reindexações, temos

$$\begin{aligned} \sum [c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, c_{\mathbf{k}'_3\sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_3\sigma_3}] &= \sum c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger \underbrace{\{c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}, c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}\}}_{=0} + \underbrace{\{c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}, c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}\}}_{=0} c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \\ &= 0 \quad \Rightarrow [\mathcal{H}_{el-el}, S] = 0. \end{aligned}$$

Pela discussão anterior, temos que os coeficientes α e β ainda são dados pelas equações (2.34) e (2.35), respectivamente. Desta forma, obtemos o mesmo Hamiltoniano transformado do capítulo 2.2.3, com a adição do termo repulsivo (4.1), ou seja

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} U_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \frac{|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Utilizando as formas explícitas de $U_{\mathbf{q}}$ e de $|\mathcal{V}_{\mathbf{q}}|^2$ dadas pelas equações (4.2) e (4.3), respectivamente, podemos agrupar os termos de interação elétron-elétron, obtendo o Hamiltoniano para o modelo de Anderson-Morel

$$\mathcal{H}_{AM} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \frac{e^2}{V \epsilon_0 (\mathbf{q}^2 + q_0^2)} \left(1 + \frac{(\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.7)$$

onde definimos novamente o potencial de interação $V_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}$ como

$$V_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} = \frac{e^2}{V \epsilon_0 (\mathbf{q}^2 + q_0^2)} \left(1 + \frac{(\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2}{(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} \right) \quad (4.8)$$

Na Eq. (4.8), vemos que para altas energias de espalhamento, i.e., $|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| \gg \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, a interação elétron-elétron efetiva se torna desprezível e a repulsão Coulombiana se torna o termo dominante da interação, de forma que como um todo a interação é repulsiva. Para energias de espalhamento $|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| = 0$, temos que neste modelo as contribuições atrativas e repulsivas se cancelam perfeitamente e, por fim, quando $|\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ o termo de interação elétron-fônon é atrativo, porém a interação como um todo ainda é repulsiva devido à contribuição do termo Coulombiano.

Podemos visualizar estas três situações definindo uma frequência de plasma para o gás de elétrons, dada por $\omega = |\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}|/\hbar$, de forma que o potencial de interação se torna

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{V\epsilon_0(\mathbf{q}^2 + q_0^2)} \left(1 + \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \right). \quad (4.9)$$

Neste caso, temos que para $\omega \gg \omega_{\mathbf{q}}$, o plasma de elétrons oscila em uma frequência muito maior que aquela dos caroços iônicos de forma que estes não acompanham a excitação do plasma eletrônico. Por outro lado, quando $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$, a frequência de plasma do gás eletrônico se aproxima de uma espécie de frequência de ressonância dos caroços iônicos, que faz eles deslocarem-se para além da distância necessária para simplesmente blindar a carga eletrônica, de forma que ocorre uma "superblindagem" (*overscreening*) por parte da rede iônica. Uma vez que os caroços iônicos são muito mais massivos que os elétrons, esse "deslocamento excessivo" dos caroços iônicos gera uma interação efetiva atrativa e retardada entre elétrons, em contraste com o caráter essencialmente instantâneo da repulsão Coulombiana (COMBESCOT, 2022)(COLEMAN, 2015).

4.2 Gap de energia no modelo de Anderson-Morel

Para obter o gap de energia para no modelo de Anderson-Morel, consideramos apenas a situação mais favorável para formação de pares eletrônicos de maneira análoga ao que foi feito na seção 3.1. Assim, uma simplificação do potencial (4.8) mas que ainda captura o caráter essencial da interação possui a forma

$$V_{\mathbf{qk}} \approx V_{\mathbf{kl}} = \frac{1}{N(0)} \delta_{\sigma,\sigma'} \delta_{-\mathbf{k},\mathbf{k}'} \times \begin{cases} \rho - \lambda & , \text{ se } |\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{l}}| \leq \hbar\omega_D \\ \rho & , \text{ caso contrário} \end{cases}, \quad (4.10)$$

onde $\mathbf{l} = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ e ρ^1 e λ são as médias angulares do potencial de Coulomb e do potencial elétron-elétron efetivo, respectivamente (MOREL; ANDERSON, 1962). Note que se $\rho = 0$ este modelo se reduz à teoria BCS. Assim, da Eq. (4.7), o Hamiltoniano do sistema se

¹ usualmente se usa a letra grega μ para representar a média angular do potencial de Coulomb (MOREL; ANDERSON, 1962) (COLEMAN, 2015), porém para evitar confusões com o potencial químico, opto por utilizar a letra ρ .

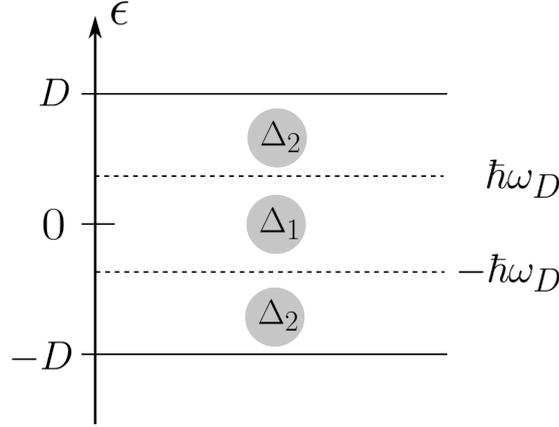


Figura 8 – Variação de $\Delta(\epsilon)$ ao longo da banda eletrônica que será considerada na integração. Note que para diferentes regiões de energia o gap muda de valor.

torna

$$\mathcal{H}_{BP} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}. \quad (4.11)$$

Esse Hamiltoniano é idêntico àquele resolvido no capítulo 3.2, de forma que obtemos a mesma Eq. (3.32) para um gap de energia com dependência em momentum, dada por

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{2E_{\mathbf{l}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{l}}}{2}\right). \quad (3.32)$$

Das equações (3.32) e (4.10), temos que $\Delta_{\mathbf{k}}$ deve assumir valores distintos para os diferentes intervalos de energia nos quais $V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}$ está definido, de forma que

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_1 & , \text{ se } |\xi_{\mathbf{k}}| \leq \hbar\omega_D \\ \Delta_2 & , \text{ caso contrário} \end{cases}. \quad (4.12)$$

Tomando mais uma vez o limite do contínuo para o conjunto dos \mathbf{k} , trocamos o somatório na Eq. (3.32) por uma integral nas energias ponderada pela densidade de estados, ou seja

$$\Delta(\epsilon) = - \int_{-D}^D N(\epsilon') V(\epsilon, \epsilon') \frac{\Delta(\epsilon')}{2E(\epsilon', \Delta)} \tanh\left(\frac{\beta E(\epsilon', \Delta)}{2}\right) d\epsilon', \quad (4.13)$$

onde $\xi_{\mathbf{k}} \rightarrow \epsilon$, $\xi_{\mathbf{l}} \rightarrow \epsilon'$ e D é a metade da largura da banda eletrônica, que restringe a região de integração assim como mostra a Figura 8. Nesta região a Eq. (4.12) se torna

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_1 & , \text{ se } |\epsilon| \leq \hbar\omega_D \\ \Delta_2 & , \text{ se } \hbar\omega_D < |\epsilon| < D \end{cases}. \quad (4.14)$$

Para calcular a integral em (4.13) temos que considerar dois regimes de energia principais: $|\epsilon| < \hbar\omega_D \Rightarrow \Delta(\epsilon) = \Delta_1$ e $\hbar\omega_D < |\epsilon| < D \Rightarrow \Delta(\epsilon) = \Delta_2$. Assim obtemos duas

equações:

$$\Delta_1 = - \int_{-D}^D N(\epsilon') V(\epsilon, \epsilon') \frac{\Delta(\epsilon')}{2E(\epsilon', \Delta)} \tanh \frac{\beta E(\epsilon', \Delta)}{2} d\epsilon' \quad (|\epsilon| \leq \hbar\omega_D), \quad (4.15)$$

$$\Delta_2 = - \int_{-D}^D N(\epsilon') V(\epsilon, \epsilon') \frac{\Delta(\epsilon')}{2E(\epsilon', \Delta)} \tanh \frac{\beta E(\epsilon', \Delta)}{2} d\epsilon' \quad (\hbar\omega_D < |\epsilon| < D). \quad (4.16)$$

A primeira vista, ambas as equações podem parecer idênticas, porém devemos tomar cuidado com o valor de $V(\epsilon, \epsilon')$ a medida que variamos o valor de ϵ' nos limites da integral. De (4.10), vemos que tanto $|\epsilon|$ quanto $|\epsilon'|$ devem ser menores que $\hbar\omega_D$ para que $V(\epsilon, \epsilon') = \rho - \lambda$. Se $|\epsilon|$ ou $|\epsilon'|$ se encontrarem em outro regime de energias, então teremos que $V(\epsilon, \epsilon') = \rho$. Assim, considerando uma densidade de estados constante $N(\epsilon) = N(0)$ em todo intervalo de energias entre $-D$ e D e com auxílio da Figura 8, separamos (4.15) e (4.16) em três intervalos de energia:

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta_1 &= -\rho\Delta_2 \int_{-D}^{-\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta E(\Delta_2)/2)}{2E(\Delta_2)} d\epsilon' + (\lambda - \rho)\Delta_1 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta E(\Delta_1)/2)}{2E(\Delta_1)} d\epsilon' \\ &\quad - \rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{\tanh(\beta E(\Delta_2)/2)}{2E(\Delta_2)} d\epsilon', \\ \rightarrow \Delta_2 &= -\rho\Delta_2 \int_{-D}^{-\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta E(\Delta_2)/2)}{2E(\Delta_2)} d\epsilon' - \rho\Delta_1 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta E(\Delta_1)/2)}{2E(\Delta_1)} d\epsilon' \\ &\quad - \rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{\tanh(\beta E(\Delta_2)/2)}{2E(\Delta_2)} d\epsilon', \end{aligned}$$

onde a dependência da dispersão $E = \sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_{1,2}|^2}$ com ϵ foi mantida de forma implícita. Como os integrandos são todos funções pares, podemos escrever as equações acima como

$$\Delta_1 = -\rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{\tanh(\beta E(\Delta_2)/2)}{E(\Delta_2)} d\epsilon' + (\lambda - \rho)\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta E(\Delta_1)/2)}{E(\Delta_1)} d\epsilon' \quad (4.17)$$

$$\Delta_2 = -\rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{\tanh(\beta E(\Delta_2)/2)}{E(\Delta_2)} d\epsilon' - \rho\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta E(\Delta_1)/2)}{E(\Delta_1)} d\epsilon' \quad (4.18)$$

Para obter $\beta_C^{-1} = k_B T_C$, consideramos que nas proximidades da temperatura crítica $\Delta_{1,2} \ll \epsilon$, logo $E(\epsilon, \Delta_{1,2}) = \sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_{1,2}|^2} \approx |\epsilon|$. Assim (4.17) e (4.18) se tornam

$$\Delta_1 = -\rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{\tanh(\beta_C \epsilon'/2)}{\epsilon'} d\epsilon' + (\lambda - \rho)\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta_C \epsilon'/2)}{\epsilon'} d\epsilon'$$

$$\Delta_2 = -\rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{\tanh(\beta_C \epsilon'/2)}{\epsilon'} d\epsilon' - \rho\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta_C \epsilon'/2)}{\epsilon'} d\epsilon'$$

Utilizando que (TINKHAM, 1996)

$$\int_0^{a/2} \frac{\tanh x}{x} dx \approx \ln(1.13a),$$

temos, se $x \equiv \beta_C \epsilon' / 2$

$$\begin{cases} \Delta_1 = (\lambda - \rho)\Delta_1 \ln(1, 13\beta_C \hbar\omega_D) - \rho\Delta_2 \ln(D/\hbar\omega_D) \\ \Delta_2 = -\rho\Delta_1 \ln(1, 13\beta_C \hbar\omega_D) - \rho\Delta_2 \ln(D/\hbar\omega_D) \end{cases}. \quad (4.19)$$

que pode ser escrita em forma matricial como

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 - (\lambda - \rho) \ln(1, 13\beta_C \hbar\omega_D) & \rho \ln(D/\hbar\omega_D) \\ \rho \ln(1, 13\beta_C \hbar\omega_D) & 1 + \rho \ln(D/\hbar\omega_D) \end{pmatrix} = 0 \quad (4.20)$$

Como procuramos soluções não triviais de (4.20), então o determinante da matriz de coeficientes deve ser nulo, de forma que obtemos, após um pouco de manipulação algébrica,

$$\frac{1}{\lambda - \rho^*} = \ln(1, 13\beta_C \hbar\omega_D), \quad (4.21)$$

onde

$$\rho^* \equiv \frac{\rho}{1 + \rho \ln(D/\hbar\omega_D)} \quad (4.22)$$

é chamado de *pseudopotencial de Coulomb*. Assim, a temperatura crítica do sistema é

$$k_B T_C = 1, 13\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda - \rho^*}\right), \quad (\lambda - \rho^*) > 0. \quad (4.23)$$

Veja que para obtermos apenas temperaturas críticas finitas $\lambda - \rho^* > 0$. Se permitíssemos $\lambda - \rho^* < 0$, teríamos que, à medida que $(\lambda - \rho^*) \rightarrow 0^-$, $T_C \rightarrow \infty$, o que claramente não é uma solução física. Interpretamos este resultado como o regime em que a interação elétron-elétron efetiva não é suficiente para vencer a repulsão Coulombiana, e um estado supercondutor não é formado. É essencial notar que não é a intensidade total do potencial de Coulomb que é importante para que uma temperatura crítica finita exista, mas sim o potencial renormalizado ρ^* , que é sempre menor que ρ . Desta forma, é possível que $\lambda - \rho$ seja sempre negativo (indicando uma interação *sempre* repulsiva), mas $\lambda - \rho^*$ negativo, de forma que um gap de energia não nulo ainda pode existir para temperaturas abaixo de T_C . Essa renormalização da interação Coulombiana ocorre devido ao caráter retardado da interação elétron-fônon. Complementando a discussão feita ao final do capítulo 4.1, o tempo característico τ_e da dinâmica eletrônica é da ordem do inverso da energia de Fermi, ou seja, $\tau_e \approx \hbar/E_F$ que é um valor muito menor do que o tempo característico da dinâmica da rede ω_D^{-1} (SIGRIST, 2005). Desta forma, a passagem de um elétron deforma a rede cristalina excitando modos normais de vibração polarizados, ou seja, fônons. Estas excitações permanecem existindo mesmo muito depois da passagem do elétron, o que permite que outros elétrons sintam uma interação atrativa, comunicada pelos fônons, mesmo que estes não se encontrem no mesmo sítio da rede, o que reduz ainda mais a efetividade da repulsão Coulombiana.

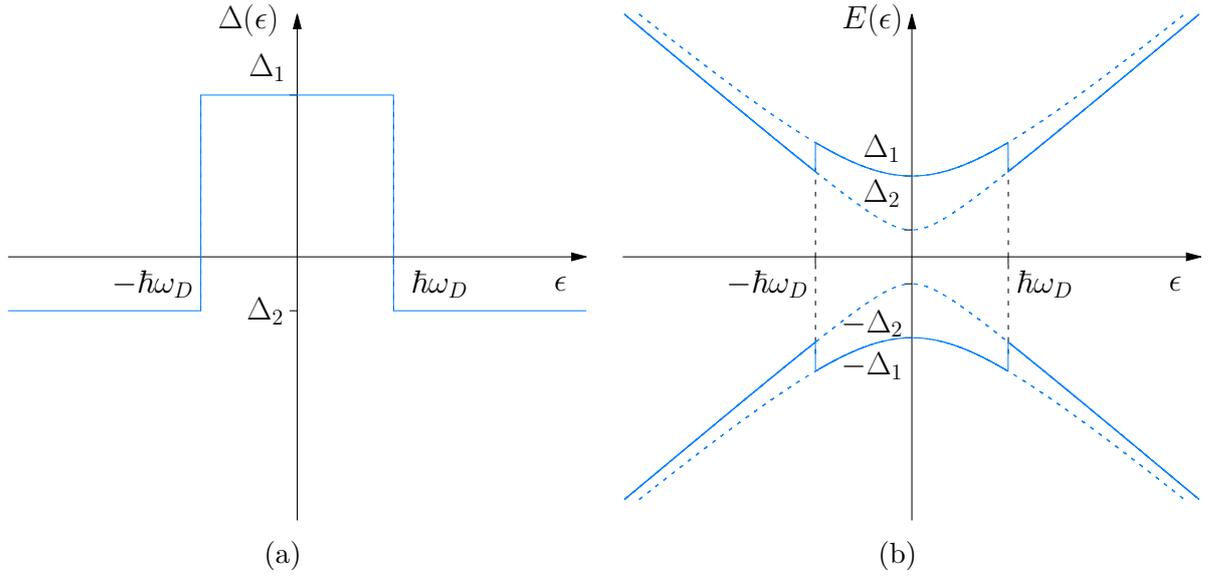


Figura 9 – Em (a) vemos a dependência esquemática de Δ em função da energia ϵ . Em (b) a nova dispersão das quasipartículas no modelo de AM (curva preenchida). Veja que quando $\epsilon = \pm\hbar\omega_D$, o gap muda de valor de modo a se adaptar à interação, minimizando a energia do sistema. As curvas tracejadas indicam as dispersões para gaps de energia constantes $E_1 = \sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_1|^2}$ e $E_2 = \sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_2|^2}$.

Podemos também obter o valor de $\Delta_{1,2}$ para $T = 0$. Neste caso teremos que as equações (4.17) e (4.18) nos fornecem

$$\Delta_1 = -\rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_2|^2}} d\epsilon' + (\lambda - \rho)\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_1|^2}} d\epsilon'; \quad (4.24)$$

$$\Delta_2 = -\rho\Delta_2 \int_{\hbar\omega_D}^D \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_2|^2}} d\epsilon' - \rho\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + |\Delta_1|^2}} d\epsilon'. \quad (4.25)$$

Resolvendo as integrais no regime $\Delta_{1,2} \ll \hbar\omega_D, D$ (Apêndice E), obtemos

$$\begin{cases} \Delta_1 &= (\lambda - \rho) \Delta_1 \ln(2\hbar\omega_D/\Delta_1) - \rho\Delta_2 \ln(D/\hbar\omega_D); \\ \Delta_2 &= -\rho\Delta_1 \ln(2\hbar\omega_D/\Delta_1) - \rho\Delta_2 \ln(D/\hbar\omega_D). \end{cases} \quad (4.26)$$

Resolvendo o sistema para $\Delta_{1,2}$ obtemos

$$\begin{aligned} \Delta_1(T = 0) &= 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda - \rho^*}\right), & (|\epsilon| \leq \hbar\omega_D) \\ \Delta_2(T = 0) &= -\frac{\rho^*}{\lambda - \rho^*} \Delta_1(0), & (\hbar\omega_D < |\epsilon| < D) \end{aligned} \quad (4.27)$$

ou ainda, em termos da intensidade relativa Δ_1/Δ_2 :

$$\frac{\Delta_2(0)}{\Delta_1(0)} = -\frac{\rho^*}{\lambda - \rho^*}. \quad (4.28)$$

Com a Eq. (4.27), vemos que $\Delta(\epsilon)$ muda de sinal e diminui em módulo para $|\epsilon| > \hbar\omega_D$ (Figura 9a). Isso ocorre de modo a minimizar a energia do sistema, se adaptando

à mudança na interação entre elétrons, que se torna puramente Coulombiana nesta região, assim como podemos ver na Figura 9b, que mostra a dispersão $E(\epsilon, \Delta) = \sqrt{\epsilon^2 + |\Delta(\epsilon)|^2}$ das quasipartículas introduzidas na seção 3.2, em função da energia ϵ .

5 Considerações finais

Ao longo deste trabalho vimos como é possível obter uma interação elétron-elétron efetiva a partir de um sistema de elétrons e fônons interagentes utilizando uma transformação de Schrieffer-Wolff em um Hamiltoniano modelo. Apesar da análise que se sucedeu ter sido feita para modelos simplificados, foi possível obter um entendimento mais profundo sobre os mecanismos de acoplamento entre elétrons em um sólido e suas implicações na origem microscópica da fase supercondutora em metais simples, onde a aproximação de gás de elétrons livres é boa para descrever os elétrons de condução.

Devido aos tempos característicos das excitações iônicas serem muito maiores do que os tempos característicos eletrônicos, a interação elétron-fônon assume o caráter de uma interação retardada. Por esse motivo, a interação elétron-fônon é capaz de transmitir momento entre elétrons mesmo quando estes se encontram em sítios distantes na rede cristalina, em contraste com a interação Coulombiana que possui intensidade significativa apenas quando elétrons se encontram em sítios muito próximos. Essa característica da interação elétron-fônon diminui significativamente o efeito da repulsão Coulombiana na formação do gap de energias, de forma que é possível existir uma fase supercondutora mesmo se a interação elétron-elétron como um todo for sempre repulsiva.

Claramente, ainda há muito espaço para aperfeiçoar a análise feita neste trabalho. Inicialmente, poderia-se buscar por soluções computacionais para o Hamiltoniano exato \mathcal{H}_{BCS} com uma interação elétron-elétron efetiva apropriada, de modo a comparar quantidades obtidas pela teoria com dados experimentais. Além disso, com estas soluções, seria possível também verificar o quão boas são as aproximações de campo médio realizadas na seção 3.2 para obter as soluções analíticas.

Outra possibilidade seria investigar outros mecanismos de acoplamento entre elétrons, sejam eles interações que considerem interações elétron-fônon mais complexas, interações entre elétrons devido a excitações coletivas de origem magnética ou sistemas eletrônicos fortemente correlacionados onde os elétrons não são tão móveis quanto em sistemas metálicos, de forma que o efeito de retardo da interação elétron-fônon não tem mais um papel tão crucial, uma vez que os tempos característicos das excitações iônicas e eletrônicos se tornam semelhantes. Na maioria destes sistemas teríamos que considerar elétrons com simetrias distintas dos estados singletos utilizados neste trabalho, de forma que surgiriam pares de Cooper com momentum angular não nulo que podem interagir das mais diversas maneiras, dando origem a mecanismos de acoplamento alternativos (SIGRIST, 2005).

Referências

- ALTLAND, A.; SIMONS, B. *Condensed Matter Field Theory*. 2. ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2010. Citado na página 54.
- ANNETT, J. F. *Superconductivity, Superfluids, and Condensates*. 1. ed. New York, United States: Oxford University Press, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 27, 33 e 40.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 108, p. 1175–1204, Dec 1957. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>>. Citado na página 40.
- BARDEEN, J.; PINES, D. Electron-phonon interaction in metals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 99, p. 1140–1150, Aug 1955. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.99.1140>>. Citado na página 40.
- BOGOLIUBOV, N. N. On a new method in the theory of superconductivity. *Nuovo Cim*, v. 7, p. 794–805, 1958. Citado na página 32.
- BRAVYI, S.; DIVINCENZO, D. P.; LOSS, D. Schrieffer–wolff transformation for quantum many-body systems. *Annals of Physics*, Elsevier BV, v. 326, n. 10, p. 2793–2826, oct 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.aop.2011.06.004>>. Citado na página 19.
- COLEMAN, P. *Introduction to Many-Body Physics*. 1. ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 32, 38, 44 e 57.
- COMBESCOT, R. *Superconductivity An Introduction*. 1. ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2022. Citado 4 vezes nas páginas 17, 41, 42 e 44.
- HAQ, R. U.; SINGH, K. *A systematic method for Schrieffer-Wolff transformation and its generalizations*. arXiv, 2020. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2004.06534>>. Citado na página 21.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. New Jersey, United States: John Wiley & Sons, Inc., 2005. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 53.
- LANCASTER, S. J. B. T. *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur*. 1. ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 26, 54 e 55.
- MOREL, P.; ANDERSON, P. W. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 125, p. 1263–1271, Feb 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.125.1263>>. Citado na página 44.
- RÖSSLER, U. *Solid State Theory: An Introduction*. 2. ed. Berlin, Germany: Springer, 2009. Citado 10 vezes nas páginas 11, 12, 14, 17, 18, 19, 41, 53, 54 e 55.
- SALINAS, S. R. de A. *Introduction to Statistical Physics*. 1. ed. New York, United States: Springer, 2001. Citado na página 14.

SCHRIEFFER, J. R.; WOLFF, P. A. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 149, p. 491–492, Sep 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.149.491>>. Citado na página 19.

SIGRIST, M. Introduction to unconventional superconductivity. *AIP Conference Proceedings*, v. 789, n. 1, p. 165–243, 2005. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2080350>>. Citado 3 vezes nas páginas 27, 47 e 50.

TINKHAM, M. *Introduction to Superconductivity*. 2. ed. New York, United States: McGraw Hill, Inc., 1996. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 46.

VALATIN, J. G. Comments on the theory of superconductivity. *Nuovo Cim*, v. 7, p. 843–857, 1958. Citado na página 32.

Van Dyck, R. et al. New measurement of the proton-electron mass ratio. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, v. 66, n. 3, p. 327–337, 1985. ISSN 0168-1176. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168117685800069>>. Citado na página 15.

APÊNDICE A – Gás de elétrons livres

Um dos sistemas eletrônicos mais simples de se tratar é o gás de elétrons livres. Neste modelo, consideramos que cada elétron possui apenas energia cinética,

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (\text{A.1})$$

Conseqüentemente, a equação de Schrödinger para o sistema de N elétrons será

$$H_{el}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{A.2})$$

onde E é a energia total do sistema e $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a função de onda de muitas partículas, representando o estado do gás de elétrons. Cada elétron deste sistema irá individualmente satisfazer a equação de Schrödinger para uma partícula (RÖSSLER, 2009)(KITTEL, 2005)

$$H_{el}^{(i)}\psi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi(\mathbf{r}_i), \quad (\text{A.3})$$

onde

$$H_{el}^{(i)} = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2, \quad \nabla_i = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (\text{A.4})$$

A equação (A.3) é uma equação Schrödinger de uma partícula livre, de forma que as funções de onda que serão solução de (A.3) terão a forma

$$\langle \mathbf{r}_i | \mathbf{k} \rangle = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (\text{A.5})$$

onde V é o volume do sólido que contém as N_e partículas e funciona como uma constante de normalização da função de onda. Utilizando (A.3), (A.4) e (A.5), podemos obter os autovalores de $H_{el}^{(i)}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \epsilon_i \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \quad (\text{A.6})$$

Além disso, consideramos, por simplicidade, o sólido como um cubóide com lados de comprimento $L_j = N_j a_j$ onde $j = 1, 2, 3$ indica os eixos coordenados, N_j são inteiros e a_j são as arestas do cubóide, de forma que o volume do sólido será $V = L_1 L_2 L_3$. Podemos então evocar condições de contorno periódicas (C.C.P.), de forma que (A.5) será periódica dado um deslocamento do vetor $\mathbf{L} = (L_1, L_2, L_3)$. As C.C.P. restringem os vetores \mathbf{k} a valores discretos, e são fisicamente aceitáveis, uma vez que os elétrons estão contidos no volume de um sólido cristalino, por exemplo. Quantitativamente, temos que as C.C.P. exigem que

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i + \mathbf{L}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{L})} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i) \Rightarrow e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}} = 1 \quad \text{ou} \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{L} = 2\pi\mathbf{n}, \quad (\text{A.7})$$

onde $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ é uma tripla de inteiros e cada componente satisfaz $1 < n_j < N_j - 1$, i.e., estamos restringindo \mathbf{k} à primeira zona de Brillouin. Tomando (A.7) termo a termo, temos que as C.C.P. exigem que

$$k_j = \frac{2\pi}{L_j} n_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{A.8})$$

Desta forma, cada função de onda será determinada por algum conjunto de números quânticos (n_1, n_2, n_3) .

É importante notar que (A.5) é solução de (A.3), mas não do Hamiltoniano (A.2) proposto originalmente para as N partículas do gás de elétrons. Para obter a solução de (A.2), é necessário que a função de onda de muitas partículas $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\{\mathbf{r}_i\})$ respeite o Princípio de Exclusão de Pauli, ou seja, que ela seja antissimétrica frente a permutação de duas partículas idênticas, de modo a impedir a ocupação simultânea de um mesmo estado por duas partículas. Isso usualmente é realizado escrevendo a função de onda através de um *determinante de Slater* (ALTLAND; SIMONS, 2010), dado por (RÖSSLER, 2009)

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

onde \mathbf{k}_i representa o momentum do i -ésimo elétron, determinado por algum conjunto de números quânticos (n_1, n_2, n_3) . Note que, por construção, se permutarmos duas linhas ou colunas de (A.9) (indicando permutação de duas partículas), o determinante muda de sinal e é nulo se duas linhas forem idênticas (duas linhas com mesmos números quânticos).

Realizar cálculos utilizando determinantes de Slater pode ser bastante difícil e confuso, principalmente a medida que o sistema aumenta de complexidade. Desta forma, usualmente utiliza-se a representação de ocupação da mecânica quântica, onde definem-se os operadores de aniquilação e criação de elétrons com momentum \mathbf{k} e spin σ dados por $c_{\mathbf{k}\sigma}$ e $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, respectivamente. Estes operadores obedecem a álgebra de anti-comutação (LANCASTER, 2014)

$$\{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger + c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'}; \quad (\text{A.10})$$

$$\{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}\} = 0; \quad (\text{A.11})$$

$$\{c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = 0. \quad (\text{A.12})$$

Nesta representação, temos que a função de onda será da forma

$$|\psi\rangle = |n_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, n_{\mathbf{k}_2\sigma_2}, \dots\rangle, \quad (\text{A.13})$$

onde $n = 1, 0$ é o número de ocupação do estado de férmions com número quântico $\mathbf{k}_i\sigma_i$ ($i = 1, 2, \dots$). A aplicação de destes operadores sobre uma função de onda é definida como

$$c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}|\psi\rangle = (-1)^{s_i}n_{\mathbf{k}_i\sigma_i}|n_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, n_{\mathbf{k}_2\sigma_2}, \dots, n_{\mathbf{k}_i\sigma_i} - 1, \dots\rangle \quad (\text{A.14})$$

$$c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^\dagger|\psi\rangle = (-1)^{s_i}(1 - n_{\mathbf{k}_i\sigma_i})|n_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, n_{\mathbf{k}_2\sigma_2}, \dots, n_{\mathbf{k}_i\sigma_i} + 1, \dots\rangle \quad (\text{A.15})$$

onde $s_i = \sum_{k=i}^{i-1} n_{\mathbf{k}_k\sigma_k}$ (RÖSSLER, 2009). Deste modo justifica-se a nomenclatura de operadores de criação e destruição, uma vez que $c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}$) cria (destrói), um elétron no estado $\mathbf{k}_i\sigma_i$. Assim, a função de onda de muitas partículas pode ser gerada através da operação sistemática dos operadores de criação sobre o *vácuo eletrônico*

$$|0\rangle = |\{n_{\mathbf{k}_i\sigma_i} = 0, \forall \mathbf{k}_i, \sigma_i\}\rangle, \quad (\text{A.16})$$

de forma que

$$|\psi\rangle = c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger \dots c_{\mathbf{k}_N\sigma_N}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{A.17})$$

Note que, de (A.14) e (A.15), temos que

$$c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^\dagger c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}|\psi\rangle = (-1)^{s_i}(-1)^{s_i}(1 - (n_{\mathbf{k}_i\sigma_i} - 1))n_{\mathbf{k}_i\sigma_i}|\psi\rangle. \quad (\text{A.18})$$

Como $n_{\mathbf{k}_i\sigma_i} = 0, 1$ para fermions, temos que (A.18) nos fornece que

$$c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^\dagger c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}|\psi\rangle = n_{\mathbf{k}_i\sigma_i}|\psi\rangle, \quad (\text{A.19})$$

de forma que $c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^\dagger c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}$ conta o número de partículas no estado $\mathbf{k}_i\sigma_i$, e o operador

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k}_i\sigma_i} c_{\mathbf{k}_i\sigma_i}^\dagger c_{\mathbf{k}_i\sigma_i} = \sum_{\mathbf{k}_i\sigma_i} \hat{n}_{\mathbf{k}_i\sigma_i}$$

chamado de *operador número*, conta o número de partículas em $|\psi\rangle$. Nesta representação, os operadores de uma partícula (\hat{A}_1) e de duas partículas (\hat{A}_2) são escritos como (LANCASTER, 2014)

$$\hat{A}_1 \rightarrow \sum_{ij} \langle \psi_{\alpha_i} | \hat{A}_1 | \psi_{\alpha_j} \rangle c_{\alpha_i}^\dagger c_{\alpha_j}; \quad (\text{A.20})$$

$$\hat{A}_2 \rightarrow \sum_{ijkl} \langle \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} | \hat{A}_2 | \psi_{\alpha_l} \psi_{\alpha_k} \rangle c_{\alpha_i}^\dagger c_{\alpha_j}^\dagger c_{\alpha_k} c_{\alpha_l}; \quad (\text{A.21})$$

onde $\{\alpha_i\}$ é algum conjunto de números quânticos apropriado e $|\psi_{\alpha_i}\rangle$ são autofunções de \hat{A} .

Assim, o Hamiltoniano (A.1) é dado por

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \rightarrow \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{k}_i \sigma_i | \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} | \mathbf{k}_i \sigma_i \rangle \hat{n}_{\mathbf{k}_i \sigma_i} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_i^2}{2m} \hat{n}_{\mathbf{k}_i \sigma_i}.$$

Sua solução é dada pela aplicação do Hamiltoniano sobre um estado $|\psi\rangle = c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^\dagger \dots c_{\mathbf{k}_N \sigma_N}^\dagger |0\rangle$, de forma que

$$H_{el}|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_i^2}{2m} \hat{n}_{\mathbf{k}_i \sigma_i} |\psi\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \epsilon_{\mathbf{k}_i} \right) |\psi\rangle.$$

Se, estamos considerando um sistema que possui variação do número de partículas e queremos calcular quantidades termodinâmicas, devemos utilizar o ensemble gran-canônico

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathbf{k}_i \sigma_i\}} \exp(-\beta H_{el} + \beta \mu \hat{N}) = \sum_{\{\mathbf{k}_i \sigma_i\}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N (\epsilon_{\mathbf{k}_i} - \mu) \hat{n}_{\mathbf{k}_i \sigma_i}\right).$$

Assim, se $\xi_{\mathbf{k}} = (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)$, podemos definir o Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k} \sigma} \quad (\text{A.22})$$

que naturalmente considera um sistema que varia de número de partículas. Em temperatura nula, o potencial químico μ coincide com a energia de Fermi ϵ_F e, para sistemas metálicos, a variação de μ com a temperatura é muito pequena, de forma que em boa aproximação podemos considerar $\mu \approx \epsilon_F$. Assim, temos que $\xi_{\mathbf{k}}$ é um deslocamento da energia dos elétrons livres de modo a fazer $\xi_F = \epsilon_F - \mu(T) \approx 0$

APÊNDICE B – Dinâmica da rede cristalina: fônons

Considere um sistema de N partículas arranjadas em uma rede cristalina com espaçamento a . Se permitirmos que estas partículas oscilem harmônicamente podemos definir um Hamiltoniano para o sistema de osciladores harmônicos no espaço de momentum \mathbf{q} ($|\mathbf{q}| \in [0, 2\pi]$), com frequência $\omega_{\mathbf{q}}$ e massa M , como (COLEMAN, 2015)

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2M} \pi_{\mathbf{q}} \pi_{-\mathbf{q}} + \frac{M\omega_{\mathbf{q}}^2}{2} \phi_{\mathbf{q}} \phi_{-\mathbf{q}} \right), \quad (\text{B.1})$$

onde $\pi_{\mathbf{q}} = \pi_{-\mathbf{q}}^{\dagger}$ e $\phi_{\mathbf{q}} = \phi_{-\mathbf{q}}^{\dagger}$ são respectivamente operadores do tipo posição e momentum que respeitam as relações de comutação canônicas $[\phi_{\mathbf{q}}, \pi_{-\mathbf{q}'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$. Em analogia ao oscilador harmônico quântico, definimos os operadores de criação e destruição

$$a_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{M\omega_{\mathbf{q}}}{2\hbar}} \left(\phi_{\mathbf{q}} + \frac{i}{M\omega_{\mathbf{q}}} \pi_{\mathbf{q}} \right),$$

$$a_{\mathbf{q}}^{\dagger} = \sqrt{\frac{M\omega_{\mathbf{q}}}{2\hbar}} \left(\phi_{-\mathbf{q}} - \frac{i}{M\omega_{\mathbf{q}}} \pi_{-\mathbf{q}} \right).$$

Estes operadores satisfazem

$$[a_{\mathbf{q}}, a_{\mathbf{q}'}^{\dagger}] = \frac{-i}{2\hbar} ([\phi_{\mathbf{q}}, \pi_{-\mathbf{q}'}] - [\pi_{\mathbf{q}}, \phi_{-\mathbf{q}'}]) = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}. \quad (\text{B.2})$$

Com estes operadores é possível mostrar que (COLEMAN, 2015)

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left(a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{B.3})$$

Pode-se demonstrar que $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ ($a_{\mathbf{q}}$) representam operadores que criam (destroem) excitações coletivas em um campo de oscilações harmônicas. A estas excitações coletivas se dá o nome de fônons. O termo constante em (B.3)

$$E_0 = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{2},$$

representa a energia de ponto zero do sistema do sistema e, em geral, podemos fazer uma transposição da energia do sistema como um todo, de forma que define-se um novo Hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H}_{ion} = \mathcal{H} - E_0 = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}.$$

APÊNDICE C – Identidades de comutadores

Para quaisquer operadores A, B, C e escalares k , temos que

$$\rightarrow [kA, B] = [A, kB] = k[A, B]. \quad (\text{C.1})$$

$$\text{Prova: } [kA, B] = kAB - BkA = \begin{cases} AkB - kBA = [A, kB] \\ k(AB - BA) = k[A, B] \end{cases}.$$

$$\rightarrow [A + B, C] = [A, C] + [B, C]. \quad (\text{C.2})$$

$$\text{Prova: } [A + B, C] = (A + B)C - C(A + B) = AC - CA + BC - CB = [A, C] + [B, C].$$

$$\rightarrow [A, B + C] = [A, B] + [A, C]. \quad (\text{C.3})$$

$$\text{Prova: } [A, B + C] = A(B + C) - (B + C)A = AB - BA + AC - CA = [A, B] + [A, C].$$

$$\rightarrow [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B. \quad (\text{C.4})$$

$$\text{Prova: } A[B, C] + [A, C]B = A(BC - CB) + (AC - CA)B = ABC - CBA = [AB, C].$$

$$\rightarrow [A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (\text{C.5})$$

$$\text{Prova: } [A, B]C + B[A, C] = (AB - BA)C + B(AC - CA) = ABC - BCA = [A, BC]$$

APÊNDICE D – Diagonalização por uma transformação de similaridade

Seja \hat{M} uma matriz diagonalizável $n \times n$, $n \in \mathbb{N}$. Existe, então, uma matriz unitária \hat{U} que através transformação de similaridade $\hat{U}^\dagger \hat{M} \hat{U}$ torna a matriz \hat{M} diagonal. Assim, se \hat{M} possui autovalores m_i ($i = 1, 2, \dots, n$), então

$$\hat{U}^\dagger \hat{M} \hat{U} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & m_n \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{M} \hat{U} = \hat{U} \begin{pmatrix} m_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & m_n \end{pmatrix}. \quad (\text{D.1})$$

Escrevendo \hat{U} como uma matriz de blocos dos seus vetores colunas $\vec{\mu}_i$, temos que $\hat{U} = (\vec{\mu}_1 \ \vec{\mu}_2 \ \dots \ \vec{\mu}_n)$. Assim, (D.1) pode ser escrita como

$$\hat{M} \hat{U} = (\vec{\mu}_1 \ \vec{\mu}_2 \ \dots \ \vec{\mu}_n) = (\vec{\mu}_1 \ \vec{\mu}_2 \ \dots \ \vec{\mu}_n) \begin{pmatrix} m_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & m_n \end{pmatrix}. \quad (\text{D.2})$$

A equação (D.2) pode ser escrita como o conjunto de equações

$$\hat{M} \vec{\mu}_i = m_i \vec{\mu}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

De forma $\vec{\mu}_i$ são auto vetores de \hat{M} . Assim, \hat{U} é uma matriz de blocos dos auto vetores de \hat{M} .

APÊNDICE E – Solução da integral para o gap de energia do modelo de AM em $T = 0$

As integrais que devem ser resolvidas nas equações (4.24) e (4.25) são da forma

$$I = \int \frac{dx}{\sqrt{x^2 + \alpha^2}},$$

onde α é uma constante real. Realizando a transformação de variáveis $x = \alpha \tan u \Rightarrow dx = \alpha \sec^2 u du$, temos

$$I = \int \frac{\sec^2 u}{\sqrt{\tan^2 u + 1}} du.$$

Como $\tan^2 u + 1 = \sec^2 u$, temos

$$I = \int \sec u du = \ln(\sec u + \tan u) + C.$$

Realizando a transformação inversa de $u \rightarrow x$, temos que $\tan u = x/\alpha$ e $\sec u = \frac{1}{\alpha} \sqrt{x^2 + \alpha^2}$, logo

$$I = \int_a^b \frac{dx}{\sqrt{x^2 + \alpha^2}} = \ln \left(\frac{x + \sqrt{x^2 + \alpha^2}}{\alpha} \right) \Big|_a^b = \ln \left(\frac{b(1 + \sqrt{1 + \alpha^2/b^2})}{a(1 + \sqrt{1 + \alpha^2/a^2})} \right).$$

Se $\alpha \ll a, b$, podemos utilizar

$$1 + \sqrt{1 + \chi^2} = 2 + \mathcal{O}(\chi^2), \quad (\chi \ll 1)$$

de forma que

$$I = \int_a^b \frac{dx}{\sqrt{x^2 + \alpha^2}} \approx \ln(b/a);$$

ou, se $a = 0$

$$I = \int_0^b \frac{dx}{\sqrt{x^2 + \alpha^2}} \approx \ln(b/\alpha).$$