UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HENRIQUE PECINATTO

EFEITOS DA PARIDADE DA HIBRIDIZAÇÃO EM SUPERCONDUTORES MULTIBANDAS

Manaus - AM
2017





HENRIQUE PECINATTO

EFEITOS DA PARIDADE DA HIBRIDIZAÇÃO EM SUPERCONDUTORES MULTIBANDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Igor Tavares Padilha

Manaus - AM
Abril, 2017

© *Todos os direitos autorais reservados.*

Ficha Catalográfica

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

Pecinatto, Henrique
P365e Efeitos da paridade da hibridização em supercondutores multibandas / Henrique Pecinatto. 2017
85 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Supercondutividade. 2. Hibridização. 3. Método das funções de Green. 4. Supercondutores multibandas. I. Padilha, Igor Tavares II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

HENRIQUE PECINATTO

EFEITOS DA PARIDADE DA HIBRIDIZAÇÃO EM SUPERCONDUTORES MULTIBANDAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Professor Dr. Igor Tavares Padilha
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Presidente

Professor Dr. Octavio Daniel Rodriguez Salmon
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro

Professor Dr. Mircea Daniel Galiceanu
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro

Aprovado em 25 de 04 de 2017
Local da defesa: Auditório Prof. José Leitão, Bloco do Departamento de Física, Setor Norte, *Campus* da Universidade Federal do Amazonas - Manaus.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Eterno, o D'us de Israel pela paz espiritual e por proporcionar junto com o incansável esforço de meus pais, a quem dedico este trabalho, a possibilidade de somente estudar sem que houvesse qualquer contratempo.

Gostaria de agradecer o meu orientador, Professor Igor, que praticamente desde o meu segundo período sempre trabalhamos juntos, e através disso pude aprender muita coisa.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFAM gostaria de deixar o meu muito obrigado, em especial aos professores José Ricardo e Octavio, que me auxiliaram no método das funções de Green.

Aos meus amigos de longa data, Luã, Sheyda, Magna, Salomão, Leandro, Marco, Paulo, Cássio, Adriane, Adriano Silva, Adriano Carolino, Douglas, por todas as conversas e ajudas, muito obrigado.

Aos amigos do Bar dos Amigos, ao IDD, à Martha, muito obrigado.

Aos familiares e amigos que moram longe, em especial à Ariane, muito obrigado.

À coordenação da Pós-Graduação em Física, à professora Daniela Menegon, muito obrigado.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Estudos recentes tem mostrado que a hibridização antissimétrica favorece a formação de estados ligados entre as quasipartículas, e este é o principal mecanismo para o aumento da supercondutividade em sistemas de duas bandas. Neste trabalho, é estudado um sistema supercondutor de duas bandas genéricas com a formação de pares de Cooper intrabanda e um termo interbanda responsável pela criação de pares de Cooper formados por férmions de diferentes bandas. A hibridização tem o papel de transferir as quasipartículas entre as bandas e pode ser experimentalmente ajustado por um fator externo tal como a pressão ou dopagem, permitindo explorar os diagramas de fase. Assim, tem-se um modelo bastante geral, com a proposta de abordar as diferenças que a paridade da hibridização infere nos casos puramente intrabanda e interbanda. As energias de excitações bem como as equações de gap são obtidas por meio do método das funções de Green, e é encontrado que os casos puramente intrabanda independem da paridade da hibridização. Para a hibridização simétrica, o caso interbanda apresenta uma descontinuidade no parâmetro de ordem, fato que não ocorre na hibridização antissimétrica.

Palavras-chave: **Supercondutividade. Modelo duas bandas. Hibridização**.

PECINATTO. H; "*Efeitos da paridade da hibridização em supercondutores multibandas* ", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Depto. de Física, Manaus/AM (2017).

Abstract

Recent studies have shown that antisymmetric hybridization favors the formation of bound states among the quasiparticles, and this is the main mechanism of the enhancement of the superconductivity in two-band systems. In this work, we study a generic two-band superconducting system, which forms intraband Cooper pairs and a term that's responsible for the creation of Cooper' pairs formed by fermions from different bands. The hybridization plays the role to transfer the quasiparticles among the bands and it can be tuned experimentally by an external factor like pressure or doping, allowing to explore the phase diagrams. Thus, the model is quite general, and we have the proposal to discuss the differences that hybridization parity acts in the purely intraband and interband case. The excitation energies as well the gap equation are obtained using the Green function's method, and it had found the purely intraband case is no dependent of the hybridization parity. In the case of symmetric hybridization, the intraband case shows a discontinuity in the order parameter, a fact that doesn't occur in the antisymmetric hybridization.

Keywords: **Superconductivity. Two-band model. Hybridization**.

PECINATTO. H; "*Effects of hybridization parity on multibands superconductors*", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Depto. de Física, Manaus/AM (2017).

Lista de Figuras

2.1 Diagrama de fase do Hélio 4. 3

2.2 Plot histórico da resistência (ohms) versos temperatura (kelvin) para o mercúrio. O experimento mostra a transição supercondutora em 4.20 K. . 4

2.3 Caderno de Kamerlingh Onnes de número 56 mostra as primeiras observações da supercondutividade. Em destaque está a frase em holandês "kwik nagenoeg nul", que significa "mercúrio praticamente zero". 5

2.4 (a) Representação esquemática de um único par de Cooper, adicionado ao estado fundamental de um gás de elétrons livres. Dois "elétrons extras"no estado do par $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ espalhado livremente para o estado do par $(\mathbf{k}'\uparrow, -\mathbf{k}'\downarrow)$, na região de energia $E_F < E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}'} < E_F + \hbar\omega_D$, onde a interação atrativa mediada por fônon é operativa, e formam um par de Cooper ligado. (b) Representação esquemática do espalhamento dos dois elétrons com vetores de onda $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ para o estado $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$ por meio de uma emissão e subsequentemente uma absorção de um fônon de momento $\hbar\mathbf{q}$. 6

2.5 Polarização de uma rede cristalina próxima a um elétron em movimento, que por sua vez atrai outro elétron. 7

2.6 Somente elétrons com energia que diferem da energia de Fermi por não mais do que a energia de Debye ($\hbar\omega_D$) são atraídos uns aos outros, de outro modo o potencial é repulsivo. A região em preto que circunda a energia de Fermi é o limite máximo para a formação de pares de Cooper. . 7

2.7 Diagrama de fase que mostra a dependência do gap de energia com a temperatura pela teoria BCS. Esta curva possui caráter universal para os supercondutores convencionais e no limite do acoplamento fraco. 8

2.8 As linhas continuas mostram as duas temperaturas críticas do sistema quando o caso intrabanda é considerado. A linha pontilhada é um caso limite de $V_{sd} \ll \sqrt{V_{ss}V_{dd}}$, e neste caso, somente há uma temperatura crítica, a mais alta. 11

2.9 a) Bandas de energia sem hibridização. b) Formação de uma banda híbrida intermediária devido a mistura das bandas s e p. 11

2.10 Diagrama de Pauling. 13

2.11 Distribuição dos elétrons em um átomo de Ferro. 14

2.12 Disposição dos sítios de uma rede. Em azul os orbitais de condução e em vermelho os orbitais localizados. Os dois tipos de hibridização são mostrados. Na parte superior direita a hibridização local e na parte inferior, a não local. 14

2.13 ISIS = International Superconductivity Industry Summit. 15

5.1 Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, V)$ independente da temperatura no caso interbanda com paridade ímpar da hibridização. 52

5.2 Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, T)$ para alguns valores de temperatura. Para valores de temperatura próximos da hibridização, a função de gap tem uma queda acentuada até ser quase constante para valores de Δ_{ab} próximos a 0.5. 52

5.3 Comportamento do parâmetro de ordem interbanda $\Delta_{ab} \times T$ para paridade ímpar da hibridização. A amplitude do gap diminui com o aumento da hibridização. 53

5.4 Comportamento do parâmetro de ordem interbanda $\Delta_{ab} \times V$ para paridade ímpar da hibridização. A amplitude do gap diminui com o aumento da temperatura. 53

5.5 Função de gap puramente intrabanda $f(\Delta_{bb}, V)$ no limite de temperatura nula. 55

5.6 Função de gap $f(\Delta_{bb}, T)$ para vários valores de temperatura. 56

5.7 Comportamento do parâmetro de ordem $\Delta_{bb} \times T$ para o caso intrabanda. O sistema apresenta uma transição de fase de segunda ordem. 56

5.8 Comportamento do parâmetro de ordem $\Delta_{bb} \times V$ intrabanda. A temperatura possui muita influência sobre o estado supercondutor e age em detrimento da supercondutividade. 57

5.9 Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, V)$ independente da temperatura no caso interbanda com paridade par da hibridização. 59

5.10 Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, T)$ para alguns valores de temperatura. . . 59

5.11 Comportamento do parâmetro de ordem Δ_{ab} como função da temperatura T para paridade par da hibridização. O gap começa a apresentar uma descontinuidade para $V \geq 0.081$. 60

5.12 Comportamento do parâmetro de ordem Δ_{ab} como função da hibridização V para paridade par da hibridização. Descontinuidade do gap surge para valores de $T \leq 0.084$. 60

5.13 Gráfico mostrando as duas temperaturas críticas do sistema na condição de paridade ímpar de hibridização. 62

5.14 Gráfico mostrando as duas temperaturas críticas do sistema na condição de paridade par de hibridização. É mostrado a provável localização do ponto tricrítico para o caso interbanda. Como mencionado, a temperatura crítica decai continuamente com a variação da hibridização no caso do emparelhamento intrabanda. 63

A-1 Figura esquemática de uma inversão de coordenadas em coordenadas esféricas. 71

Sumário

1 Introdução **1**

2 Fundamentação histórica, teórica e motivacional **3**

2.1 A descoberta da supercondutividade 3

2.2 Teoria BCS 5

2.3 Supercondutividade em duas bandas 8

2.4 Efeitos da hibridização sobre a supercondutividade 11

2.5 Uso da supercondutividade 15

3 Método das funções de Green **17**

3.1 Funções de Green causal, retardada e avançada 18

3.2 Equações de evolução para as funções de Green 20

3.3 Representação espectral 22

3.3.1 Representação espectral para as funções de correlação temporal . . 22

3.3.2 Representações espectrais para as funções de Green avançada e retardada 24

4 Influências da paridade da hibridização sobre a supercondutividade **28**

4.1 Modelo 28

4.2 Paridade par da hibridização 37

4.3 Paridade ímpar da hibridização 43

5 Resultados **49**

5.1 Estado supercondutor para hibridização antissimétrica 49

5.1.1 Caso puramente interbanda $\Delta_{bb} = 0$ 49

5.1.2 Caso puramente intrabanda $\Delta_{ab} = 0$ 54
5.2 Estado supercondutor para hibridização simétrica 57
5.2.1 Caso puramente interbanda $\Delta_{bb} = 0$ 57
5.2.2 Caso puramente intrabanda $\Delta_{ab} = 0$ 61
5.3 Temperatura crítica 61

6 Conclusões e perspectivas **64**

Referências **65**

A Origem de uma hibridização antissimétrica **69**

Capítulo 1

Introdução

A teoria quântica de sistemas de muitos corpos é uma poderosa ferramenta para o entendimento de sistemas reais que lidam com partículas interagindo. Um destes sistemas mais importante é a supercondutividade, campo da ciência que estuda materiais que conduzem sem resistência elétrica e são diamagnetos perfeitos. Dentro da supercondutividade, sistemas multibandas são essenciais na descrição dos supercondutores de alta temperatura, férmions pesados, com base de ferro, óxidos de cobre, diboreto de magnésio, etc. O maior desafio da supercondutividade é a obtenção de um material que se torne supercondutor a temperatura ambiente. Alguns trabalhos atuais tem mostrado que a hibridização antissimétrica reforça a supercondutividade [1, 2], revelando assim a importância de ser estudada.

Uma característica de sistemas multibandas é a hibridização entre os diferentes orbitais. Ela surge da superposição das funções de onda desses orbitais em diferentes sítios. Pode-se distinguir propriedades de simetria dependendo sobre os orbitais envolvidos. Se esta mistura envolve orbitais com momento angular que diferem por um número ímpar, a hibridização resulta ser antissimétrica, isto é, no espaço real temos $V_{ij} = -V_{ji}$ ou no espaço dos momentos, espaço-k, $V(-k) = -V(k)$ (maiores detalhes sobre a obtenção desta relação se encontra no apêndice A deste trabalho). Por outro lado a hibridização é simétrica respeitando a simetria de inversão em diferentes sítios [3].

Em Janeiro de 2017, cientistas de um laboratório da Universidade de Harvard publicaram um trabalho com a alegação de que conseguiram fazer uma amostra de hidrogênio metálico [4], uma fase do Hidrogênio que é possível chegar através de altíssimas pressões e teoricamente teriam várias aplicações, dentre elas na área da supercondutividade. Como pontuado por Ashcroft em 1968 [5], a fase metálica do hidrogênio pode se tornar um supercondutor a temperatura ambiente devido a um forte acoplamento entre os elétrons de condução e as vibrações da rede.

Pesquisas recentes mostraram que o hidreto de enxofre (composto responsável pelo cheiro de ovo apodrecido) sob altíssima pressão, cerca de 1,5 milhões de atmosferas, conduz eletricidade sem resistência à uma temperatura de 203 K (70°C), maior valor encontrado até hoje batendo recorde anterior de 133 K (140°C) em pressão ambiente e 164 K (109°C) em altas pressões [6]. Esses dados ainda precisam ser confirmados por outros

laboratórios. Estes são alguns exemplos da importância de como incorporar a pressão no Hamiltoniano que descreve o sistema, pode contribuir para uma melhor modelagem de um sistema supercondutor, visto que a hibridização pode ser ajustada por meio de uma pressão externa aplicada, além de maior mobilidade na exploração de diagramas de fases.

A disposição desse trabalho se dará da seguinte maneira:

No capítulo 2, veremos algumas das fases do desenvolvimento científico que embasam as diversas características que o Hamiltoniano proposto apresenta, como por exemplo, a adesão de um modelo de duas bandas genéricas, com a formação de pares de Cooper intrabanda e uma interação interbanda que transfere pares de Cooper de uma banda para outra, além de um termo de hibridização que tem o papel efetivo, neste caso, de transferir as quasipartículas entre as bandas e que pode ser ajustado experimentalmente por um fator externo como a pressão ou dopagem.

No capítulo 3, são apresentadas as ferramentas necessárias para a solução do Hamiltoniano proposto, cuja técnica escolhida fora o método das funções de Green, e como será visto neste capítulo, é muito interessante utilizá-la em sistemas que possuam correlações.

A aplicação dessa técnica na resolução do Hamiltoniano é dada no capítulo 4, onde procurou-se detalhar ao máximo os procedimentos, com o intuito de que interessados no método das funções de Green aplicado na supercondutividade, possam encontrar um material que seja benéfico como referência. Neste capítulo são calculados as energias de excitações do sistema ($\omega_{1,2,3,4}$) para os casos estudados, bem como as funções de gap.

Os resultados deste trabalho se apresentam no capítulo 5, sendo o objetivo principal a obtenção das curvas $\Delta \times T$ e $\Delta \times V$ e suas respectivas discussões para os casos puramente interbanda e intrabanda na paridade par e ímpar da hibridização. Também é mostrado os gráficos das funções de gap e o comportamento das temperaturas críticas do sistema. Por fim, as conclusões e as perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação histórica, teórica e motivacional

2.1 A descoberta da supercondutividade

As diversas fases termodinâmicas de uma substância são mostradas através de um diagrama de fase, e as diversas fases são representadas por regiões do mesmo [7]. Assim, a figura 2.1 [8] representa o diagrama de fase do Hélio 4, em que para pressões no nível do mar consegue estar no estado líquido para temperaturas abaixo de 4,22 K.

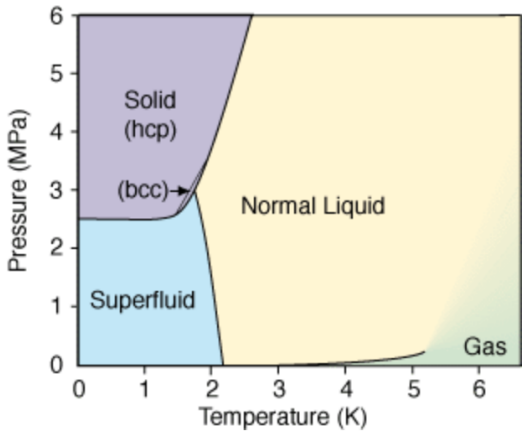


Figura 2.1 - Diagrama de fase do Hélio 4.

Este fora o primeiro grande feito de um laboratório da Universidade de Leiden, Holanda. O físico Heike Kamerlingh Onnes em conjunto com seus alunos e técnicos, conseguiram em 1908 liquefazer o Hélio, acontecimento inédito que abriu um mundo novo para a física de baixas temperaturas (baixas temperaturas neste caso quer dizer próximo de 0 K).

Conseguir poder utilizar a propriedade desta substância ser líquida em baixas temperaturas, possibilitou que Kamerlingh Onnes começasse a investigar algumas propriedades dos materiais, como por exemplo a resistência. Acreditava-se na época que conforme a temperatura fosse diminuída, a condutividade também seria diminuída. Tal fato não é observado, e o que medi-se é que quando a temperatura T diminui, há uma

queda na resistência. Além disso, Kamerlingh Onnes estava inclinado a pensar que para a platina pura dentro dos erros experimentais devido ao grau de pureza, a resistência é igual a zero na temperatura do Hélio [9]. Porém purificar a platina, bem como o ouro, era uma tarefa muito complicada, e diante disso Kamerlingh adotou numa feliz escolha o mercúrio como metal, pois era fácil de purificar e destilar. A feliz escolha se deve ao fato de que a temperatura crítica T_c (o termo temperatura crítica é geral para qualquer transição de segunda ordem associada ao parâmetro térmico) para o mercúrio se tornar supercondutor é sutilmente inferior a temperatura onde o Hélio deixa o estado líquido para o gasoso, 4,22K.

Assim, em 1911 seu aluno Gilles Holst conseguiu realizar a medida da resistência figura 2.2 [10], e para a surpresa de todos a resistência abruptamente ia para zero.

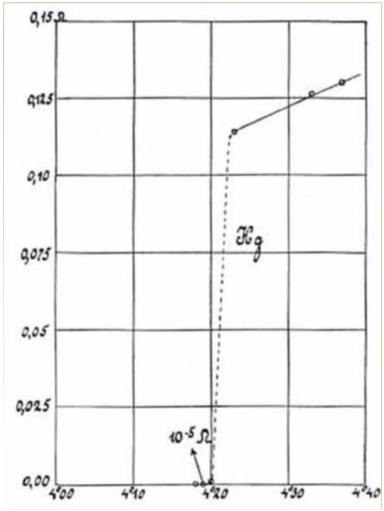


Figura 2.2 - Plot histórico da resistência (ohms) versos temperatura (kelvin) para o mercúrio. O experimento mostra a transição supercondutora em 4.20 K.

Esta é a maneira como está registrado no caderno de número 56 de Onnes, "mercúrio vai a zero ", como é possível ver na figura 2.3 [11]. Primeiramente Onnes batizou o fenômeno de "supra-condução"e posteriormente foi dado o nome de supercondutividade.

Até 1923, liquefazer o Hélio era uma técnica que somente poderia ser feita nos laboratórios da Universidade de Leiden, e com isso culminou que no início a notícia da supercondutividade não teve tanta abrangência e o efeito esperado na comunidade científica. Nesse meio tempo até que outros laboratórios pudessem obter o Hélio líquido, no laboratório em Leiden, Onnes e seu aluno descobriram que se aplicassem um determinado campo magnético externo, campo crítico, este novo estado da matéria deixaria de existir. Somente em 1928 que outros laboratórios começaram a fazer suas próprias medidas de supercondutividade.

Apesar de Gilles Holst ter feito a medida que descobriu a supercondutividade,

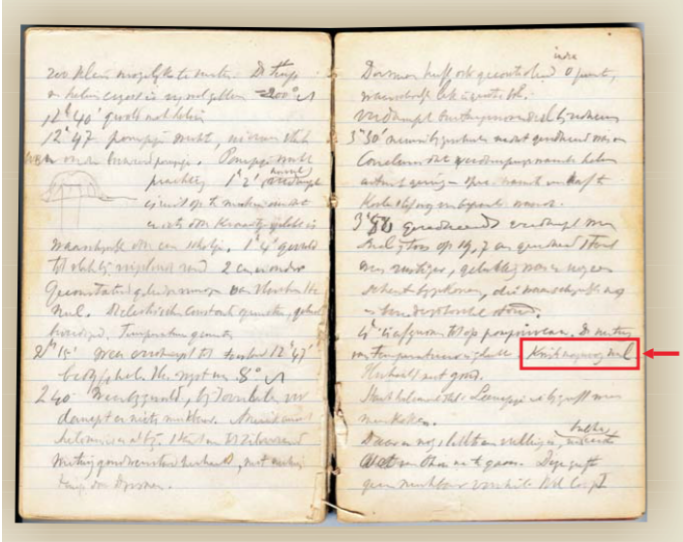


Figura 2.3 - Caderno de Kamerlingh Onnes de número 56 mostra as primeiras observações da supercondutividade. Em destaque está a frase em holandês "kwik nagenoeg nul", que significa "mercúrio praticamente zero".

ele nunca foi co-autor de nenhuma publicação que resultaram de suas medidas de seus trabalhos com Kamerlingh Onnes. Entretanto, após sua saída do laboratório em Leiden, se tornou o primeiro diretor dos laboratórios de pesquisa da Philips, em Eindhoven, e um grande professor de física em Leiden [12].

2.2 Teoria BCS

Intitulada como a "Teoria Microscópica da Supercondutividade", o artigo publicado em 1957 por Bardeen, Cooper e Schrieffer [13], propôs explicar os mecanismos pelas quais alguns materiais ao se submeterem a condições de temperaturas suficientemente baixas, transitavam para uma fase supercondutora. Esta teoria é conhecida como BCS.

Vários trabalhos anteriores serviram como fundamentação teórica para a descrição da supercondutividade por BCS. Em 1950, Fröhlich fez uma proposta de que as vibrações dos átomos seriam importantes para que um material superconduzisse, e então sugeriu que uma busca de um efeito isotópico em materiais supercondutores iria estabelecer se as vibrações da rede desempenham algum papel na interação responsável pelo início da supercondutividade. Assim, no mesmo ano E. Maxwell e C. A. Reynolds encontraram uma relação entre os isótopos de mercúrio. Este fenômeno é conhecido como efeito isótopo e foi

---

Para isótopos diferentes de um dado elemento componente de um sistema supercondutor observa-se que a temperatura crítica obedece a uma relação do tipo:

$$M^{\alpha}T_c = cte$$

o primeiro grande passo para uma descrição microscópica completa da supercondutividade em metais [15].

A outra grande contribuição foi a dada por um dos autores da teoria BCS, Cooper, que em 1956 em seu artigo "Pares de elétrons ligados em um gás de Fermi degenerado"mostrou que o mar de Fermi se torna instável, mesmo com respeito a formação de um estado ligado independentemente de quão fraca seja a interação, desde que a resultante desta interação seja atrativa.

Baseado nos argumentos gerais de Bloch, o estado de mais baixa energia é aquele cujo momento total e o de spin sejam nulos, tal que os dois elétrons que participam da formação deste estado ligado possuam momentos iguais e opostos. Desde modo, Cooper construiu uma função de onda para um único par de elétrons excitado acima da superfície de Fermi e encontrou que para uma interação negativa um estado ligado é formado não importando o quão fraco seja a interação [16]. Este estado com um par de elétrons ligados é comumente chamado de par de Cooper. Uma representação de como isso acontece pode ser vista na figura 2.4 [17], onde dois elétrons extras são adicionados ao nível de Fermi e interagem entre si por meio de um pequeno potencial atrativo, e com os outros elétrons do mar de Fermi somente por meio do princípio da exclusão de Pauli.

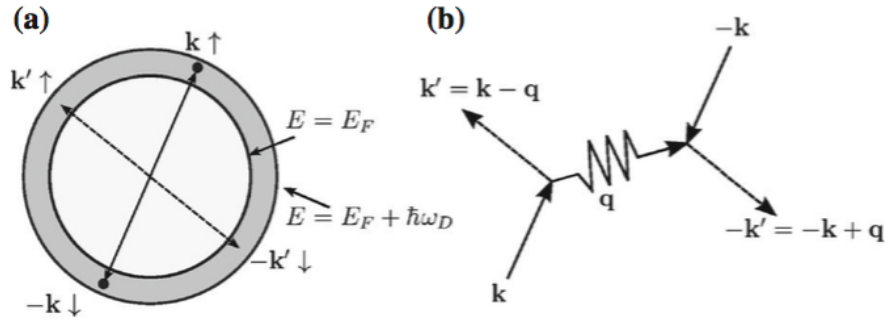


Figura 2.4 - (a) Representação esquemática de um único par de Cooper, adicionado ao estado fundamental de um gás de elétrons livres. Dois "elétrons extras"no estado do par $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ espalhado livremente para o estado do par $(\mathbf{k}'\uparrow, -\mathbf{k}'\downarrow)$, na região de energia $E_F < E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}'} < E_F + \hbar\omega_D$, onde a interação atrativa mediada por fônon é operativa, e formam um par de Cooper ligado. (b) Representação esquemática do espalhamento dos dois elétrons com vetores de onda $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ para o estado $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$ por meio de uma emissão e subsequentemente uma absorção de um fônon de momento $\hbar\mathbf{q}$.

Este termo atrativo tem origem na interação entre elétrons e a rede mediada por

---

onde M é a massa isotópica [14].

De um sistema massa mola, sabe-se que a frequência de oscilação do sistema é proporcional a $M^{-\frac{1}{2}}$, e a mesma relação é válida para as frequências vibracionais características dos átomos em uma rede cristalina. Assim, a existência do efeito isotópico indicou que, embora a supercondutividade seja um fenômeno eletrônico, contudo está relacionada de maneira importante com as vibrações da rede cristalina em que os elétrons se movem.

fônons. Esta interação indireta ocorre quando um elétron interage com a rede cristalina e a deforma. O segundo elétron vê esta deformação e se ajusta para pegar vantagem da redistribuição de energia. Assim, os dois elétrons se atraem por meio de deformações da rede ou fônons. Uma ilustração desta deformação da rede pode ser vista na figura 2.5.

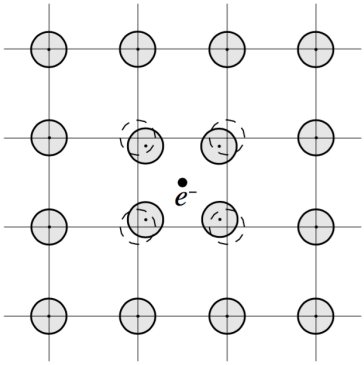


Figura 2.5 - Polarização de uma rede cristalina próxima a um elétron em movimento, que por sua vez atrai outro elétron.

Desde modo, uma teoria da supercondutividade nos é apresentada, baseada sobre o fato que a interação entre os elétrons resultantes de uma troca virtual de fônons é atrativa quando a diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos é menor que a energia do fônon, $\hbar\omega$, conforme ilustra a figura 2.6. É favorável formar um estado supercondutor quando o termo atrativo domina o termo repulsivo de Coulomb de maneira que a interação resultante seja atrativa [18].

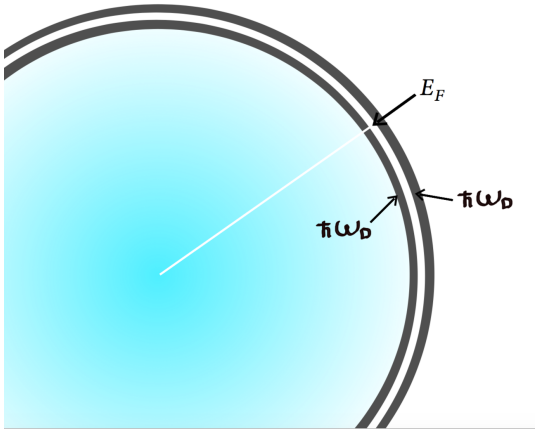


Figura 2.6 - Somente elétrons com energia que diferem da energia de Fermi por não mais do que a energia de Debye ($\hbar\omega_D$) são atraídos uns aos outros, de outro modo o potencial é repulsivo. A região em preto que circunda a energia de Fermi é o limite máximo para a formação de pares de Cooper.

Um dos principais resultados da teoria BCS foi poder explicar o gap de energia (Δ) entre o estado fundamental e um estado excitado, de modo que é possível através de um diagrama mostrar que a transição da fase normal para a supercondutora possui características de uma transição de segunda ordem. Esta dependência entre o gap de

energia com a temperatura ($\Delta \times T$) é regida pela equação de gap BCS e possui a seguinte forma [19]:

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta(\xi^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}\right) d\xi}{(\xi^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}},$$

onde $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e V o potencial atrativo. Esta equação é válida para uma aproximação chamada de acoplamento fraco, onde o termo $N(0)V \ll 1$ e geralmente menor do que 0.3.

Partindo da equação de gap de energia acima, é possível construir o diagrama de fase em que é possível observar que para baixas temperaturas Δ é aproximadamente constante até que um número significante de quasi-partículas sejam termicamente excitadas. Próximo à temperatura crítica (T_c), Δ decresce continuamente até chegar em 0 quando $T = T_c$. Então, para sistemas sob temperaturas maiores que T_c, o material encontra-se no estado normal, e abaixo de T_c no estado supercondutor, conforme mostra a figura 2.7.

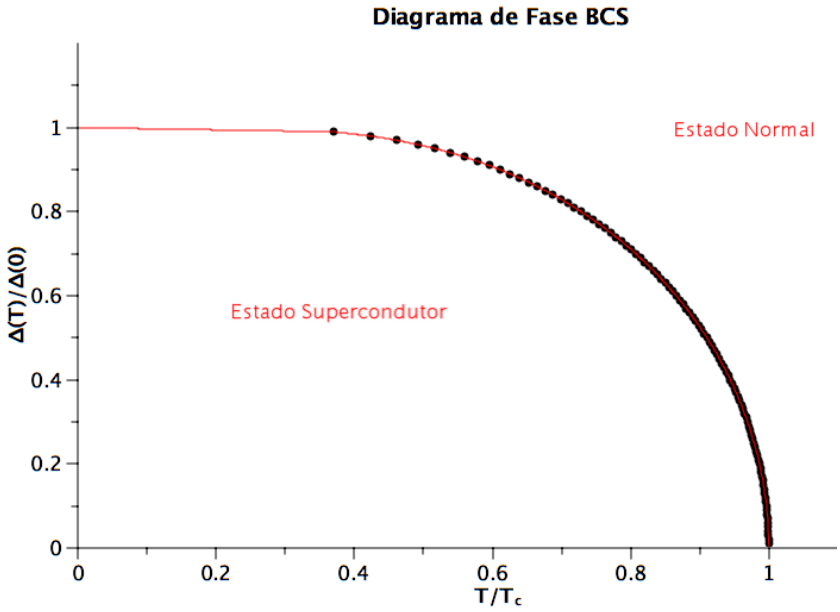


Figura 2.7 - Diagrama de fase que mostra a dependência do gap de energia com a temperatura pela teoria BCS. Esta curva possui caráter universal para os supercondutores convencionais e no limite do acoplamento fraco.

2.3 Supercondutividade em duas bandas

Desde 1911, supercondutividade já foi encontrada em mais de 25 tipos de elementos metálicos e em mais de mil tipos de ligas [20]. Assim, os materiais possuem características distintas como a temperatura de transição, densidade eletrônica, etc, e

todas essas nuanças se refletem em como descrever o estado supercondutor de modo satisfatório compreendendo todas as diferenças físicas que os diferentes materiais possuem. Diante disso, modelos mais sofisticados foram criados para obterem uma melhor explicação da supercondutividade em materiais que apresentavam uma maior temperatura de transição para a fase supercondutora.

Uma quebra de paradigma experimental se deu quando os pesquisadores Bednorz e Müller, do instituto de pesquisas da IBM em Frankfurt, desenvolveram um material que seria um cuprato com base de lantânio (Ba-La-Cu-O) que apresentava uma temperatura crítica por volta de 30 K [21]. Até então pouco havia-se avançado no campo de supercondutores de altas temperaturas, onde o recorde era datado de 1972 para uma liga de Nióbio Germânio cujo $T_c = 23.3$ K. Um ano após a descoberta por Bednorz e Müller, um conjunto de pesquisadores liderados por Wu, desenvolveram um outro composto cerâmico (Y-Ba-Cu-O) que de uma maneira estável apresentava uma transição para o estado supercondutor em uma faixa de temperatura de 80 a 93 K [22]. Essas temperaturas estão acima do Nitrogênio líquido, que possui custo de produção menor se comparado ao Hélio líquido, podendo estes compostos baixar os custos, à priori, de aplicações para supercondutores de alta temperatura.

De fato a teoria BCS não prevê a temperatura crítica dos materiais, porém por meio dela estipula-se que a temperatura crítica máxima seja algo por volta de uma ordem de grandeza a menos do que a temperatura de Debye do material, que é em torno da temperatura ambiente, logo, T_c via teoria BCS é em torno de 30 K. Entretanto seu modelo possui legitimidade para os ditos supercondutores convencionais, ou seja, aqueles que, dentre outras características, são metais e o mecanismo de formação dos pares de elétron é devido a interações com a rede cristalina.

Quase todos os materiais sob o domínio BCS possuem no máximo esta temperatura crítica limite, no entanto um grupo de cientistas japoneses desenvolveram em 2001 um material representante dos supercondutores metálicos, um composto binário de nome Diboreto de Magnésio (MgB_2) que apresentou uma temperatura de transição em 39 K [23]. Este material era a época o primeiro a ter uma temperatura crítica alta suficiente para que por alguns fosse classificado como "supercondutores de alta temperatura", mesmo sendo um material não cerâmico. Uma proposta que concordasse com alguns dados experimentais a cerca das propriedades supercondutoras do MgB_2 é dada por [24], em que é considerado um modelo do tipo BCS de duas bandas cujo mecanismo de pareamento é por meio de fônons e somente interbanda. Este trabalho revelou que este tipo de pareamento interbanda é relevante na caracterização de um modelo para este tipo de material.

O trabalho precursor com interesse em investigar a supercondutividade em duas bandas se deu em 1959, onde Suhl, Matthias, e Walker, propuseram uma extensão ao

trabalho de BCS para o caso em que duas bandas se sobrepusessem [25]. Tal situação surge nos elementos de transição, em que o espalhamento s - d supostamente contribui para a resistividade no estado normal. O "s"está relacionado a banda de condução e o "d"a banda de valência.

O Hamiltoniano que descreve o sistema de duas bandas proposto por Suhl, Matthias e Walker é da seguinte forma:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_{ks} c^*_{k\sigma} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_{kd} d^*_{k\sigma} d_{k\sigma} - \sum_{kk'} V_{ss} c^*_{k\uparrow} c^*_{-k\downarrow} c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} - \sum_{kk'} V_{dd} d^*_{k\uparrow} d^*_{-k\downarrow} d_{-k'\downarrow} d_{k'\uparrow}$$
$$- V_{sd} \sum_{kk'} (c^*_{k\uparrow} c^*_{-k\downarrow} d_{-k'\downarrow} d_{k'\uparrow} + d^*_{k\uparrow} d^*_{-k\downarrow} c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}), \quad (2.1)$$

onde ϵ_{ks}, ϵ_{kd} são as energias cinéticas das bandas s e d respectivamente, e c^*, c e d^*, d os correspondentes operadores de criação e destruição. V_{ss}, V_{dd} e V_{sd} são as energias médias das interações resultando da absorção e emissão de fônons pelos processos s - s, d -d (intrabandas) e s - d (interbanda).

Um dos principais resultados deste modelo é a existência de dois gaps de energia, que teriam sua origem na diferença entre as densidades de estados das bandas s e d, podendo, no caso limite de que as interações $V_{ss} = V_{dd} = 0$ (caso interbanda) e que as densidades sejam iguais, os dois gaps de energia se colapsam fazendo com que o sistema venha a ter somente um gap, resultado igual ao proposto pela teoria BCS. Sob as mesmas considerações do caso limite acima, uma mesma relação para T_c do caso BCS é encontrada por Suhl, Matthias e Walker.

Quando aplica-se a condição $V_{sd} = 0$ (caso intrabanda), o sistema apresenta duas temperaturas críticas, e se $V_{sd} \ll \sqrt{V_{ss} V_{dd}}$, a temperatura de transição mais baixa desaparece, restando a maior temperatura do caso anterior como aparece na figura 2.8 [25].

Os resultados deste trabalho sugerem uma possível explicação de uma estrutura fina encontrada em alguns supercondutores via medidas de absorção de infravermelho.

Em resumo, um modelo duas bandas é indicado para sistemas que possuam elétrons de pelo menos dois orbitais atômicos distintos coexistindo em sua superfície de Fermi, como por exemplo em sistemas fortemente correlacionados, férmions pesados e até supercondutores orgânicos [26]. Em supercondutores de óxidos de cobre (cupratos) atribui-se as altas temperaturas críticas atingidas por esses materiais, a interação elétron-fônon em

---

elementos cujo átomo possui um subnível de energia d (n = 2), incompleto.

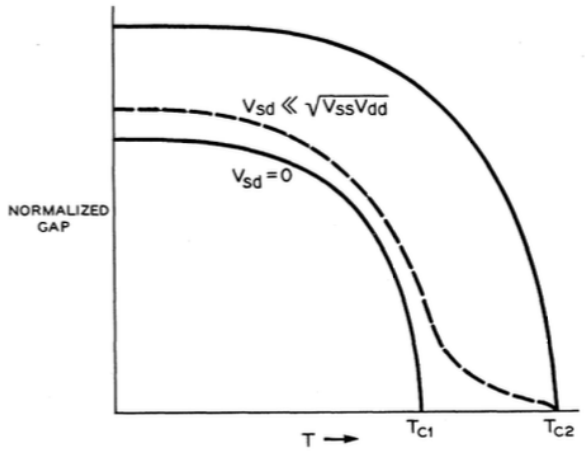


Figura 2.8 - As linhas continuas mostram as duas temperaturas críticas do sistema quando o caso intrabanda é considerado. A linha pontilhada é um caso limite de $V_{sd} \ll \sqrt{V_{ss}V_{dd}}$, e neste caso, somente há uma temperatura crítica, a mais alta.

duas bandas [27].

2.4 Efeitos da hibridização sobre a supercondutividade

Hibridização é o processo de formação de orbitais eletrônicos híbridos. O significado físico da hibridização é criar no estado normal, novas bandas com características misturadas. Na figura 2.9 pode-se ver uma ilustração de como se forma uma banda híbrida do tipo *sp* com uma energia intermediária entre as bandas *s* e *p*.

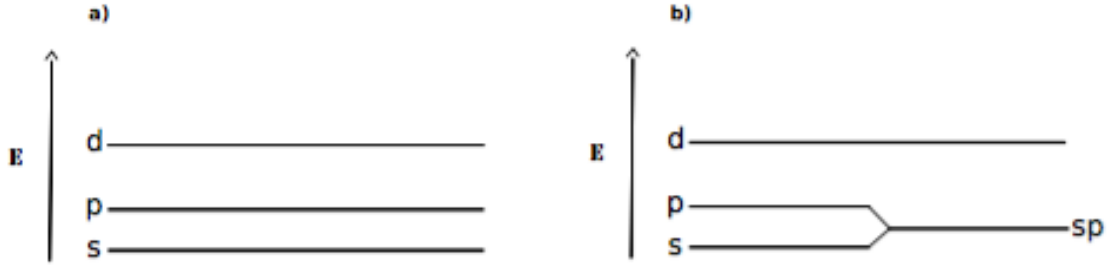


Figura 2.9 - a) Bandas de energia sem hibridização. b) Formação de uma banda híbrida intermediária devido a mistura das bandas s e p.

Para que certas ligações químicas possam acontecer, alguns de seus orbitais necessitam passar por um processo de hibridização, entretanto, nos sistemas físicos que estamos interessados como os supercondutores, a hibridização pode ser entendida como um parâmetro externo que possa ser controlado, via pressão ou dopagem, e desempenha um papel que permita a mistura das bandas de energia de interesse. Com adição deste parâmetro, é possível expressar um complemento ao modelo de duas bandas da supercondutividade

tornando o sistema tratado de um modo mais realístico.

Esses sistemas podem ser os materiais supercondutores de alta temperatura crítica, como os cupratos, podem ser férmions pesados, átomos frios ou metais de transição (que em geral são os sistemas preferencialmente escolhidos pois são de modelagem mais simples), desde que estejamos no regime de hibridização fraca, $V/U \ll 1$, onde V é a hibridização e U a média de todas as interações que dão origem a formação de um par de Cooper, como mostra [28].

A presença de estados degenerados de duas bandas no nível de Fermi em sistemas que se tornam supercondutor é um problema teórico interessante. Em particular quando um comportamento inesperado pode ser observado como os que ocorrem nos sistemas de férmions pesados.

Desde os anos 80, vários trabalhos tem sido realizados sobre este assunto depois da descoberta de comportamento supercondutor em $CeCu_2Si_2$, que é um férmion pesado. A ideia que propriedades anômalas observadas em férmion pesado pode ser atribuído a presença de estados eletrônicos *f*, junto com estados normais de condução em torno no nível de Fermi, é bastante difundida.

Para um caso mais simples do modelo de duas bandas, é considerado que haja somente a formação de pares de Cooper em uma das bandas e um termo da hibridização que mistura os estados das duas bandas. Essa seria uma simplificação válida para um modelo Tight-Binding. Este trabalho mostrou que há uma competição entre o gap de hibridização e o gap supercondutor, e conforme aumenta-se a hibridização no sistema, ela destrói o estado supercondutor [29].

Como dito anteriormente, pode-se controlar a hibridização através da pressão externa aplicada, onde estudos mostram que conforme aumenta-se a pressão no sistema, a resposta é um acréscimo na hibridização [30].

Muitos trabalhos experimentais sugerem que alguns materiais sujeitos a pressões aplicadas podem ter sua temperatura de transição aumentada, como recentemente em [31]. Em [32, 33], é discutido o efeito da pressão sobre a temperatura de transição em supercondutores de alta temperatura crítica.

Em um trabalho sob um modelo de duas bandas cujo pareamento acontece na banda de condução, a temperatura crítica é diminuída conforme o coeficiente de hibridização é aumentada, porém, se as energias das bandas se equipararem, o coeficiente de hibridização pouco interfere. Se a outra banda possuir mais baixa energia, o coeficiente apresenta maior efeito, como já mencionado sua influência sobre a temperatura crítica [34]. Ramunni et al, mostra que a temperatura crítica bem como o coeficiente isotópico se mantêm estáveis até a proximidade de uma hibridização crítica, quando após

este valor estes parâmetros tendem a zero [35].

No artigo [36], realizam-se cálculos para encontrarem a temperatura crítica como função da hibridização, e também concluem que o termo de mistura de um corpo (esse é o termo que faz o papel da hibridização no Hamiltoniano) causa uma renormalização na densidade de estados, que leva a um aumento da mesma na banda estreita e gera um acréscimo na temperatura de transição. Com este estudo pode-se entender melhor a correlação entre a supercondutividade em metais de transição e a existência de uma alta densidade de estados no nível de Fermi, mostrando que a banda *d* é de fundamental importância na supercondutividade destes sistemas.

Os metais de transição são caracterizados pela sobreposição de duas bandas: a do tipo *d*, estreita e com grande densidade de estados, e a do tipo *s*, larga e com pouca densidade de estados. Os níveis de energia de um átomo podem ser descritos por um conjunto de números quânticos. O primeiro deles, "n", é o número quântico principal, e outro, "l", o número quântico azimutal e está condicionado a n com a dependência de que l varia de 0 até n-1, conforme o diagrama de Pauling, figura 2.10.

		l=0	l=1	l=2	l=3
n=1	K	$1s^2$			
n=2	L	$2s^2$	$2p^6$		
n=3	M	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	
n=4	N	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$
n=5	O	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$
n=6	P	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	
n=7	Q	$7s^2$	$7p^6$		

Figura 2.10 - Diagrama de Pauling.

Para $l = 0$, é dito ser o nível *s* e quando $l = 2$, o *d*. O nível *s* comporta no máximo 2 elétrons, e por isso possui uma baixa densidade, por outro lado, no nível *d* até 10 elétrons são permitidos, tornando este estado muito mais denso, figura 2.11. Assim, no nível *s* os elétrons possuem uma maior mobilidade e geralmente são associados à condução nos metais. Por outro lado, os elétrons no nível *d* apresentam menor mobilidade, tendo um caráter mais localizado e por isso é referido com a banda estreita.

Hibridização é um conceito chave na química e na física do estado sólido. Nos casos acima ela surge da mistura de diferentes orbitais por um potencial cristalino. Pode ocorrer localmente em um sítio atômico para funções de onda não-ortogonais, como no caso da mistura *s*-*d* e *s*-*f*. Ela também realiza-se entre orbitais em sítios vizinhos e neste caso a mistura pode envolver orbitais genéricos, ver figura 2.12. Este é o caso de orbitais

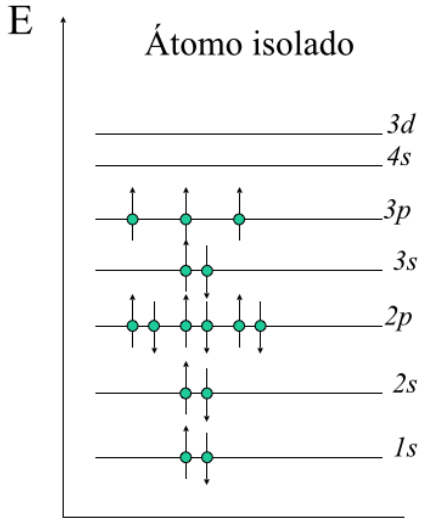


Figura 2.11 - Distribuição dos elétrons em um átomo de Ferro.

com momento angular l e $l+1$ como os orbitais s-p, p-d e d-f. Neste caso hibridizações k-dependentes como $V_{sp}(k)$, $V_{pd}(k)$ e $V_{df}(k)$ não são invariantes sob simetria de inversão espacial e tem propriedade antissimétrica $V(-k) = -V(k)$, mesmo para inversões de redes simétricas.

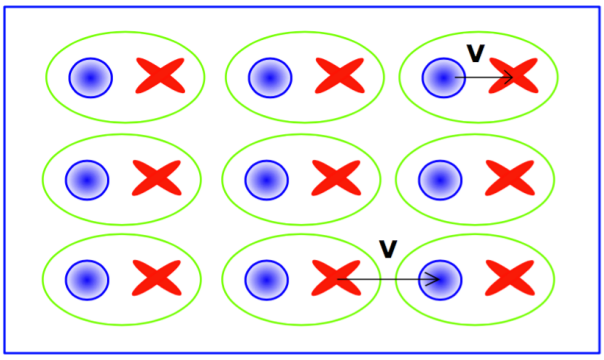


Figura 2.12 - Disposição dos sítios de uma rede. Em azul os orbitais de condução e em vermelho os orbitais localizados. Os dois tipos de hibridização são mostrados. Na parte superior direita a hibridização local e na parte inferior, a não local.

No caso da hibridização antissimétrica p-d, é relevante para os supercondutores óxidos de alta temperatura crítica [37], os metais de transição óxidos (os óxidos de ferro, por exemplo), e para hibridização d-f, os férmions pesados, que tem sua origem na interação da forte repulsão Coulombiana nas camadas $4f$ e $5f$ e suas hibridizações com a banda de condução. A hibridização $V_{df}(k)$ também é essencial para o entendimento do magnetismo da série dos actinídeos e nos isolantes de Kondo [38].

Em um estudo cuja proposta era verificar os efeitos de uma hibridização k-dependente não local sobre a supercondutividade em um sistema de duas bandas com

interações interbandas, foi visto que a hibridização antissimétrica favorece a formação de estados ligados entre as quasipartículas, e isto é o principal mecanismo para o aumento da supercondutividade em sistemas de duas bandas [2].

2.5 Uso da supercondutividade

O emprego tecnológico da supercondutividade, desde o descobrimento de supercondutores cuja temperatura crítica estivessem acima da temperatura do estado líquido do Nitrogênio (77 K), em 1986-1987, aumentou grandemente [39]. Assim, com o intuito de regulamentar as aplicações futuras do emprego da supercondutividade, fora criado um Comitê Internacional da Industria de Supercondutividade (ISIS, em inglês), em 1991, onde Japão e os EUA se aliaram de maneira a trocar informações entre instituições acadêmicas e da indústria, de modo a estimular o desenvolvimento tecnológico dos supercondutores [40].

Talvez o principal uso da supercondutividade nos dias de hoje seja na área médica, onde equipamentos de diagnósticos não invasivos como a imagem por ressonância magnética, utilizam em seu interior bobinas supercondutoras que são capazes de produzirem campos magnéticos de alta intensidade, fazendo com que moléculas de água e gordura sejam forçadas a ganharem energia deste campo. Então ao liberarem esta energia em uma determinada frequência, os equipamentos podem detectá-la e há um processamento de imagem que é mostrado graficamente em um computador.

Segundo projeções do ISIS, conforme o gráfico 2.13 [41], o uso de aplicações da supercondutividade deve crescer exponencialmente, sobretudo em áreas menos exploradas hoje, como na área de transmissão de energia, transporte e na industria eletrônica.

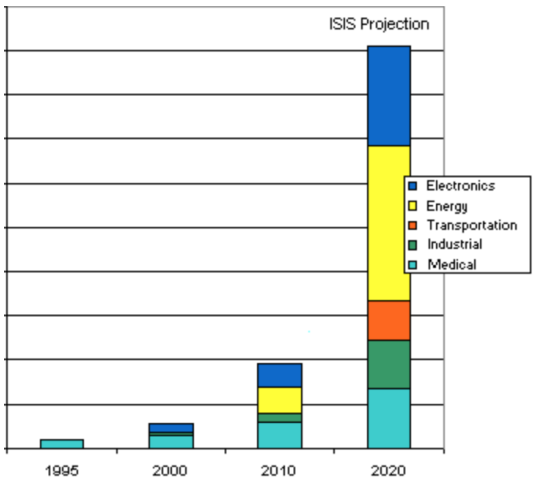


Figura 2.13 - ISIS = International Superconductivity Industry Summit.

Novas implementações do sistema de trem Maglev estão começando a se espalhar

para fora da Ásia, onde um contrato de cerca de 27.8 milhões de dólares da Administração Federal de Linhas de Trem dos EUA foram destinados para projetos iniciais de uma linha Maglev entre Washington DC e Baltimore. Este Maglev a principio possui capacidade de operar a mais de 480 quilômetros por hora, porém existem testes no Japão (de onde a tecnologia do Maglev americano será importada) mostrando ser capaz de atingir cerca de 640 quilômetros por hora [42].

Em uma conferência anual (Janeiro de 2016) no Japão sobre avanços tecnológicos da supercondutividade, foi apresentado pelo pesquisador Dr. Lee, da Coréia, um cabo para sistemas de transmissão de energia elétrica, ainda em desenvolvimento, porém em estágio avançado, e fora conseguido suportar tensões de 154 KV por uma extensão de 100 m, um recorde até o ano de 2015 [43]. Cabos que suportam grandes tensões são necessários para que se diminua o custo de transmissão de energia elétrica com cabos de diâmetros maiores.

Capítulo 3

Método das funções de Green

A ciência da matéria condensada (termodinâmica, hidrodinâmica, etc.) é em muitos casos mais antiga que os seus constituintes atômicos. Entretanto, somente nas últimas duas ou três décadas que uma formulação matemática sistemática de problemas de muitos corpos - aqueles com 10^{23} ou tantos graus de liberdades necessários para a descrição de uma amostra macroscópica - tem sido desenvolvida tal que as propriedades das classes mais simples da matéria condensada poderiam ser relacionadas de volta quantitativamente às propriedades dos constituintes atômicos.

Há duas classes fundamentais de propriedades possuídas pela matéria condensada que pertencem essencialmente a seu caráter de muitos corpos e não ocorrem para os graus de liberdade dos constituintes individuais. Uma é a existência de propagação - a noção de uma onda sonora, o transporte eletrônico de carga em metais, a propagação da luz em isolantes - e a outra é a ocorrência de transições de fase pela qual a matéria muda sua simetria fundamental - para sistemas clássicos o derretimento e o congelamento, para sistemas quânticos fenômenos como o magnetismo, supercondutividade e superfluidez. Ambas as classes de efeitos envolvem fenômenos de longo alcance, espalhando sobre distâncias muito maiores que as de um alcance efetivo de forças atômicas básicas que as mediam.

Qual é a natureza da construção matemática que conecta a descrição atômica à matéria condensada? Sua formulação assume muitos disfarces, mas a característica essencial é que, mesmo quando interações atômicas individuais podem ser tratadas, em algum sentido, como "fraca", as propriedades do sistema condensado somente pode ser tratado corretamente tomando em consideração em ordem infinita. O exemplo mais elementar de tal processo de ordem infinita leva a ocorrência de uma propagação através da "entrega"da energia de excitação de um átomo ao outro. O formalismo natural que configura a teoria do fenômeno de propagação é a aproximação da função de Green, que em sistema clássico reduz à teoria de funções de correlação [44].

Bogoliubov e Tyablikov introduziram o método das funções de Green retardada e avançada dependentes de dois tempos e temperaturas em 1959 [45], e ela rapidamente se tornou um dos métodos mais usados da descrição teórica em mecânica estatística quântica

e física do estado sólido [46].

Elas são bastantes úteis, pois representam uma técnica muito adequada na análise de sistemas de partículas em interação. Com efeito, através das funções de Green pode-se obter as energias de excitação do sistema, ou mesmo expressar a resposta de um sistema mecânico a uma perturbação externa. Em termos de uma função de Green de tempo duplo retardado obtemos, assim, os coeficientes cinéticos que controlam os processos de transporte.

Outra importante aplicação das funções de Green é em solucionar o problema que há na teoria da perturbação para grandes sistemas de partículas, pois como os operadores da perturbação não são pequenos, podem levar a termos proporcionais a potência do volume do sistema. É característico dos sistemas estudados pela mecânica estatística que seus níveis de energia são muito denso tal que a distancia entre eles tende a zero como $V \to \infty$. O espectro é assim praticamente continuo e a energia de perturbação é sempre maior que a distância entre os níveis. Deste modo, as funções de Green faz possível, por exemplo, obter expansões de energia regularizadas que não contenham maiores potências do volume, e assim não há dificuldades em aplicar a teoria de perturbação para sistemas grandes.

Além disto, mediante o uso da função de Green pode-se obter a intensidade espectral ou densidade de estados generalizada, a qual permite, por sua vez, a obtenção da densidade de partículas $\langle n_k \rangle_T$, a energia cinética total, a energia potencial total, e por fim, $\langle \hat{H} \rangle_T$ a energia total para um sistema em interação. Na física teórica tem-se diversas classes de funções de Green. A diferença está na forma de tirar os valores médios. Assim, se a média é tirada no estado fundamental, $|0\rangle$, do sistema, tem-se as funções de Green de teoria de campos, enquanto as funções de Green obtidas ao tirar a média sobre um ensemble estatístico darão a função de Green da mecânica estatística ou termodinâmica. Estas últimas dependem do tempo e da temperatura. É interessante destacar que na maioria dos casos basta considerar as funções que dependem de dois tempos, tanto retardadas quanto avançadas.

A ideia deste capítulo é apresentar as ferramentas matemáticas que serão necessárias para o desenvolvimento deste trabalho, e elas se baseiam no trabalho de Dimitri Zubarev acerca das "funções de Green de tempo duplo na física estatística" [47], e também no livro de Hugo Nazareno "Mecânica estatística e funções de Green" [48].

3.1 Funções de Green causal, retardada e avançada

As funções de Green em mecânica estatística são generalizações apropriadas do conceito de funções de correlação e, são definidas como o valor médio de um produto

de variáveis (ou operadores) dinâmicas que representam a alteração do valor médio de um deles devido à mudança da perturbação. Assim, pode-se considerar na mecânica estatística, como na teoria quântica de campos, diferentes tipos de funções de Green, como por exemplo: a função de Green de tempo duplo causal ($G_c(t,t')$), ou as funções de Green retardada ($G_r(t,t')$) e avançada ($G_a(t,t')$). Elas são definidas por Zubarev [47] como:

$$G_c(t,t') = \langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle_c = -i\langle TA(t)B(t')\rangle, \tag{3.1}$$

$$G_r(t,t') = \langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle_r = -i\theta(t-t')\langle[A(t),B(t')]_\eta\rangle, \tag{3.2}$$

$$G_a(t,t') = \langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle_a = i\theta(t'-t)\langle[A(t),B(t')]_\eta\rangle, \tag{3.3}$$

onde $\langle ...\rangle$ indica que a média deve ser realizada sobre um ensemble grande canônico (consequentemente, elas dependem sobre ambos o tempo e sobre a temperatura), e onde $\langle\langle A(t);B(t')\rangle\rangle_{c,r,a}$ são abreviações de suas correspondentes funções de Green.

A dependência temporal da função de Green é explicitamente indicada onde:

$$\begin{aligned}\langle\psi\rangle_T &\equiv \frac{1}{\Xi}Tr\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\psi\right]\\ \Xi &\equiv Tr\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\psi\right].\end{aligned} \tag{3.4}$$

A média é realizada sobre o ensemble grande canônico já que isso permite considerar os números de ocupação, n_i, como independentes entre si.

$\hat{H}$ é o operador do Hamiltoniano independente do tempo e $\hat{N}$ o operador do número total de partículas; $A(t)$ e $B(t)$ são as representações de Heisenberg dos operadores A e B, expressados em termos de um produto de funções de campo quantizado (ou de operadores de criação e destruição de partículas)

$$A(t) = e^{i\hat{H}t}Ae^{-i\hat{H}t} \tag{3.5}$$

e usamos que $\hbar = 1$.

O símbolo T é o operador de ordenamento temporal que põe à esquerda o operador de maior tempo, podendo haver uma mudança de sinal (η) durante a inversão. Usualmente

é definido por:

$$TA(t)B(t') = \theta(t-t')A(t)B(t') + \eta\theta(t'-t)B(t')A(t), \tag{3.6}$$

onde

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0, \end{cases} \quad \eta = \pm 1$$

é a função degrau (Heaviside).

Além disso, $[A, B]_\eta$ indica o comutador ou anti-comutador

$$[A, B]_\eta = AB - \eta BA, \quad \eta = \pm 1. \tag{3.7}$$

O sinal de η é escolhido dependendo sobre qual estatística os operadores obedecem. Se forem férmions obedecem a estatística de Fermi-Dirac (f_{FD}), e o sinal de η deverá ser negativo (anti-comutação), já o sinal positivo é válido para bósons pois são governados pela estatística de Bose-Einstein (f_{BE}), e tem-se a relação convencional de comutação.

Estas são as definições básicas sobre as função de Green e algumas de suas formas, e por meio delas obteremos as equações necessárias para o prosseguimento deste trabalho.

3.2 Equações de evolução para as funções de Green

Os operadores $A(t)$ e $B(t)$, escritos na representação de Heisenberg como visto na equação (3.5), satisfazem a equação do movimento:

$$i\frac{dA(t)}{dt} = A(t)\hat{H} - \hat{H}A(t) = \left[A(t), \hat{H}\right]. \tag{3.8}$$

Considerando, por exemplo, a função de Green retardada ($G_r(t,t')$) da pela equação (3.2), pode-se derivá-la em função de t

$$\frac{dG_r(t,t')}{dt} = -i\left\{\frac{d\theta(t-t')}{dt}\left\langle[A(t), B(t')]_\eta\right\rangle + \theta(t-t')\left\langle\left[\frac{dA(t)}{dt}, B(t')\right]_\eta\right\rangle\right\}, \tag{3.9}$$

lembrando que o operador $B(t')$ depende sobre t'.

Usando o fato de que existe uma relação entre a função descontínua $\theta(t)$ e a função δ de Dirac

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{t} \delta(t)dt$$

pode-se reescrever a equação (3.9) como:

$$i\frac{dG_r(t,t')}{dt} = \delta(t-t')\left\langle [A(t), B(t')]_\eta \right\rangle - i\theta(t-t')\left\langle \left[\left[A(t), \hat{H} \right], B(t') \right]_\eta \right\rangle, \tag{3.10}$$

e de modo semelhante pode-se fazer para todas as outras funções de Green, onde é possível ver que todas as três satisfazem a mesma equação:

$$G_i = i\frac{d\langle\langle A(t), B(t')\rangle\rangle_i}{dt} = \delta(t-t')\left\langle [A(t), B(t')]_\eta \right\rangle + \left\langle\left\langle \left\{ A(t)\hat{H} - \hat{H}A(t) \right\}; B(t') \right\rangle\right\rangle_i, \tag{3.11}$$

com $i = \{r, a, c\}$.

Devido a simetria translacional no tempo, podemos definir a transformada de Fourier por

$$G_i(E) = \mathcal{F}\{G_i(t-t')\} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G_i(t-t')e^{iE(t-t')}d(t-t') \tag{3.12}$$

e a sua inversa por

$$G_i(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_i(E)e^{-iEt}dE, \tag{3.13}$$

sendo a métrica da função delta de Dirac definida

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt}dE. \tag{3.14}$$

Derivando a equação (3.13) com relação a variável t, obtemos

$$i\frac{dG_i(t)}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} EG_i(E)e^{-iEt}dE, \tag{3.15}$$

e comparando com as equações (3.12 e 3.13), concluímos que

$$EG_i(E) = \mathcal{F}\left\{ \frac{idG_i(t)}{dt} \right\}. \tag{3.16}$$

Tomando a transformada de Fourier na equação (3.11)

$$\mathcal{F}\left\{ \frac{idG_i(t)}{dt} \right\} = \mathcal{F}\left\{\delta(t-t')\left\langle [A(t), B(t')]_\eta \right\rangle\right\} + \mathcal{F}\left\{\left\langle\left\langle \left\{ A(t)\hat{H} - \hat{H}A(t) \right\}; B(t') \right\rangle\right\rangle_i\right\} \tag{3.17}$$

e assim, tem-se

$$E\langle\langle A;B\rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi}\left\langle [A,B]_\eta \right\rangle + \langle\langle [A,H]\,;B\rangle\rangle_E \tag{3.18}$$

e podemos escrevê-la em termos da frequência, tomado $\hbar = 1$

$$\omega\langle\langle A;B\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2\pi}\langle\{A,B\}\rangle + \langle\langle [A,H]\,;B\rangle\rangle_\omega\,. \tag{3.19}$$

Esta é a equação do movimento da função de Green $\langle\langle A;B\rangle\rangle_\omega$ e é uma das equações que utilizaremos no desenvolvimento do trabalho. Houve uma substituição no primeiro termo após a igualdade por uma relação de anti-comutação, pois estaremos a utilizar partículas fermiônicas.

As funções de Green de tempo duplo do lado direito da equação acima, geralmente falando, são de ordem maior que a inicial (do lado esquerdo da igualdade). Pode-se construir para elas equações do tipo da equação de movimento e deste modo ter uma cadeia de equações acopladas para as funções de Green. As cadeias são simplesmente as equações de movimento para as funções de Green. Elas podem ser suplementadas por uma condição de contorno, que pode ser feita através dos teoremas espectrais.

3.3 Representação espectral

Para resolver as equações para as funções de Green é importante ter representações espectrais que suplementem o conjunto de equações com as condições de contorno necessárias. Primeiro obteremos as representações espectrais para as funções de correlação temporal e extende-las às funções de Green retardada e avançada.

3.3.1 Representação espectral para as funções de correlação temporal

Seja $|v\rangle$ o autovetor do Hamiltoniano $\hat{H}$ e E_v seu correspondente autovalor:

$$\hat{H}|v\rangle = E_v|v\rangle.$$

Como vimos, em mecânica estatística as médias sobre o ensemble grande canônico de um produto dos operadores são importantes. Desta maneira, podemos definir as funções de correlação temporal:

$$F_{AB}(t-t') \equiv \langle A(t)B(t')\rangle\,; \tag{3.20}$$

$$F_{BA}(t-t') \equiv \langle B(t')A(t)\rangle\,, \tag{3.21}$$

e assim,

$$\begin{aligned} F_{BA}(t-t') \equiv \langle B(t')A(t)\rangle &= \frac{1}{\Xi}\sum_v \langle v|e^{-\beta\hat{H}}e^{i\hat{H}t'}Be^{-i\hat{H}t'}e^{i\hat{H}t}Ae^{-i\hat{H}t}|v\rangle \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_v \langle v|e^{i\hat{H}t'}Be^{-i\hat{H}t'}e^{i\hat{H}t}Ae^{-i\hat{H}t}|v\rangle e^{-\beta E_v} \end{aligned} \tag{3.22}$$

em que escrevemos os operadores $A(t)$ e $B(t')$ na representação de Heisenberg como na equação (3.5) e Ξ é a função de partição.

Aplicamos à equação acima o princípio da completeza

$$\begin{aligned} F_{BA}(t-t') &= \frac{1}{\Xi}\sum_{v,\mu} \langle v|e^{i\hat{H}t'}Be^{-i\hat{H}t'}|\mu\rangle\langle\mu|e^{i\hat{H}t}Ae^{-i\hat{H}t}|v\rangle e^{-\beta E_v} \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{v,\mu} \langle v|B|\mu\rangle\langle\mu|A|v\rangle e^{-\beta E_v}e^{iE_vt'}e^{-iE_\mu t'}e^{iE_\mu t}e^{-iE_v t} \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{v,\mu} \langle v|B|\mu\rangle\langle\mu|A|v\rangle e^{-\beta E_v}e^{-i(E_v-E_\mu)(t-t')}. \end{aligned} \tag{3.23}$$

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

$$\langle B(t')A(t)\rangle = F_{BA}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega. \tag{3.24}$$

A função $J_{BA}(\omega)$ é assim chamada de intensidade espectral, e sua forma pode ser obtida fazendo a transformada inversa de Fourier da equação acima:

$$\begin{aligned} J_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} F_{BA}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi}\frac{1}{\Xi}\sum_{v,\mu}\langle v|A|\mu\rangle\langle\mu|B|v\rangle e^{-\beta E_\mu}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i[(E_\mu-E_v)-\omega]\tau}d\tau \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{v,\mu}\langle v|A|\mu\rangle\langle\mu|B|v\rangle e^{-\beta E_\mu}\delta(E_\mu-E_v-\omega), \end{aligned} \tag{3.25}$$

onde τ é $t-t'$. Um ponto interessante acerca da função de intensidade espectral J_{BA} é que ela está definida nos pontos de frequências tais que $E_\mu - E_v = \omega$, ou seja, nas excitações do sistema. $J_{BA}(\omega) = J_{AB}(\omega)$ e a partir deste momento nos referiremos à intensidade

espectral por $J(\omega)$.

Analogamente encontramos a representação espectral para $F_{AB}(t-t')$

$$\langle A(t)B(t')\rangle = F_{AB}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}e^{-i\omega(t-t')}d\omega. \tag{3.26}$$

As equações (3.24) e (3.26) são as representações espectrais requeridas para as funções de correlação temporal.

3.3.2 Representações espectrais para as funções de Green avançada e retardada

Desde que as funções de Green dependam da diferença nos tempos $\tau = t - t'$, podemos introduzir as componentes de Fourier das mesmas através de:

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E)e^{-iE(t-t')}dE, \tag{3.27}$$

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G_r(\tau)e^{iE\tau}d\tau. \tag{3.28}$$

Substituindo na equação acima a definição para a função de Green retardada (3.2), obtemos

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{iE\tau}\theta(\tau)\left(\langle A(t)B(t')\rangle - \eta\langle B(t')A(t)\rangle\right). \tag{3.29}$$

Nesta parte podemos usar as representações espectrais obtidas na sessão anterior, equações (3.24) e (3.26), tal que

$$\begin{aligned} G_r(E) &= \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{iE\tau}\theta(\tau)\left(\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}e^{i\omega\tau}d\omega - \eta\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{i\omega\tau}d\omega\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-\eta\right)\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau}\theta(\tau). \end{aligned} \tag{3.30}$$

Podemos escrever a função descontínua $\theta(t)$ na forma

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t}\delta(t)dt, \quad \varepsilon \to 0 \quad (\varepsilon > 0) \tag{3.31}$$

ou, desde que

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixt}dx, \tag{3.32}$$

na forma integral

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ixt}}{x+i\varepsilon}dx. \tag{3.33}$$

Observa-se que a forma integral da função $\theta(t)$ obedece a todas as propriedades de descontinuidade da função θ original. Desta maneira, substituindo (3.33) em (3.30):

$$\begin{aligned} G_r(E) &= \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-\eta\right)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dx}{x+i\varepsilon}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega-x)\tau} \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-\eta\right)\int_{-\infty}^{\infty} dx\frac{\delta(E-\omega-x)}{x+i\varepsilon} \end{aligned} \tag{3.34}$$

e realizando a última integral, tem-se

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-\eta\right)}{E-\omega+i\varepsilon}, \quad \varepsilon\to 0^+. \tag{3.35}$$

Analogamente, obtemos para a função de Green avançada

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-\eta\right)}{E-\omega-i\varepsilon}, \quad \varepsilon\to 0^+. \tag{3.36}$$

Até aqui foi considerado somente que a quantidade E tenha uma quantidade real. Podemos estender os resultados para que as funções de Green retardada e avançada sejam analíticas no plano complexo de E, assumindo com que E seja complexo. Sendo assim, temos

$$G(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega J(\omega)\left(e^{\beta\omega}-\eta\right)}{E-\omega} = \begin{cases} G_r(E), & \mathrm{Im}E > 0 \\ G_a(E), & \mathrm{Im}E < 0. \end{cases} \tag{3.37}$$

Pode-se mostrar que a função $G_r(E)$ pode ser analiticamente contínua no semi-plano superior do plano complexo, bem como $G_a(E)$ ser analiticamente contínua no semi-plano inferior do plano complexo, ambas possuindo uma singularidade sobre o eixo real, que representa as excitações do sistema. Com isso, $G(E)$ poderá ser considerada como somente uma função consistindo de dois ramos, uma no semi-plano superior e a outra no

semi-plano inferior dos valores complexos de E.

Conhecendo $G(E)$ pode-se obter a densidade espectral $J(\omega)$ da relação

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = -i\left(e^{\beta\omega} - \eta\right) J(E) \tag{3.38}$$

com ω real. De fato, se tomarmos a diferença entre as equações (3.35) e (3.36)

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left(e^{\beta\omega} - \eta\right) J(\omega)\left(\frac{1}{E - \omega + i\varepsilon} - \frac{1}{E - \omega - i\varepsilon}\right) d\omega. \tag{3.39}$$

No limite de $\sigma \to 0$, a função lorentziana definida por

$$P_l(x) = \frac{\frac{\sigma}{\pi}}{x^2 + \sigma^2}$$

possui a característica de uma função $\delta(x)$

$$\delta(x) = \lim_{\sigma\to 0}\left\{\frac{\frac{\sigma}{\pi}}{x^2 + \sigma^2}\right\},$$

e se $\sigma = \varepsilon$ e $x = E - \omega$, tem-se

$$\delta(E - \omega) = \frac{1}{2\pi i}\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{1}{E - \omega - i\varepsilon} - \frac{1}{E - \omega + i\varepsilon}\right\} \tag{3.40}$$

que também pode ser escrito como

$$\frac{1}{E - \omega \pm i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{E - \omega}\right) \mp i\pi\delta(E - \omega) \tag{3.41}$$

onde $\varepsilon \to 0$, $\varepsilon > 0$, e P denota o valor principal da integral.

Substituindo (3.40) em (3.39), teremos

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = -i\int_{-\infty}^{\infty}\left(e^{\beta\omega} - \eta\right) J(\omega)\delta(E - \omega)d\omega \tag{3.42}$$

$$= -i\left(e^{\beta\omega} - \eta\right) J(E), \tag{3.43}$$

que é a relação dada pela equação (3.38).

Assim:

$$J(\omega) = i\frac{G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta}, \quad \varepsilon \to 0^+, \tag{3.44}$$

com o qual obtemos substituindo-a na equação (3.24):

$$F_{BA}(t - t') = i\int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta} e^{-i\omega(t-t')} d\omega. \tag{3.45}$$

Deste modo, o conhecimento da função de Green permite obter a função de correlação.

Em nosso sistema a ser tratado consideraremos que $t = t'$, e na maioria dos casos $G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon) = \mathrm{Im}\,(G(\omega))$, então podemos reescrever a função de correlação acima como:

$$\langle B(0)A(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f_{FD}(\omega)\mathrm{Im}\left(\langle\langle A, B\rangle\rangle_\omega\right), \tag{3.46}$$

onde f_{FD} é a distribuição de Fermi-Dirac. A equação (3.46) é também chamada de Teorema do Salto, e será comumente utilizada para tratar nosso sistema, pois conhecendo-se o propagador de Green, poderemos encontrar a correlação desejada.

Capítulo 4

Influências da paridade da hibridização sobre a supercondutividade

Mediante as discussões tidas separadamente sobre diversos tipos de modelos e as influências de seus constituintes sobre a supercondutividade, é apresentado um modelo, estritamente igual ao proposto por Padilha [49], que pode abranger (com devidas correções) várias das características supracitadas em capítulos anteriores, como por exemplo os compostos férmions pesados Ce, Yb e U, cuja modelagem mais precisa está atrelada a presença de duas bandas, sendo uma estreita formada por camadas não preenchidas dos elétrons f e uma banda larga que descreve as quasipartículas s, p ou d. Outros tipos de supercondutores que podem ser estudado por modelos multibandas são os supercondutores de alta temperatura crítica, os ferro-pnictídeos, diboretos de magnésio, entre outros, e a hibridização tem um papel importante para uma descrição mais precisa destes sistemas, sendo na possibilidade de destruição da supercondutividade nos metais, no favorecimento da formação dos estados ligados entre as quasipartículas na hibridização antissimétrica, ou no tamanho dos pares de Cooper, que é um tema de grande interesse [50].

Por tais fatores, tem-se um modelo bastante genérico com duas bandas, onde as quasipartículas possuem massas efetivas diferentes, que considera a formação de pares de Cooper intra e interbandas e há um termo de hibridização que tem a finalidade de transferir as quasipartículas entre as bandas. Nosso objetivo neste capítulo é encontrar as equações que regem o estado supercondutor para nosso modelo e as implicações que a paridade da hibridização aferem a este estado (esta é a contribuição deste trabalho baseado no Hamiltoniano proposto por [49]), dividindo-a entre dois casos: o de paridade par da hibridização e o de paridade ímpar.

4.1 Modelo

Como a supercondutividade se manifesta no espaço dos momentos, escrevemos o Hamiltoniano proposto já neste espaço por:

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \left(\epsilon_k^a a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \epsilon_k^b b_{k\sigma}^\dagger b_{k\sigma} \right) - g_{ab} \sum_{k,k',\sigma} a_{k'\sigma}^\dagger b_{-k'-\sigma}^\dagger b_{-k-\sigma} a_{k\sigma} \\ - g_{bb} \sum_{k,k',\sigma} b_{k'\sigma}^\dagger b_{-k'-\sigma}^\dagger b_{-k-\sigma} b_{k\sigma} + \sum_{k,\sigma} V(k) \left(a_{k\sigma}^\dagger b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \right), \tag{4.1}$$

em que $a_{k\sigma}^\dagger (a_{k\sigma})$ cria (destrói) um férmion na banda a com momento k e spin σ, e similarmente assim faz $b_{k\sigma}^\dagger (b_{k\sigma})$ para a banda b. A energia cinética é dada pelas relações de dispersão $\epsilon_k^{a,b}$ das bandas e V é o termo que mistura diferentes estados das quasipartículas. Este termo de mistura de um corpo pode ser ajustado por parâmetros externos, tais como pressão e dopagem, permitindo a exploração de diagramas de fase.

Em nosso sistema não estamos considerando um tipo de interação específica responsável pela formação dos pares de Cooper, que podem ser de maneira usual como a interação elétron - fônon, por spins, etc, e com isso os termos g_{ab} e g_{bb} são as médias das interações cuja resultante é atrativa, e respectivamente são responsáveis pelos acoplamentos interbandas (acoplamento exótico) e intrabandas. A consideração da não inclusão dos pares da banda a no Hamiltoniano é devido a que, os pares que são formados pelas quasipartículas mais pesadas (presentes na banda b) são os mais relevantes, onde a principal contribuição para a densidade de estados no nível de Fermi vem destas quasipartículas, conforme argumentado em [35].

Utilizando o método de desacoplamento do tipo campo médio, o Hamiltoniano aproximado é o seguinte:

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \left(\epsilon_k^a a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \epsilon_k^b b_{k\sigma}^\dagger b_{k\sigma} \right) - \Delta_{ab} \sum_{k,\sigma} (a_{k\sigma}^\dagger b_{-k-\sigma}^\dagger + b_{-k-\sigma} a_{k\sigma}) \\ - \Delta_{bb} \sum_{k,\sigma} (b_{k\sigma}^\dagger b_{-k-\sigma}^\dagger + b_{-k-\sigma} b_{k\sigma}) + \sum_{k,\sigma} V(k) \left(a_{k\sigma}^\dagger b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \right) \\ + \frac{\Delta_{ab}^2}{g_{ab}} + \frac{\Delta_{bb}^2}{g_{bb}}. \tag{4.2}$$

Estamos considerando o gap com simetria esférica, portanto não há uma orientação preferencial, ou seja, $\mathbf{k}$ é constante por toda a superfície da esfera de Fermi. Logo, $\Delta_{ab} = \Delta_{ab}^*$. Assim, o parâmetro de ordem supercondutor, o gap, é dado por:

Campo médio é uma aproximação utilizada para tratar Hamiltoniano com muitas interações e tem o intuito de simplificá-lo, substituindo todas as interações por um corpo com uma interação média ou efetiva, às vezes chamada de "campo molecular".

$$\Delta_{ab} = g_{ab}\sum_{k,\sigma}\langle b_{-k-\sigma}a_{k\sigma}\rangle \tag{4.3}$$

$$\Delta_{bb} = g_{bb}\sum_{k,\sigma}\langle b_{-k-\sigma}b_{k\sigma}\rangle. \tag{4.4}$$

É possível encontrar a correlação desejada através das funções de Green associadas pela equação (3.46)

$$\langle b_{-k-\sigma}a_{k\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega)\mathrm{Im}\langle\langle a_{k\sigma}, b_{-k-\sigma}\rangle\rangle d\omega. \tag{4.5}$$

As funções de Green podem ser obtidas por meio da equação de movimento (3.19)

$$\omega\langle\langle a_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{1}{2\pi}\langle\{a_k, b_{-k}\}\rangle + \langle\langle[a_k, H], b_{-k}\rangle\rangle. \tag{4.6}$$

Segue que devido a relação de anticomutação dos férmions $\left\{a_i, a_j^\dagger\right\} = \delta_{ij}$, o anticomutador acima é nulo. Portanto, a equação de movimento é

$$\omega\langle\langle a_k, b_{-k}\rangle\rangle = \langle\langle[a_k, H], b_{-k}\rangle\rangle \tag{4.7}$$

e necessitamos, desta forma, calcular o comutador entre a_k e H.

De imediato é possível ver que:

$$\begin{aligned}[a_k, \sum_{k'}\epsilon_{k'}^b b_{k'}^\dagger b_{k'}] = [a_k, \Delta_{ab}\sum_{k'} b_{-k'}a_{k'}] = [a_k, \Delta\sum_{k'}(b_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger + b_{-k'}b_{k'})] \\ = [a_k, \sum_{k'} V(k')b_{k'}^\dagger a_{k'}] = \left[a_k, \frac{\Delta_{ab}^2}{g_{ab}}\right] = \left[a_k, \frac{\Delta_{bb}^2}{g_{bb}}\right] = 0\end{aligned}$$

e o comutador resultante se dá por

$$[a_k, H] = [a_k, \sum_{k'}\epsilon_{k'}^a a_{k'}^\dagger a_{k'} - \Delta_{ab}\sum_{k'} a_{k'}^\dagger b_{-k'}^\dagger + \sum_{k'} V(k')a_{k'}^\dagger b_{k'}]. \tag{4.8}$$

Calculamos suas partes separadamente, conforme abaixo explicitamente nos mostra

$$
\begin{aligned}
[a_k, \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} a^\dagger_{k'} a_{k'}] &= \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} [a_k, a^\dagger_{k'} a_{k'}] \\
&= \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} ([a_k, a^\dagger_{k'}] a_{k'} + a^\dagger_{k'} [a_k, a_{k'}]) \\
&= \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} \left((a_k a^\dagger_{k'} - a^\dagger_{k'} a_k) a_{k'} + a^\dagger_{k'} (a_k a_{k'} - a_{k'} a_k) \right) \\
&= \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} (a_k a^\dagger_{k'} a_{k'} - a^\dagger_{k'} a_{k'} a_k) \\
&= \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} \left\{ a_k, a^\dagger_{k'} \right\} a_{k'} \\
&= \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} \delta_{kk'} a_{k'}
\end{aligned}
\tag{4.9}
$$

$$
[a_k, \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} a^\dagger_{k'} a_{k'}] = \epsilon^a_k a_k. \tag{4.10}
$$

Este é o primeiro resultado, em seguida, os outros

$$
\begin{aligned}
[a_k, \Delta_{ab} \sum_{k'} a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'}] &= \Delta_{ab} \sum_{k'} [a_k, a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'}] \\
&= \Delta_{ab} \sum_{k'} \left([a_k, a^\dagger_{k'}] b^\dagger_{-k'} + a^\dagger_{k'} [a_k, b^\dagger_{-k'}] \right) \\
&= \Delta_{ab} \sum_{k'} \left((a_k a^\dagger_{k'} - a^\dagger_{k'} a_k) b^\dagger_{-k'} + a^\dagger_{k'} (a_k b^\dagger_{-k'} - b^\dagger_{-k'} a_k) \right) \\
&= \Delta_{ab} \sum_{k'} (a_k a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'} - a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'} a_k) \\
&= \Delta_{ab} \sum_{k'} \left\{ a_k, a^\dagger_{k'} \right\} b^\dagger_{-k'} = \Delta_{ab} \sum_{k'} \delta_{kk'} b^\dagger_{-k'}
\end{aligned}
\tag{4.11}
$$

$$
[a_k, \Delta_{ab} \sum_{k'} a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'}] = \Delta_{ab} b^\dagger_{-k}. \tag{4.12}
$$

E o último comutador

$$\begin{aligned}
[a_k, \sum_{k'} V(k') a^\dagger_{k'} b_{k'}] &= \sum_{k'} V(k')[a_k, a^\dagger_{k'} b_{k'}] \\
&= \sum_{k'} V(k') \left([a_k, a^\dagger_{k'}] b_{k'} + a^\dagger_{k'} [a_k, b_{k'}] \right) \\
&= \sum_{k'} V(k') \left((a_k a^\dagger_{k'} - a^\dagger_{k'} a_k) b_{k'} + a^\dagger_{k'} (a_k b_{k'} - b_{k'} a_k) \right) \\
&= \sum_{k'} V(k') (a_k a^\dagger_{k'} b_{k'} - a^\dagger_{k'} b_{k'} a_k) \\
&= \sum_{k'} V(k') \left\{ a_k, a^\dagger_{k'} \right\} b_{k'} = \sum_{k'} V(k') \delta_{kk'} b_{k'}
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$[a_k, \sum_{k'} V(k') a^\dagger_{k'} b_{k'}] = V(k) b_k. \tag{4.14}$$

Desta forma o comutador da equação (4.8) tem a seguinte forma:

$$[a_k, \sum_{k'} \epsilon^a_{k'} a^\dagger_{k'} a_{k'} - \Delta_{ab} \sum_{k'} a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'} + \sum_{k'} V(k') a^\dagger_{k'} b_{k'}] = \epsilon^a_k a_k - \Delta_{ab} b^\dagger_{-k} + V(k) b_k. \tag{4.15}$$

Podemos substituir estas informações em (4.7) e então encontrar a equação do movimento na qual estamos interessados

$$\omega \langle\langle a_k, b_{-k} \rangle\rangle = \epsilon^a_k \langle\langle a_k, b_{-k} \rangle\rangle - \Delta_{ab} \langle\langle b^\dagger_{-k}, b_{-k} \rangle\rangle + V(k) \langle\langle b_k, b_{-k} \rangle\rangle, \tag{4.16}$$

e agrupando as funções de Green semelhantes

$$(\omega - \epsilon^a_k) \langle\langle a_k, b_{-k} \rangle\rangle = -\Delta_{ab} \langle\langle b^\dagger_{-k}, b_{-k} \rangle\rangle + V(k) \langle\langle b_k, b_{-k} \rangle\rangle. \tag{4.17}$$

Como argumentado anteriormente durante a obtenção da equação do movimento para as funções de Green, a equação do movimento é dada em termos da função de Green de ordem superior (equações a direita da igualdade), que por sua vez depende de equações de ordem ainda maior, criando com isso uma cadeia de equações do movimento acopladas. É isto que está sendo feito neste momento, desenvolvendo esta cadeia de equações até que se consiga um conjunto de equações que formem um sistema, e assim obter as funções de Green desejadas.

$$\omega\langle\langle b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{1}{2\pi}\langle\left\{b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\right\}\rangle + \langle\langle[b^{\dagger}_{-k}, H], b_{-k}\rangle\rangle \tag{4.18}$$

$$= \frac{1}{2\pi} + \langle\langle[b^{\dagger}_{-k}, H], b_{-k}\rangle\rangle \tag{4.19}$$

Novamente para se encontrar a equação do movimento é necessário calcular o comutador acima. O método é o mesmo usado anteriormente, e abaixo será listado somente o resultado dos comutadores não nulos.

$$\begin{aligned}
[b^{\dagger}_{-k}, \sum_{k'} \epsilon^{b}_{k'} b^{\dagger}_{k'} b_{k'}] &= -\epsilon^{b}_{-k} b^{\dagger}_{-k} \\
[b^{\dagger}_{-k}, -\Delta_{ab} \sum_{k'} b_{-k'} a_{k'}] &= -\Delta_{ab} a_{k} \\
[b^{\dagger}_{-k}, -\Delta_{bb} \sum_{k'} b_{-k'} b_{k'}] &= -\Delta_{bb} b_{k} \\
[b^{\dagger}_{-k}, \sum_{k'} V(k') a^{\dagger}_{k'} b_{k'}] &= -V(-k) a^{\dagger}_{-k}
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Deste modo obtemos a equação do movimento desejada

$$\begin{aligned}
\omega\langle\langle b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} - \epsilon^{b}_{-k}\langle\langle b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle - \Delta_{ab}\langle\langle a_{k}, b_{-k}\rangle\rangle \\
&- \Delta_{bb}\langle\langle b_{k}, b_{-k}\rangle\rangle - V(-k)\langle\langle a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle
\end{aligned} \tag{4.21}$$

e rearranjando

$$\begin{aligned}
(\omega + \epsilon^{b}_{-k})\langle\langle b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} - \Delta_{ab}\langle\langle a_{k}, b_{-k}\rangle\rangle - \Delta_{bb}\langle\langle b_{k}, b_{-k}\rangle\rangle \\
-V(-k)\langle\langle a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Outra vez se faz necessário utilizar a equação do movimento para encontrar as funções de Green ainda indeterminadas, para que um sistema possa ser fechado e por fim calcular as funções de Green que nos interessa. Assim, a terceira equação do movimento fica:

$$\begin{aligned}\omega\langle\langle a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi}\langle\left\{a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\right\}\rangle + \langle\langle[a^{\dagger}_{-k}, H], b_{-k}\rangle\rangle \\ &= \langle\langle[a^{\dagger}_{-k}, H], b_{-k}\rangle\rangle \end{aligned} \tag{4.23}$$

e os comutadores não nulos

$$\begin{aligned}[a^{\dagger}_{-k}, \sum_{k'} \epsilon^{a}_{k'} a^{\dagger}_{k'} a_{k'}] &= -\epsilon^{a}_{-k} a^{\dagger}_{-k} \\ [a^{\dagger}_{-k}, -\Delta_{ab} \sum_{k'} b_{-k'} a_{k'}] &= \Delta_{ab} b_{k} \\ [a^{\dagger}_{-k}, \sum_{k'} V(k') b^{\dagger}_{k'} a_{k'}] &= -V(-k) b^{\dagger}_{-k}.\end{aligned} \tag{4.24}$$

De posse destas informações, a terceira equação do movimento fica

$$\omega\langle\langle a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle = -\epsilon^{a}_{-k}\langle\langle a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle + \Delta_{ab}\langle\langle b_{k}, b_{-k}\rangle\rangle - V(-k)\langle\langle b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle \tag{4.25}$$

e rearranjando

$$(\omega + \epsilon^{a}_{-k})\langle\langle a^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle = \Delta_{ab}\langle\langle b_{k}, b_{-k}\rangle\rangle - V(-k)\langle\langle b^{\dagger}_{-k}, b_{-k}\rangle\rangle. \tag{4.26}$$

Por fim a última equação do movimento que devemos encontrar

$$\begin{aligned}\omega\langle\langle b_{k}, b_{-k}\rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi}\langle\{b_{k}, b_{-k}\}\rangle + \langle\langle[b_{k}, H], b_{-k}\rangle\rangle \\ &= \langle\langle[b_{k}, H], b_{-k}\rangle\rangle \end{aligned} \tag{4.27}$$

e os comutadores associados

$$
\begin{aligned}
[b_k, \sum_{k'} \epsilon^b_{k'} b^\dagger_{k'} b_{k'}] &= \epsilon^b_k b_k \\
[b_k, -\Delta_{ab} \sum_{k'} a^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'}] &= \Delta_{ab} a^\dagger_{-k} \\
[b_k, -\Delta_{bb} \sum_{k'} b^\dagger_{k'} b^\dagger_{-k'}] &= -\Delta_{bb} b^\dagger_{-k} \\
[b_k, \sum_{k'} V(k') b^\dagger_{k'} a_{k'}] &= V(k) a_k .
\end{aligned} \tag{4.28}
$$

Assim, tem-se que

$$
\begin{aligned}
\omega \langle\langle b_k, b_{-k} \rangle\rangle &= \epsilon^b_k \langle\langle b_k, b_{-k} \rangle\rangle + \Delta_{ab} \langle\langle a^\dagger_{-k}, b_{-k} \rangle\rangle \\
&- \Delta_{bb} \langle\langle b^\dagger_{-k}, b_{-k} \rangle\rangle + V(k) \langle\langle a_k, b_{-k} \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{4.29}
$$

e rearranjando

$$
\begin{aligned}
(\omega - \epsilon^b_k) \langle\langle b_k, b_{-k} \rangle\rangle &= \Delta_{ab} \langle\langle a^\dagger_{-k}, b_{-k} \rangle\rangle - \Delta_{bb} \langle\langle b^\dagger_{-k}, b_{-k} \rangle\rangle \\
&+ V(k) \langle\langle a_k, b_{-k} \rangle\rangle .
\end{aligned} \tag{4.30}
$$

As equações (4.17), (4.22), (4.26) e (4.30), formam um sistema de equações, e por meio desse sistema é possível calcular as funções de Green que estão atreladas as correlações que nos são importantes para a descrição do sistema. Abaixo um resumo da equações de movimento encontradas:

$$
\begin{aligned}
(\omega-\epsilon_k^a)\langle\langle a_k,b_{-k}\rangle\rangle &= -\Delta_{ab}\langle\langle b_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle + V(k)\langle\langle b_k,b_{-k}\rangle\rangle \\
(\omega+\epsilon_{-k}^b)\langle\langle b_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} - \Delta_{ab}\langle\langle a_k,b_{-k}\rangle\rangle - \Delta_{bb}\langle\langle b_k,b_{-k}\rangle\rangle \\
&- V(-k)\langle\langle a_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle \\
(\omega-\epsilon_k^b)\langle\langle b_k,b_{-k}\rangle\rangle &= \Delta_{ab}\langle\langle a_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle - \Delta_{bb}\langle\langle b_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle \\
&+ V(k)\langle\langle a_k,b_{-k}\rangle\rangle \\
(\omega+\epsilon_{-k}^a)\langle\langle a_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle &= \Delta_{ab}\langle\langle b_k,b_{-k}\rangle\rangle - V(-k)\langle\langle b_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle.
\end{aligned}
$$

Como discutido anteriormente, a partir desse momento iremos dividir as soluções para os diferentes casos das possíveis paridades da hibridização, ou seja:

- Caso 1) $V(k) = V(-k)$ Paridade Par
- Caso 2) $V(k) = -V(-k)$ Paridade Ímpar.

Antes disso, faremos uma mudança de variável a fim de simplificar as expressões

$$
\begin{aligned}
x &\equiv \langle\langle a_k,b_{-k}\rangle\rangle \\
y &\equiv \langle\langle b_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle \\
z &\equiv \langle\langle b_k,b_{-k}\rangle\rangle \\
u &\equiv \langle\langle a_{-k}^\dagger,b_{-k}\rangle\rangle
\end{aligned} \tag{4.31}
$$

e o sistema de equações

$$
\begin{aligned}
(\omega-\epsilon_k^a)x + \Delta_{ab}y - V(k)z &= 0 \\
(\omega+\epsilon_{-k}^b)y + \Delta_{ab}x + \Delta_{bb}z + V(-k)u &= \frac{1}{2\pi} \\
(\omega-\epsilon_k^b)z - \Delta_{ab}u + \Delta_{bb}y - V(k)x &= 0 \\
(\omega+\epsilon_{-k}^a)u - \Delta_{ab}z + V(-k)y &= 0.
\end{aligned} \tag{4.32}
$$

4.2 Paridade par da hibridização

Nesta parte estamos considerando que $V(k) = V(-k)$, e as relações de dispersão também possuem uma paridade par, $\epsilon_k^a = \epsilon_{-k}^a$ e $\epsilon_k^b = \epsilon_{-k}^b$. A dependência quadrática com o vetor de onda k das relações de dispersão serão as mesmas adotadas no caso de hibridização ímpar.

$$\begin{pmatrix} (\omega - \epsilon_k^a) & \Delta_{ab} & -V(k) & 0 \\ \Delta_{ab} & (\omega + \epsilon_k^b) & \Delta_{bb} & V(k) \\ -V(k) & \Delta_{bb} & (\omega - \epsilon_k^b) & -\Delta_{ab} \\ 0 & V(k) & -\Delta_{ab} & (\omega + \epsilon_k^a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2\pi} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.33}$$

Estamos interessados em encontrar os valores de x e z, pois é a partir deles que poderemos encontrar as correlações. Utilizando a regra de Cramer, é possível encontrar tais valores, ou seja

$$x = \frac{\det(D_x)}{\det(D)} \tag{4.34}$$

onde D_x é a matriz original (matriz acima), tendo a primeira coluna substituída pela coluna depois da igualdade. D é a matriz sem nenhuma modificação.

$$D_x = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{ab} & -V(k) & 0 \\ \frac{1}{2\pi} & (\omega + \epsilon_k^b) & \Delta_{bb} & V(k) \\ 0 & \Delta_{bb} & (\omega - \epsilon_k^b) & -\Delta_{ab} \\ 0 & V(k) & -\Delta_{ab} & (\omega + \epsilon_k^a) \end{pmatrix}$$

e o determinante

$$\begin{aligned} \det D_x &= -\frac{1}{2\pi}\left[\Delta_{ab}(\omega - \epsilon_k^b)(\omega + \epsilon_k^a) + V^2(k)\Delta_{ab} - \Delta_{ab}^3 + (\omega + \epsilon_k^a)\Delta_{bb}V(k)\right] \\ &= -\frac{\Delta_{ab}}{2\pi}\left[\omega^2 + (\epsilon_k^a - \epsilon_k^b + \delta V(k))\omega - (\epsilon_k^b\epsilon_k^a - \epsilon_k^a\delta V(k) - V^2(k) + \Delta_{ab}^2)\right] \end{aligned} \tag{4.35}$$

com

$$\delta = \frac{\Delta_{bb}}{\Delta_{ab}}.$$

Da mesma maneira calculamos

$$z = \frac{\det(D_z)}{\det(D)} \tag{4.36}$$

sendo

$$D_z = \begin{pmatrix} (\omega - \epsilon_k^a) & \Delta_{ab} & 0 & 0 \\ \Delta_{ab} & (\omega + \epsilon_k^b) & \frac{1}{2\pi} & V(k) \\ -V(k) & \Delta_{bb} & 0 & -\Delta_{ab} \\ 0 & V(k) & 0 & (\omega + \epsilon_k^a) \end{pmatrix} \tag{4.37}$$

e

$$\begin{aligned} \mathrm{det}D_z &= -\frac{1}{2\pi}\left[\Delta_{bb}(\omega-\epsilon_k^a)(\omega+\epsilon_k^a)+V(k)\Delta_{ab}(\omega-\epsilon_k^a)+(\omega+\epsilon_k^a)\Delta_{ab}V(k)\right] \\ &= -\frac{1}{2\pi}\left[(\omega^2-\epsilon_k^{a\,2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\omega\right]. \end{aligned} \tag{4.38}$$

A última informação requisitada para obtermos as funções de Green, é o determinante da matriz.

$$\begin{aligned} \mathrm{det}D = (\omega-\epsilon_k^a)&\left[(\omega+\epsilon_k^b)(\omega-\epsilon_k^b)(\omega+\epsilon_k^a)-\Delta_{bb}\Delta_{ab}V(k)-V(k)\Delta_{bb}\Delta_{ab}-V^2(k)(\omega-\epsilon_k^b)\right. \\ &-\Delta_{ab}^2(\omega+\epsilon_k^b)-(\omega+\epsilon_k^a)\Delta_{bb}^2\Big]-\Delta_{ab}\left[\Delta_{ab}(\omega-\epsilon_k^b)(\omega+\epsilon_k^a)+V^2(k)\Delta_{ab}-\Delta_{ab}^3\right. \\ &\left.+(\omega+\epsilon_k^a)\Delta_{bb}V(k)\right]-V(k)\left[\Delta_{ab}\Delta_{bb}(\omega+\epsilon_k^a)-V^3(k)+\Delta_{ab}^2V(k)+(\omega+\epsilon_k^a)(\omega+\epsilon_k^b)V(k)\right]. \end{aligned} \tag{4.39}$$

Após algumas manipulações algébricas, podemos escrever o det$D$ de uma forma mais compacta

$$\begin{aligned} \mathrm{det}D &= \omega^4-\left(\epsilon_k^{b\,2}+\epsilon_k^{a\,2}+\Delta_{bb}^2+2V^2(k)+2\Delta_{ab}^2\right)\omega^2-4\Delta_{bb}\Delta_{ab}V(k)\omega \\ &+ \left[\epsilon_k^a\epsilon_k^b+\left(\Delta_{ab}^2-V^2(k)\right)\right]^2+\epsilon_k^{a\,2}\Delta_{bb}^2, \end{aligned} \tag{4.40}$$

onde

$$\begin{aligned} \left[\epsilon_k^a\epsilon_k^b+\left(\Delta_{ab}^2-V^2(k)\right)\right]^2 &= \epsilon_k^{a\,2}\epsilon_k^{b\,2}+2\epsilon_k^a\epsilon_k^b\Delta_{ab}^2-2\epsilon_k^a\epsilon_k^bV^2(k)+\Delta_{ab}^4 \\ &- 2\Delta_{ab}^2V^2(k)+V^4(k). \end{aligned} \tag{4.41}$$

Neste trabalho não iremos a priori realizar mais nenhuma aproximação para encontrarmos o espectro de energia, mesmo embora o coeficiente do termo linear seja um produto de grandezas que podem ser pequenas. O espectro é obtido fazendo o determinante D igual a zero

$$\mathrm{det}D=\omega^4-b_k\omega^2-c_k\omega+d_k=0 \tag{4.42}$$

com

$$\begin{aligned} b_k &= \left(\epsilon_k^{b\,2}+\epsilon_k^{a\,2}+\Delta_{bb}^2+2V^2(k)+2\Delta_{ab}^2\right) \\ c_k &= 4\Delta_{bb}\Delta_{ab}V(k) \\ d_k &= \left[\epsilon_k^a\epsilon_k^b+\left(\Delta_{ab}^2-V^2(k)\right)\right]^2+\epsilon_k^{a\,2}\Delta_{bb}^2. \end{aligned}$$

Cuja raízes são:

$$\omega_1=-\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\sqrt{4b_k+\frac{X}{Y}+2^{\frac{2}{3}}Y}+\sqrt{8b_k-\frac{X}{Y}-2^{\frac{2}{3}}Y-\frac{12\sqrt{6}c_k}{\sqrt{4b_k+\frac{X}{Y}+2^{\frac{2}{3}}Y}}}\right) \tag{4.43}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(-\sqrt{4b_k + \frac{X}{Y} + 2^{\frac{2}{3}}Y} + \sqrt{8b_k - \frac{X}{Y} - 2^{\frac{2}{3}}Y - \frac{12\sqrt{6}c_k}{\sqrt{4b_k + \frac{X}{Y} + 2^{\frac{2}{3}}Y}}}\right) \tag{4.44}$$

$$\omega_3 = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\sqrt{4b_k + \frac{X}{Y} + 2^{\frac{2}{3}}Y} - \sqrt{8b_k - \frac{X}{Y} - 2^{\frac{2}{3}}Y + \frac{12\sqrt{6}c_k}{\sqrt{4b_k + \frac{X}{Y} + 2^{\frac{2}{3}}Y}}}\right) \tag{4.45}$$

$$\omega_4 = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\sqrt{4b_k + \frac{X}{Y} + 2^{\frac{2}{3}}Y} + \sqrt{8b_k - \frac{X}{Y} - 2^{\frac{2}{3}}Y + \frac{12\sqrt{6}c_k}{\sqrt{4b_k + \frac{X}{Y} + 2^{\frac{2}{3}}Y}}}\right), \tag{4.46}$$

onde

$$X = 2.2^{\frac{1}{3}}\left(12d_k + b_k^2\right)$$

$$Y = \left(72d_kb_k - 2b_k^3 + 27c_k^2 + \sqrt{-4\left(12d_k + b_k^2\right)^3 + \left(72d_kb_k - 2b_k^3 + 27c_k^2\right)^2}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Podemos ainda escrever a equação 4.42 como um produto de suas raízes, desta forma, temos:

$$\frac{1}{\omega^4 - b_k\omega^2 - c_k\omega + d_k} = \frac{1}{(\omega-\omega_1)(\omega-\omega_2)(\omega-\omega_3)(\omega-\omega_4)} \tag{4.47}$$

e com o uso de frações parciais pode-se desmembrar o denominador

$$\begin{aligned}\frac{1}{(\omega-\omega_1)(\omega-\omega_2)(\omega-\omega_3)(\omega-\omega_4)} &= \frac{1}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(\omega-\omega_1)} \\ -\frac{1}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(\omega-\omega_2)} &+ \frac{1}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(\omega-\omega_3)} \\ &- \frac{1}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(\omega-\omega_4)}.\end{aligned} \tag{4.48}$$

O determinante em 4.35 pode também ser reescrito em função de suas raízes

$$\det D_x = -\frac{\Delta_{ab}}{2\pi}(\omega^2 + c_1\omega - c_2) \tag{4.49}$$

onde

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{\Delta_{bb}}{\Delta_{ab}} \\ c_1 &= \epsilon_k^a - \epsilon_k^b + \delta V(k) \\ c_2 &= \epsilon_k^b\epsilon_k^a - \epsilon_k^a\delta V(k) - V^2(k) + \Delta_{ab}^2.\end{aligned}$$

Desta forma

$$\omega^2 + c_1\omega - c_2 = 0$$

Sendo X_1 e X_2 sua raízes

$$X_1 = \frac{-c_1 + \sqrt{c_1^2 + 4c_2}}{2}$$
$$X_2 = \frac{-c_1 - \sqrt{c_1^2 + 4c_2}}{2}$$

e fazendo mudanças de variáveis

$$\begin{aligned} \bar{Y} &= \frac{c_1}{2} \\ Z^2 &= \frac{c_1^2}{4} + c_2 \end{aligned} \tag{4.50}$$

temos que as raízes

$$\begin{aligned} X_1 &= -\bar{Y} + Z \\ X_2 &= -\bar{Y} - Z. \end{aligned}$$

Então

$$\omega^2 + c_1\omega - c_2 = (\omega - X_1)(\omega - X_2) = (\omega + \bar{Y})^2 - Z^2 \tag{4.51}$$

Substituindo estas informações em (4.49), o determinante em uma forma mais compacta

$$\det D_x = -\frac{\Delta_{ab}}{2\pi}[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2]. \tag{4.52}$$

Conhecendo os determinantes D_x equação (4.52), D_z equação (4.38) e D equação (4.48), pode-se escrever as funções de Green que nos são pertinentes para encontrarmos as correlações necessárias

$$\begin{aligned} \langle\langle a_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{2\pi}[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2] \Bigg[&-\frac{1}{(\omega_1 - \omega_2)(\omega_1 - \omega_3)(\omega_1 - \omega_4)(\omega - \omega_1)} \\ +\frac{1}{(\omega_1 - \omega_2)(\omega_2 - \omega_3)(\omega_2 - \omega_4)(\omega - \omega_2)} &- \frac{1}{(\omega_1 - \omega_3)(\omega_3 - \omega_2)(\omega_3 - \omega_4)(\omega - \omega_3)} \\ &+\frac{1}{(\omega_1 - \omega_4)(\omega_4 - \omega_2)(\omega_4 - \omega_3)(\omega - \omega_4)}\Bigg] \end{aligned} \tag{4.53}$$

e

$$\langle\langle b_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{\left[(\omega^2 - \epsilon_k^{a2})\Delta_{bb} + 2V(k)\Delta_{ab}\omega\right]}{2\pi}\left[-\frac{1}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(\omega-\omega_1)}\right.$$
$$+\frac{1}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(\omega-\omega_2)} - \frac{1}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(\omega-\omega_3)}$$
$$\left.+\frac{1}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(\omega-\omega_4)}\right]. \tag{4.54}$$

Relembrando a maneira como as correlações dependem das funções de Green:

$$\langle b_{-k}a_k\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) I_m \langle\langle a_k, b_{-k}\rangle\rangle \, d\omega \tag{4.55}$$

$$\langle b_{-k}b_k\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) I_m \langle\langle b_k, b_{-k}\rangle\rangle \, d\omega. \tag{4.56}$$

Substituindo a função de Green (4.53) em (4.55) e aplicando o teorema do Salto (3.46), temos o seguinte:

$$\langle b_{-k}a_k\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\{ f_{FD}(\omega)[(\omega+\bar{Y})^2 - Z^2]\left[-\frac{\pi\delta(\omega-\omega_1)}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)}\right.\right.$$
$$+\frac{\pi\delta(\omega-\omega_2)}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)} - \frac{\pi\delta(\omega-\omega_3)}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)} \tag{4.57}$$
$$\left.\left.+\frac{\pi\delta(\omega-\omega_4)}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)}.\right]\right\}$$

Realizando as integrais e fazendo as substituições das funções de Fermi-Dirac, tem-se a primeira correlação desejada

$$\langle b_{-k}a_k\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{2}\left\{-\frac{[(\omega_1+\bar{Y})^2 - Z^2]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(e^{\beta\omega_1}+1)}\right.$$
$$+\frac{[(\omega_2+\bar{Y})^2 - Z^2]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(e^{\beta\omega_2}+1)} - \frac{[(\omega_3+\bar{Y})^2 - Z^2]}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(e^{\beta\omega_3}+1)}$$
$$\left.+\frac{[(\omega_4+\bar{Y})^2 - Z^2]}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(e^{\beta\omega_4}+1)}\right\} \tag{4.58}$$

A maneira como encontramos a segunda correlação que nos interessa é exatamente igual ao anterior. Assim, a correlação $\langle b_{-k}b_k\rangle$

$$\langle b_{-k}b_k\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\left[(\omega_1^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\omega_1\right]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(e^{\beta\omega_1}+1)}$$
$$+\frac{1}{2}\frac{\left[(\omega_2^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\omega_2\right]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(e^{\beta\omega_2}+1)}-\frac{1}{2}\frac{\left[(\omega_3^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\omega_3\right]}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(e^{\beta\omega_3}+1)}$$
$$+\frac{1}{2}\frac{\left[(\omega_4^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\omega_4\right]}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(e^{\beta\omega_4}+1)} \tag{4.59}$$

Para calcular as propriedades supercondutoras de nosso modelo, primeiro necessita-se calcular os gaps do sistema:

$$\begin{aligned}\Delta_{ab} &= g_{ab}\sum_k \langle b_{-k}a_k\rangle \\ \Delta_{bb} &= g_{bb}\sum_k \langle b_{-k}b_k\rangle\end{aligned}$$

lembrando que foi adotado a condição de que os gaps possuem simetria esférica. Assim, temos que Δ_{ab}

$$\Delta_{ab} = g_{ab}\sum_k \frac{\Delta_{ab}}{2}\left\{-\frac{[(\omega_1+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(e^{\beta\omega_1}+1)}\right.$$
$$+\frac{[(\omega_2+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(e^{\beta\omega_2}+1)}-\frac{[(\omega_3+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(e^{\beta\omega_3}+1)}$$
$$\left.+\frac{[(\omega_4+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(e^{\beta\omega_4}+1)}\right\}. \tag{4.60}$$

Aproximando os somatórios em integrais

$$\sum_k \phi_k \to \int_{1ºZB} N(\mathbf{k})\phi(\mathbf{k})d^3k$$

e utilizando as mesmas considerações da teoria BCS, como acoplamento fraco e número de partículas constante próximo ao nível de Fermi

$$\frac{1}{g_{ab}N_{ab}} = \int \frac{d^3k}{2}\left\{-\frac{[(\omega_1+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(e^{\beta\omega_1}+1)}\right.$$
$$+\frac{[(\omega_2+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(e^{\beta\omega_2}+1)}-\frac{[(\omega_3+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(e^{\beta\omega_3}+1)}$$
$$\left.+\frac{[(\omega_4+\bar{Y})^2-Z^2]}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(e^{\beta\omega_4}+1)}\right\}. \tag{4.61}$$

Esta é a equação de gap interbanda para hibridização par.
Para Δ_{bb}

$$\frac{1}{g_{bb}N_{bb}} = \int \frac{d^3k}{2}\left\{-\frac{\left[(\omega_1^2-\epsilon_k^{a2})+\frac{2V(k)\omega_1}{\delta}\right]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_3)(\omega_1-\omega_4)(e^{\beta\omega_1}+1)}\right.$$
$$+\frac{\left[(\omega_2^2-\epsilon_k^{a2})+\frac{2V(k)\omega_2}{\delta}\right]}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_2-\omega_3)(\omega_2-\omega_4)(e^{\beta\omega_2}+1)} - \frac{\left[(\omega_3^2-\epsilon_k^{a2})+\frac{2V(k)\omega_3}{\delta}\right]}{(\omega_1-\omega_3)(\omega_3-\omega_2)(\omega_3-\omega_4)(e^{\beta\omega_3}+1)}$$
$$\left.+\frac{\left[(\omega_4^2-\epsilon_k^{a2})+\frac{2V(k)\omega_4}{\delta}\right]}{(\omega_1-\omega_4)(\omega_4-\omega_2)(\omega_4-\omega_3)(e^{\beta\omega_4}+1)}\right\}. \tag{4.62}$$

Esta é a equação de gap intrabanda para hibridização par.

4.3 Paridade ímpar da hibridização

Partindo do sistema (4.32), consideramos nesta seção que a hibridização tenha simetria ímpar, ou seja, $V(-k) = -V(k)$, além de que como mencionado na seção anterior, as relações de dispersão não se alterem. Sendo assim, podemos escrever

$$\begin{pmatrix} (\omega-\epsilon_k^a) & \Delta_{ab} & -V(k) & 0 \\ \Delta_{ab} & (\omega+\epsilon_k^b) & \Delta_{bb} & -V(k) \\ -V(k) & \Delta_{bb} & (\omega-\epsilon_k^b) & -\Delta_{ab} \\ 0 & -V(k) & -\Delta_{ab} & (\omega+\epsilon_k^a) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2\pi} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{4.63}$$

Novamente precisamos encontrar os propagadores x e z

$$x \equiv \langle\langle a_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{\det(D_x)}{\det(D)} \tag{4.64}$$

$$z \equiv \langle\langle b_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{\det(D_z)}{\det(D)}. \tag{4.65}$$

Assim, a matrix D_x

$$D_x = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{ab} & -V(k) & 0 \\ \frac{1}{2\pi} & (\omega+\epsilon_k^b) & \Delta_{bb} & -V(k) \\ 0 & \Delta_{bb} & (\omega-\epsilon_k^b) & -\Delta_{ab} \\ 0 & -V(k) & -\Delta_{ab} & (\omega+\epsilon_k^a) \end{pmatrix}$$

e o detD_x

$$\begin{aligned} \det D_x &= -\frac{1}{2\pi}\left[\Delta_{ab}(\omega-\epsilon_k^b)(\omega+\epsilon_k^a) - V^2(k)\Delta_{ab} - \Delta_{ab}^3 + (\omega+\epsilon_k^a)\Delta_{bb}V(k)\right] \\ &= -\frac{\Delta_{ab}}{2\pi}\left[\omega^2 + (\epsilon_k^a - \epsilon_k^b + \delta V(k))\omega - (\epsilon_k^b\epsilon_k^a - \epsilon_k^a\delta V(k) + V^2(k) + \Delta_{ab}^2)\right] \end{aligned} \quad (4.66)$$

A matriz D_z

$$D_z = \begin{pmatrix} (\omega-\epsilon_k^a) & \Delta_{ab} & 0 & 0 \\ \Delta_{ab} & (\omega+\epsilon_k^b) & \frac{1}{2\pi} & -V(k) \\ -V(k) & \Delta_{bb} & 0 & -\Delta_{ab} \\ 0 & -V(k) & 0 & (\omega+\epsilon_k^a) \end{pmatrix} \quad (4.67)$$

e

$$\begin{aligned} \det D_z &= -\frac{1}{2\pi}\left[\Delta_{bb}(\omega-\epsilon_k^a)(\omega+\epsilon_k^a) - V(k)\Delta_{ab}(\omega-\epsilon_k^a) + (\omega+\epsilon_k^a)\Delta_{ab}V(k)\right] \\ &= -\frac{1}{2\pi}\left[(\omega^2 - {\epsilon_k^a}^2)\Delta_{bb} + 2V(k)\Delta_{ab}\epsilon_k^a\right]. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Assim, está apenas restando o determinante da matriz em (4.63)

$$\begin{aligned} \det D &= \omega^4 - \left({\epsilon_k^a}^2 + {\epsilon_k^b}^2 + 2\Delta_{ab}^2 + \Delta_{bb}^2 + 2V^2(k)\right)\omega^2 + \left[V^2(k) + \left(\Delta_{ab}^2 + \epsilon_k^b\epsilon_k^a\right)\right]^2 \\ &+ \Delta_{bb}^2{\epsilon_k^a}^2 - 4\left(\Delta_{bb}\Delta_{ab}V(k)\epsilon_k^a + \epsilon_k^b\epsilon_k^aV^2(k)\right). \end{aligned} \quad (4.69)$$

É interessante notar que, diferente do caso onde a hibridização possuía paridade par e o determinante da matriz D continha dependência linear com ω, para hibridização ímpar esta dependência não ocorre. Então, pode-se fazer a seguinte mudança de variável

$$\omega' = \omega^2$$

e o determinante acima pode ser reescrito como

$$\det D = \omega'^2 - b_k\omega' + c_k \quad (4.70)$$

onde

$$\begin{aligned} b_k &= {\epsilon_k^a}^2 + {\epsilon_k^b}^2 + 2\Delta_{ab}^2 + \Delta_{bb}^2 + 2V^2(k) \\ c_k &= \left[V^2(k) + \left(\Delta_{ab}^2 + \epsilon_k^b\epsilon_k^a\right)\right]^2 + \Delta_{bb}^2{\epsilon_k^a}^2 - 4\left(\Delta_{bb}\Delta_{ab}V(k)\epsilon_k^a + \epsilon_k^b\epsilon_k^aV^2(k)\right). \end{aligned} \quad (4.71)$$

Sabe-se que os polos das funções de Green nos fornecem o espectro de excitação do sistema. Portanto, se $\det D = 0$, encontraremos tais valores.

$$\det D = 0 \tag{4.72}$$

$$\omega'^2 - b_k\omega' + c_k = 0. \tag{4.73}$$

As raízes desta equação são

$$\omega'_1 = \frac{b_k + \sqrt{b_k^2 - 4c_k}}{2}$$
$$\omega'_2 = \frac{b_k - \sqrt{b_k^2 - 4c_k}}{2}$$

e retornando para a variável original ω

$$\omega_1 = \pm\sqrt{\frac{b_k + \sqrt{b_k^2 - 4c_k}}{2}}$$
$$\omega_2 = \pm\sqrt{\frac{b_k - \sqrt{b_k^2 - 4c_k}}{2}}. \tag{4.74}$$

Assim

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\omega_3 \\ \omega_2 &= -\omega_4. \end{aligned}$$

De posse destas raízes, podemos escrever $\frac{1}{\det D}$ e por meio de frações parciais desmembrar este coeficiente. Então:

$$\frac{1}{\det D} = \frac{1}{(\omega-\omega_1)(\omega-\omega_2)(\omega-\omega_3)(\omega-\omega_4)} = \frac{1}{(\omega-\omega_1)(\omega+\omega_1)(\omega-\omega_2)(\omega+\omega_2)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\omega-\omega_1)(\omega+\omega_1)(\omega-\omega_2)(\omega+\omega_2)} = &\frac{1}{2\omega_1(\omega_1^2-\omega_2^2)(\omega-\omega_1)} - \frac{1}{2\omega_1(\omega_1^2-\omega_2^2)(\omega+\omega_1)} \\ &- \frac{1}{2\omega_2(\omega_1^2-\omega_2^2)(\omega-\omega_2)} + \frac{1}{2\omega_2(\omega_1^2-\omega_2^2)(\omega+\omega_2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\omega-\omega_1)(\omega+\omega_1)(\omega-\omega_2)(\omega+\omega_2)} = &\frac{1}{2(\omega_1^2-\omega_2^2)}\left[\frac{1}{\omega_1}\left(\frac{1}{\omega-\omega_1} - \frac{1}{\omega+\omega_1}\right)\right. \\ &\left. + \frac{1}{\omega_2}\left(\frac{1}{\omega+\omega_2} - \frac{1}{\omega-\omega_2}\right)\right]. \end{aligned} \tag{4.75}$$

Para encontrar o propagador em 4.64, pode-se ainda simplificar o $\det D_x$ de mesmo modo como no caso anterior de hibridização com paridade par. Desta maneira

$$\det D_x = -\frac{\Delta_{ab}}{2\pi}[\omega^2 + c_1\omega - c_2] \tag{4.76}$$

onde

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{\Delta_{bb}}{\Delta_{ab}} \\ c_1 &= \epsilon_k^a - \epsilon_k^b + \delta V(k) \\ c_2 &= \epsilon_k^b\epsilon_k^a - \epsilon_k^a\delta V(k) + V^2(k) + \Delta_{ab}^2 \end{aligned}$$

e chega-se que

$$\det D_x = -\frac{\Delta_{ab}}{2\pi}[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2] \tag{4.77}$$

com $\bar{Y}$e Z definidos de mesmo modo que anteriormente.
A função de Green definida por (4.64) tem a seguinte forma

$$\langle\langle a_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{4\pi}\frac{[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2]}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)}\left[\frac{1}{\omega_1}\left(\frac{1}{\omega + \omega_1} - \frac{1}{\omega - \omega_1}\right) + \frac{1}{\omega_2}\left(\frac{1}{\omega - \omega_2} - \frac{1}{\omega + \omega_2}\right)\right] \tag{4.78}$$

e a função de Green definida por (4.65)

$$\begin{aligned} \langle\langle b_k, b_{-k}\rangle\rangle = \frac{\left[(\omega^2 - \epsilon_k^{a2})\Delta_{bb} + 2V(k)\Delta_{ab}\epsilon_k^a\right]}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)}&\left[\frac{1}{\omega_1}\left(\frac{1}{\omega + \omega_1} - \frac{1}{\omega - \omega_1}\right)\right. \\ &\left. + \frac{1}{\omega_2}\left(\frac{1}{\omega - \omega_2} - \frac{1}{\omega + \omega_2}\right)\right]. \end{aligned} \tag{4.79}$$

De posse das funções de Green desejadas, podemos calcular as correspondentes correlações dadas pelas equações (4.55) e (4.56).

$$\begin{aligned} \langle b_{-k}a_k\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega)\mathrm{I_m}\left\{\frac{\Delta_{ab}}{4\pi}\frac{[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2]}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)}\left[\frac{1}{\omega_1}\left(\frac{1}{\omega + \omega_1} - \frac{1}{\omega - \omega_1}\right)\right.\right. \\ \left.\left. + \frac{1}{\omega_2}\left(\frac{1}{\omega - \omega_2} - \frac{1}{\omega + \omega_2}\right)\right]\right\} d\omega \end{aligned} \tag{4.80}$$

Pelos mesmos procedimentos anteriores, usando o teorema do Salto

$$\begin{aligned} \langle b_{-k}a_k\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{4\pi(\omega_1^2 - \omega_2^2)}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\left\{\frac{f_{FD}(\omega)[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2]}{\omega_1}\left(\pi\delta(\omega + \omega_1) - \pi\delta(\omega - \omega_1)\right)\right. \\ \left. - \frac{f_{FD}(\omega)[(\omega + \bar{Y})^2 - Z^2]}{\omega_2}\left(\pi\delta(\omega + \omega_2) - \pi\delta(\omega - \omega_2)\right)\right\} \end{aligned} \tag{4.81}$$

e realizando as integrais

$$\langle b_{-k}a_k\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{4(\omega_1^2-\omega_2^2)}\left\{\frac{(\omega_1^2-\gamma^2)}{\omega_1}\left(f_{FD}(-\omega_1)-f_{FD}(\omega_1)\right)-\frac{2\omega_1\bar{Y}}{\omega_1}\left(f_{FD}(-\omega_1)+f_{FD}(\omega_1)\right)\right.$$
$$\left.-\frac{(\omega_2^2-\gamma^2)}{\omega_2}\left(f_{FD}(-\omega_2)-f_{FD}(\omega_2)\right)+\frac{2\omega_2\bar{Y}}{\omega_2}\left(f_{FD}(-\omega_2)+f_{FD}(\omega_2)\right)\right\}, \tag{4.82}$$

onde

$$\gamma^2 = Z^2-\bar{Y}^2. \tag{4.83}$$

Lembrando que é possível, neste caso, reescrever as funções de Fermi-Dirac em termos das funções hiberbólicas, com

$$f_{FD}(-\omega_1)-f_{FD}(\omega_1) = \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) \tag{4.84}$$

e

$$f_{FD}(-\omega_1)+f_{FD}(\omega_1) = 1. \tag{4.85}$$

Encontramos deste modo que a correlação $\langle b_{-k}a_k\rangle$ tem a seguinte forma:

$$\langle b_{-k}a_k\rangle = \frac{\Delta_{ab}}{4(\omega_1^2-\omega_2^2)}\left[\frac{(\omega_1^2-\gamma^2)}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right)-\frac{(\omega_2^2-\gamma^2)}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)\right]. \tag{4.86}$$

Para a outra correlação, temos

$$\langle b_{-k}b_k\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega)\mathrm{I_m}\left\{\frac{\left[(\omega^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\epsilon_k^a\right]}{4\pi(\omega_1^2-\omega_2^2)}\left[\frac{1}{\omega_1}\left(\frac{1}{\omega+\omega_1}-\frac{1}{\omega-\omega_1}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{1}{\omega_2}\left(\frac{1}{\omega-\omega_2}-\frac{1}{\omega+\omega_2}\right)\right]\right\}d\omega. \tag{4.87}$$

Usando o teorema do Salto

$$\langle b_{-k}b_k\rangle = \frac{1}{4\pi(\omega_1^2-\omega_2^2)}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\left\{\frac{f_{FD}(\omega)\left[(\omega^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\epsilon_k^a\right]}{\omega_1}\left(\pi\delta(\omega+\omega_1)-\pi\delta(\omega-\omega_1)\right)\right.$$
$$\left.+\frac{f_{FD}(\omega)\left[(\omega^2-\epsilon_k^{a2})\Delta_{bb}+2V(k)\Delta_{ab}\epsilon_k^a\right]}{\omega_2}\left(\pi\delta(\omega-\omega_2)-\pi\delta(\omega+\omega_2)\right)\right\} \tag{4.88}$$

e após as integrais, chega-se ao resultado de que a correlação $\langle b_{-k}b_k\rangle$ tem a seguinte expressão

$$\langle b_{-k}b_k\rangle = \frac{1}{4(\omega_1^2-\omega_2^2)}\left\{\frac{\Delta_{bb}(\omega_1^2-\epsilon_k^{a\,2})}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{\Delta_{bb}(\omega_2^2-\epsilon_k^{a\,2})}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right. \\ \left. +2\Delta_{ab}V(k)\epsilon_k^a\left[\frac{1}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{1}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)\right]\right\}. \tag{4.89}$$

Com as correlações obtidas, pode-se calcular os gaps e consequentemente as equações de gap.

$$\begin{aligned}\Delta_{ab} &= g_{ab}\sum_k \langle b_{-k}a_k\rangle \\ \Delta_{bb} &= g_{bb}\sum_k \langle b_{-k}b_k\rangle\,.\end{aligned}$$

Substituindo a correlação, aproximando o somatório em integral, temos que Δ_{ab}

$$\Delta_{ab} = g_{ab}\int \frac{\Delta_{ab}}{4(\omega_1^2-\omega_2^2)}N_{ab}d^3k\left[\frac{(\omega_1^2-\gamma^2)}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2-\gamma^2)}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)\right] \tag{4.90}$$

lembrando que γ é função de k.
Utilizando as mesmas considerações da teoria BCS no caso de hibridização par, a equação de gap interbanda para hibridização ímpar fica:

$$\frac{1}{g_{ab}N_{ab}} = \int \frac{d^3k}{4\sqrt{b_k^2-4c_k}}\left[\frac{(\omega_1^2-\gamma^2)}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2-\gamma^2)}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)\right] \tag{4.91}$$

com

$$\omega_1^2-\omega_2^2 = \sqrt{b_k^2-4c_k}.$$

Para o caso intrabanda, a equação de gap

$$\frac{1}{g_{bb}N_{bb}} = \int \frac{d^3k}{4\sqrt{b_k^2-4c_k}}\left\{\frac{(\omega_1^2-\epsilon_k^{a\,2})}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2-\epsilon_k^{a\,2})}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)\right. \\ \left. +\frac{2V(k)\epsilon_k^a}{\delta}\left[\frac{1}{\omega_1}\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{1}{\omega_2}\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)\right]\right\}. \tag{4.92}$$

Os resultados encontrados para as equações de gap desta seção e da anterior serão discutidos no capítulo seguinte.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo será feito uso das equações de gap inter e intrabanda obtidas no capítulo anterior, e por meio delas serão construídos os gráficos do parâmetro de ordem $\Delta \times T$ e $\Delta \times V$ para todos os casos (emparelhamento inter e intrabanda), bem como as funções de gap dependentes ou não da temperatura, e compararemos os resultados obtidos. Por fim, será mostrado o comportamento das temperaturas críticas do sistema supercondutor de duas bandas.

5.1 Estado supercondutor para hibridização antissimétrica

Nesta seção, rescreveremos as equações de gap para paridade ímpar da hibridização em termos de energia, e a partir dela será mostrado o comportamento do parâmetro de ordem $\Delta \times T$ e $\Delta \times V$ que são interessantes. Subdividiremos esta parte em dois tópicos: um considerando somente as interações interbandas e o outro somente as intrabandas.

5.1.1 Caso puramente interbanda $\Delta_{bb} = 0$

Este caso surge quando se é considerado o gap intrabanda nulo, $\Delta_{bb} = 0$, detalhando, assim, apenas o caso puramente interbanda.

Partindo da equação (4.91) e fazendo o uso da consideração acima de que $\Delta_{bb} = 0$, pode-se obter a equação de gap que dependa da energia mudando a variável de integração para energia, como segue

$$\frac{1}{g_{ab}\rho_{ab}} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2 - \gamma^2)}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2 - \gamma^2)}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right], \quad (5.1)$$

onde $(\omega_1^2 - \omega_2^2) = \sqrt{b^2 - 4c}$, e ρ é a densidade de partículas na superfície de Fermi. A região de integração que nos importa é aquela que circunda a superfície de Fermi por uma distância não maior do que ω_D, que é a energia de Debye.

Daqui em diante, salvo excessões, estaremos supondo que o emparelhamento ocorra

na superfície de Fermi em torno do vetor de Fermi da partícula mais leve "a", assim como Liu [51] propõe em seu trabalho. Todos os parâmetros usados a partir desse momento serão normalizados pelo potencial químico da banda "a"(banda larga), que tem valor comparável a uma normalização pela energia de Fermi do sistema desde que estejamos na aproximação BCS, $\mu_a \simeq E_F$. Assim, usando notações simplificadas V, Δ, g, T para descrever respectivamente as grandezas V/μ_a, Δ/μ_a, g/μ_a e k_BT/μ_a, podemos rescrever os parâmetros contidos na equação de gap acima.

As relações de dispersão dadas as considerações de Liu, são:

$$\begin{aligned} \epsilon_k^a &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_a} - \mu_a \\ \epsilon_k^b &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} - \mu_b. \end{aligned}$$

Se dividirmos as relações de dispersão das bandas "a"e "b"por μ_a e considerar que $\frac{\hbar^2}{2m_a\mu_a} = 1$, temos

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_k^a}{\mu_a} &= \epsilon_k^a = k^2 - 1, \quad \text{e} \\ k^2 &= \epsilon_k^a + 1 \end{aligned}$$

para a banda "a", e para a banda "b"

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_k^b}{\mu_a} = \epsilon_k^b &= \frac{\hbar^2}{2m_a\mu_a}\frac{m_a}{m_b}k^2 - \frac{\mu_b}{\mu_a} = \alpha k^2 - \mu \\ \epsilon_k^b &= \alpha(\epsilon_k^a + 1) - \mu \\ \epsilon_k^b &= \alpha + \alpha\epsilon_k^a - \mu, \end{aligned}$$

onde $\alpha = \frac{m_a}{m_b}$ é a razão entre as massas das quasipartículas "a"e "b", e utilizaremos um valor de $\alpha = \frac{1}{7}$ tal que este esteja de acordo com os dados de metais de transição. A razão entre os potenciais químicos $\mu = \frac{\mu_b}{\mu_a}$ será de $\mu = 0.3$ pelos mesmos motivos.

Podemos simplificar ainda mais as relações de dispersão, chamando ϵ_k^a de ϵ. Com isso, os parâmetros γ^2, b e c se modificam, sendo agora funções de energia, e tem os

seguintes valores:

$$\begin{aligned}
\gamma^2 &= (\alpha + \alpha\epsilon - \mu)\epsilon + V^2 + \Delta_{ab}^2 \\
b &= \epsilon^2 + (\alpha + \alpha\epsilon - \mu)^2 + 2\Delta_{ab}^2 + 2V^2 \\
c &= \left[V^2 + \Delta_{ab}^2 + \epsilon(\alpha + \alpha\epsilon - \mu)\right]^2 - 4(\alpha + \alpha\epsilon - \mu)\epsilon V^2.
\end{aligned}$$

Estas são as definições de todos os parâmetros necessários para a realização das análises (deste sistema específico) sobre a influência da paridade da hibridização sobre a supercondutividade.

Começaremos analisando as funções de gap, que é a parte depois da igualdade da equação (5.1). É apresentado de início a função de gap para $T = 0$, figura 5.1, que pode ser rescrita como:

$$\lim_{x\to\infty} \tanh(x) = \lim_{x\to\infty} \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} = 1.$$

Sendo $\beta = \frac{1}{k_b T}$, então a função de gap neste limite é:

$$f(\Delta_{ab}) = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2 - \gamma^2)}{\omega_1} - \frac{(\omega_2^2 - \gamma^2)}{\omega_2}\right]. \tag{5.2}$$

É perceptível para este caso que a hibridização desfavorece a interação necessária para que o emparelhamento interbanda ocorra, onde para hibridizações tão pequenas quanto $V = 0.05$, tem-se um valor pelo menos uma ordem de grandeza maior do que para $V = 0.10$, e isso significa que requer-se uma maior interação conforme aumenta-se a hibridização. Todos os casos tendem para um mesmo valor.

Com o intuito de verificar a influência da temperatura, tomemos a função de gap com $T \neq 0$, equação (5.1). A figura 5.2 nos mostra tal comportamento.

É possível ver que a temperatura faz com que os valores da função de gap diminuam significativamente perante o caso onde a temperatura era nula, e consequentemente, o valor da interação necessária ao emparelhamento será maior.

Um dos resultados mais interessantes a se analisar, é com respeito ao comportamento do gap supercondutor perante a mudança da temperatura ou hibridização. Nestes gráficos podemos observar como o sistema muda de uma fase mediante os parâmetros de interesse. Neste caso, o gap supercondutor interbanda é constante para baixos va-

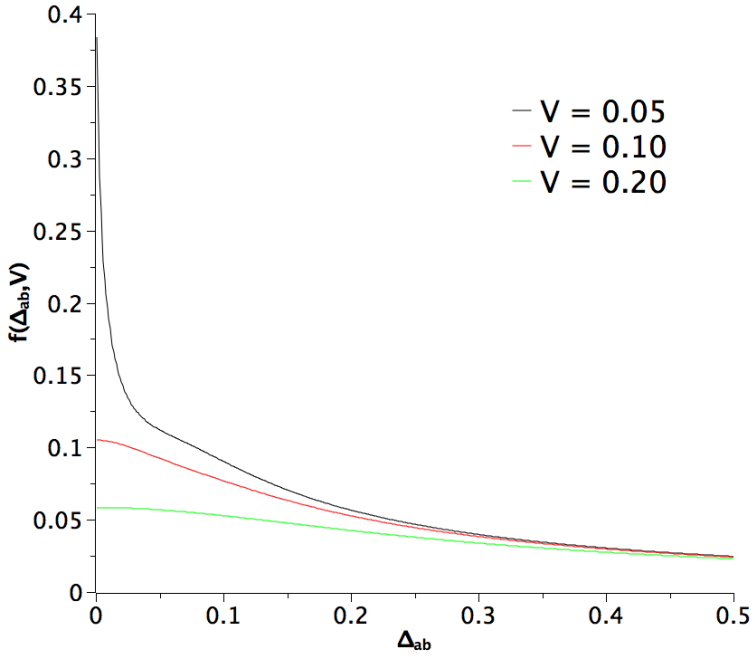


Figura 5.1 - Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, V)$ independente da temperatura no caso interbanda com paridade ímpar da hibridização.

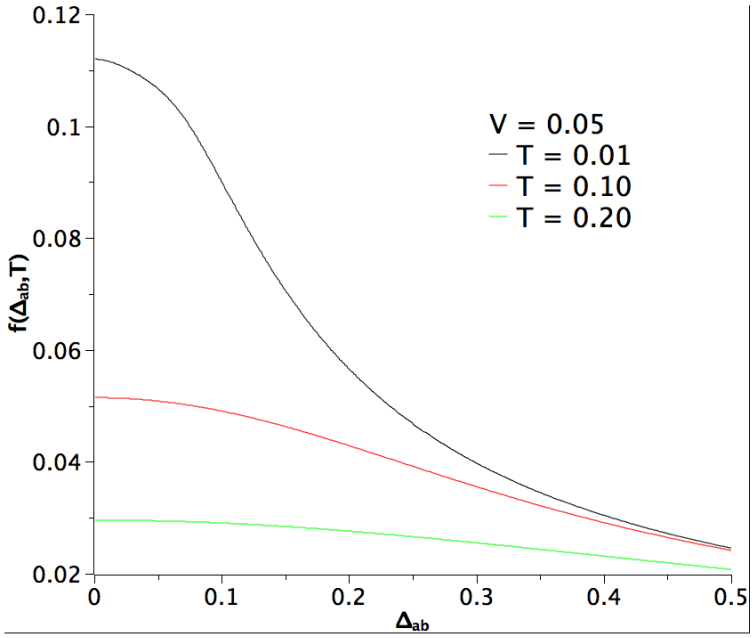


Figura 5.2 - Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, T)$ para alguns valores de temperatura. Para valores de temperatura próximos da hibridização, a função de gap tem uma queda acentuada até ser quase constante para valores de Δ_{ab} próximos a 0.5.

lores da temperatura, e decaem continuamente até zero. Isto indica uma transição da fase de segunda ordem da fase normal para a supercondutora, e conforme aumenta-se a hibridização, a área do diagrama da fase supercondutora é diminuída, mostrando que a hibridização age em detrimento da supercondutividade, conforme mostra o gráfico da

figura 5.3.

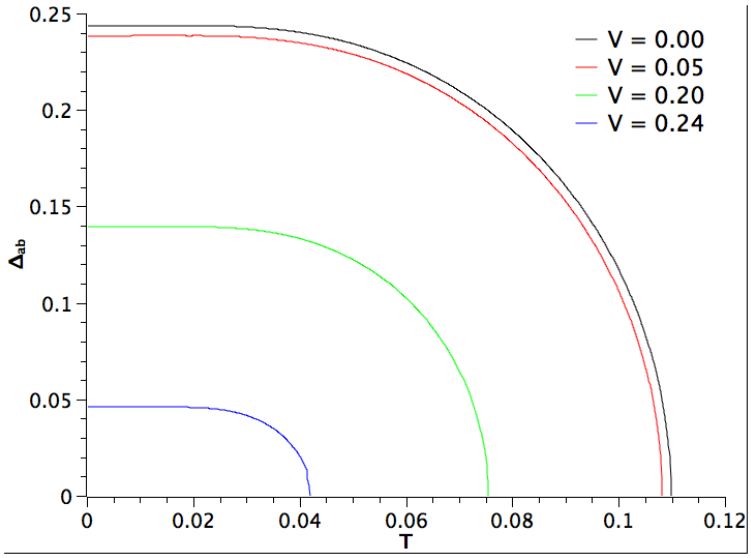


Figura 5.3 - Comportamento do parâmetro de ordem interbanda $\Delta_{ab} \times T$ para paridade ímpar da hibridização. A amplitude do gap diminui com o aumento da hibridização.

Uma outra maneira de interpretar esses dados é por meio do gráfico $\Delta_{ab} \times V$, figura 5.4, que corrobora as discussões acima.

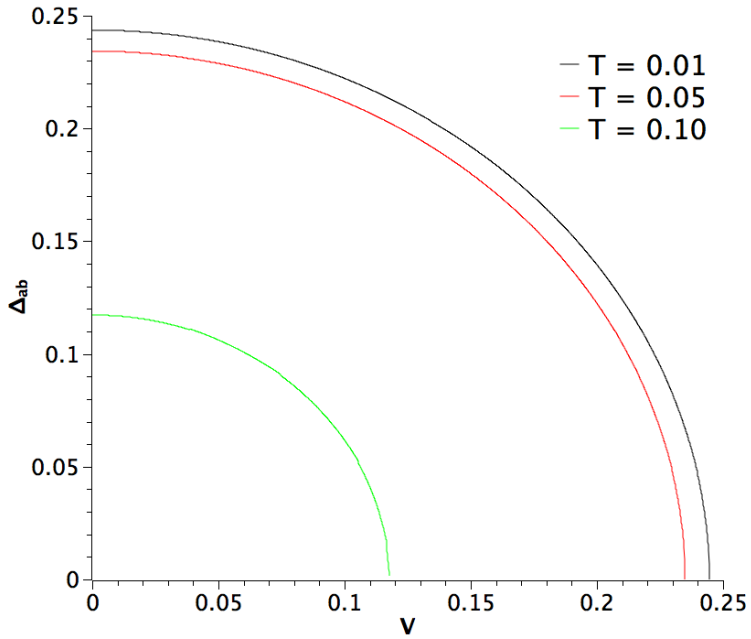


Figura 5.4 - Comportamento do parâmetro de ordem interbanda $\Delta_{ab} \times V$ para paridade ímpar da hibridização. A amplitude do gap diminui com o aumento da temperatura.

Compararemos estes resultados com os outros casos nas seções seguintes.

5.1.2 Caso puramente intrabanda $\Delta_{ab} = 0$

O ponto inicial é rescrever a equação de gap intrabanda (4.92) em termos de energia, e fazer com que o $\Delta_{ab} = 0$. Com isso, tem-se

$$\frac{1}{g_{bb}\rho_{bb}} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2 - \epsilon_k^{a^2})}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2 - \epsilon_k^{a^2})}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right], \quad (5.3)$$

uma equação com forma similar a equação de gap interbanda. Entretanto, como estamos considerando somente interações intrabandas, os pares de Cooper neste caso são formados na banda de valência "b", e deste modo, o emparelhamento ocorre em torno do vetor de Fermi da banda estreita, b.

Assim,

$$\frac{\epsilon_k^b + \mu}{\alpha} = k^2$$

e substituindo na relação de dispersão da banda "a", tem-se

$$\begin{aligned} \epsilon_k^a &= \frac{\epsilon_k^b + \mu}{\alpha} - 1 \\ &= \frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}, \end{aligned}$$

sendo $\epsilon_k^b = \epsilon$ e as relações de dispersão estão normalizadas por μ_a.

Com isso pode-se rescrever os parâmetros b e c como função da energia:

$$\begin{aligned} b &= \left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right)^2 + \epsilon^2 + \Delta_{bb}^2 + 2V^2 \\ c &= \left[V^2 + \left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right)\epsilon\right]^2 + \Delta_{bb}^2 \left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right)^2 - 4\epsilon \left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right) V^2. \end{aligned}$$

Com a proposta de comparar as funções de gap entre os casos inter e intrabanda, tomemos primeiramente o caso limite de $T = 0$ na equação (5.3)

$$f(\Delta_{bb}) = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2 - \epsilon_k^{a^2})}{\omega_1} - \frac{(\omega_2^2 - \epsilon_k^{a^2})}{\omega_2} \right], \quad (5.4)$$

esta é a função de gap para $T = 0$, e sua forma pode ser vista na figura 5.5.

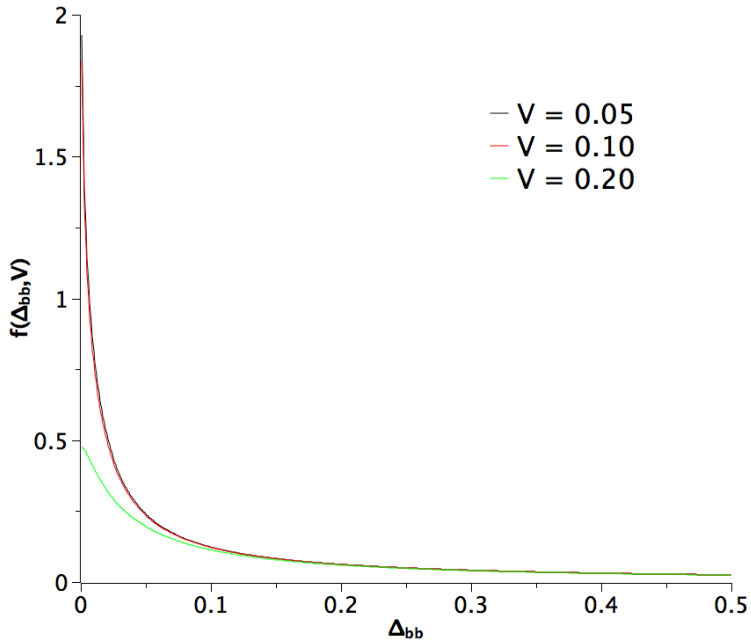


Figura 5.5 - Função de gap puramente intrabanda $f(\Delta_{bb}, V)$ no limite de temperatura nula.

Como de se esperar, o emparelhamento intrabanda é facilitado pois as partículas envolvidas estão na mesma banda de energia "b", e isto pode ser visto nos valores da função de gap, que são próximos a 2 para valores de hibridização de até 0.10, e decaem muito rapidamente conforme aumenta-se Δ_{bb}. Podemos perceber comparando os casos intra e interbanda que, o emparelhamento interbanda requer uma interação de uma ordem de grandeza a mais do que o emparelhamento intrabanda.

A influência da temperatura na função de gap intrabanda é similar a função de gap interbanda, age em detrimento da função de gap, e para valores de temperatura $T = 0.20$, a função de gap é praticamente constante, conforme a figura 5.6 mostra.

Outra comparação interessante é entre os gaps supercondutores. No gráfico $\Delta_{bb} \times T$, figura 5.7, observamos um comportamento similar ao gráfico interbanda e também do comportamento do diagrama BCS, onde o emparelhamento é exclusivamente na mesma banda. Em baixas temperaturas a energia térmica não é suficiente para destruir o estado supercondutor, até que a energia do par começa a diminuir conforme a temperatura é aumentada e assim o sistema chega a temperatura crítica, onde há uma transição de segunda ordem do estado supercondutor para o normal. Uma notável diferença entre os comportamentos inter e intrabanda é, que o último caso é menos sensível a hibridização, suportando, por exemplo, a uma maior pressão externa aplicada.

No gráfico $\Delta_{bb} \times V$, figura 5.8, vemos que a temperatura causa danos ao estado supercondutor com mais rapidez que a hibridização. Um décimo de temperatura é o

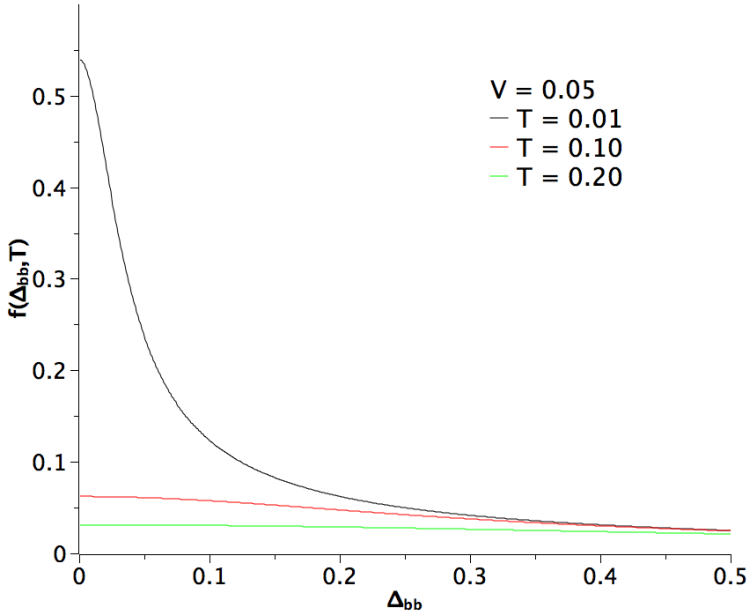


Figura 5.6 - Função de gap $f(\Delta_{bb}, T)$ para vários valores de temperatura.

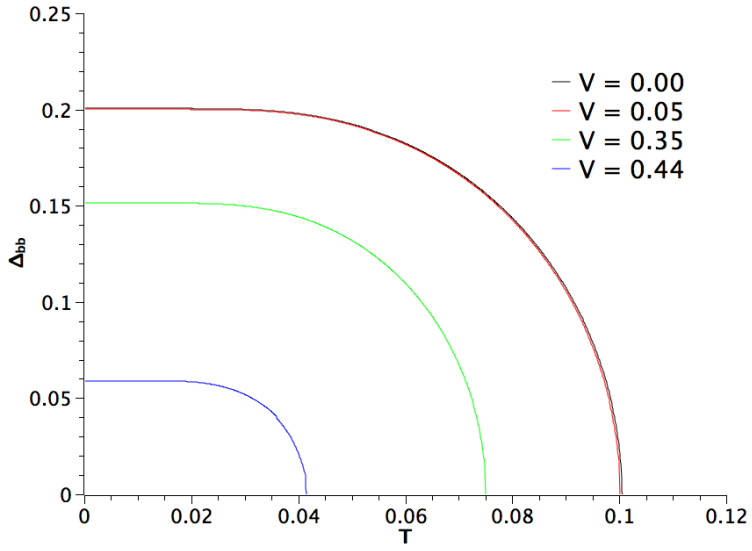


Figura 5.7 - Comportamento do parâmetro de ordem $\Delta_{bb} \times T$ para o caso intrabanda. O sistema apresenta uma transição de fase de segunda ordem.

suficiente para que a região supercondutora seja muito pequena, enquanto um décimo de hibridização, não.

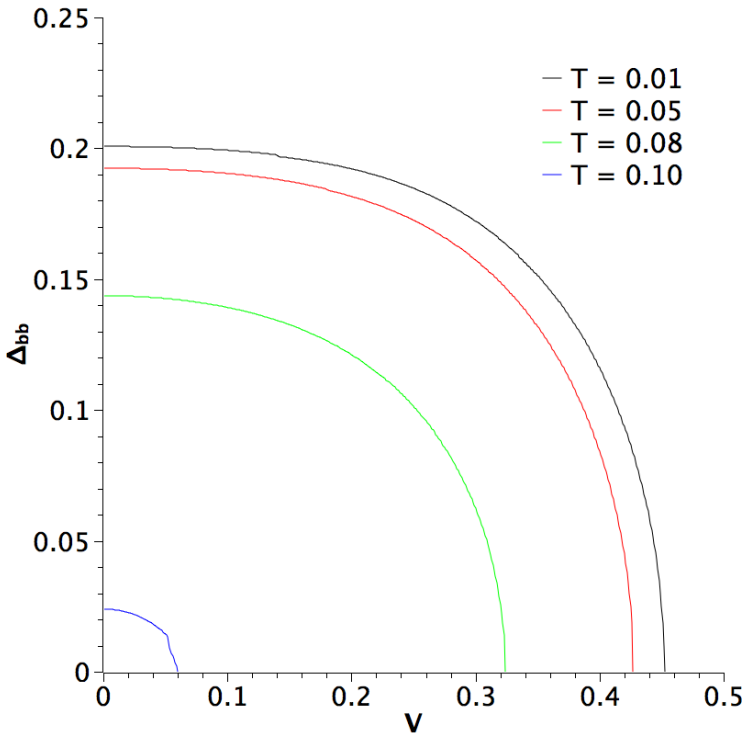


Figura 5.8 - Comportamento do parâmetro de ordem $\Delta_{bb} \times V$ intrabanda. A temperatura possui muita influência sobre o estado supercondutor e age em detrimento da supercondutividade.

5.2 Estado supercondutor para hibridização simétrica

Nesta seção serão discutidos os resultados para os casos onde a paridade da hibridização seja par, que são os casos mais estudados na literatura, e devemos compará-los com os resultados já obtidos para a paridade ímpar da hibridização. Começaremos analisando as funções de gap para $T = 0$, $T \neq 0$ e posteriormente o comportamento dos gaps supercondutores.

5.2.1 Caso puramente interbanda $\Delta_{bb} = 0$

Esta situação surge quando fazemos com que o acoplamento intrabanda Δ_{bb} seja excluído na equação (4.42) em que fizemos o determinante D igual a zero. Com isso, o coeficiente $c_k = 0$, e a equação para obtermos o espectro de excitação do sistema muda, podendo ser escrita na forma biquadrática como:

$$\det D = \omega^2 - b_k\omega + d_k = 0, \tag{5.5}$$

muito mais simples do que a equação original.

As energias de excitações podem ser encontradas analogamente como feito para o caso com paridade ímpar da hibridização, que naturalmente apresentava uma forma

biquadrática. O procedimento é apresentado a partir da equação (4.73). Desta maneira, a equação de gap interbanda para paridade par da hibridização possui aspecto idêntico ao interbanda com paridade ímpar

$$\frac{1}{g_{ab}\rho_{ab}} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2-\omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2-\gamma^2)}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2-\gamma^2)}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right], \qquad (5.6)$$

cuja diferença se apresenta nos parâmetros γ, b e d, abaixo descritos já em sua dependência com a energia

$$\begin{aligned} \gamma^2 &= (\alpha+\alpha\epsilon-\mu)\epsilon - V^2 + \Delta_{ab}^2 \\ b &= (\alpha+\alpha\epsilon-\mu)^2 + \epsilon^2 + 2V^2 + 2\Delta_{ab}^2 \\ d &= \left(\epsilon(\alpha+\alpha\epsilon-\mu) + \Delta_{ab}^2 - V^2\right)^2 . \end{aligned}$$

Adiante veremos como essas mudanças afetam os resultados. A primeira delas acontece na função de gap para temperatura nula, equação abaixo, e como pode ser visto no gráfico da figura 5.9, possui um comportamento diferente das funções de gap $T = 0$ dos casos anteriores. A descontinuidade da função de gap sinaliza uma transição de fase descontínua, ou de primeira ordem, que deve ser atestada corretamente. Para $T \neq 0$, figura 5.10, aparentemente a função de gap passa a ser contínua.

$$f(\Delta_{ab}) = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2-\omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2-\gamma^2)}{\omega_1} - \frac{(\omega_2^2-\gamma^2)}{\omega_2} \right]. \qquad (5.7)$$

Um fato interessante é quando temos a situação onde a hibridização é nula. Diante deste fato observamos que γ, b e c são iguais a γ, b e d, respectivamente os coeficientes da equação de gap interbanda para paridade ímpar e par. Podemos concluir que, quando $V = 0$, as equações de gap interbanda são as mesmas, como imaginaríamos ser, independentes do tipo da paridade, e isto pode ser visto no gráfico do comportamento do parâmetro de ordem Δ_{ab} da figura 5.11 para a curva na cor preta, a mesma curva do gráfico apresentado na figura 5.3 quando tem-se $V = 0$. Entretanto, quando aumenta-se a hibridização, a resposta do sistema passa a ser diferente. Para valores de $V \leq 0.080$ o gap supercondutor decai continuamente até zero, porém, um milésimo a mais no valor de V faz com que Δ_{ab} apresente uma descontinuidade.

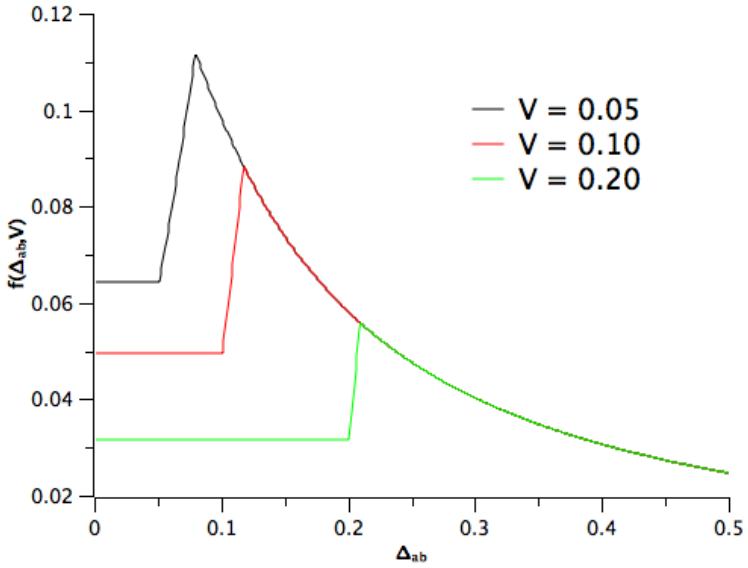


Figura 5.9 - Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, V)$ independente da temperatura no caso interbanda com paridade par da hibridização.

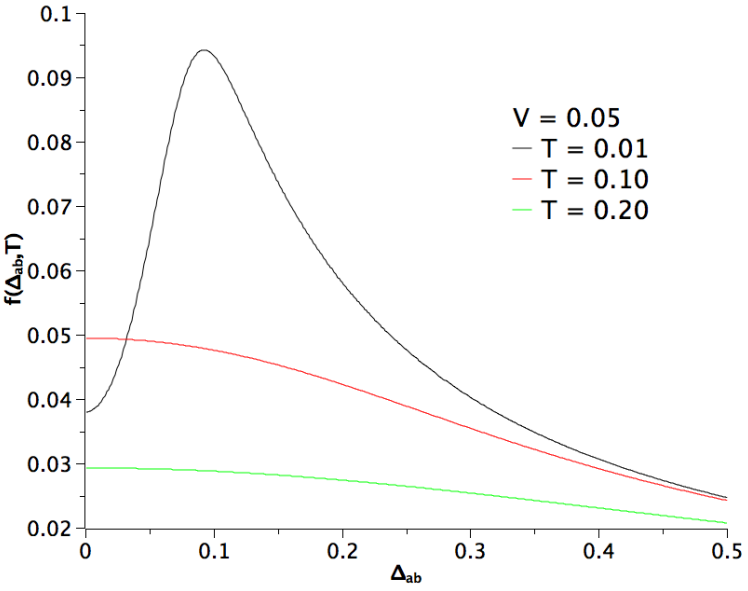


Figura 5.10 - Gráfico da função de gap $f(\Delta_{ab}, T)$ para alguns valores de temperatura.

O gráfico obtido do comportamento do gap interbanda mediado pela hibridização variando-se a temperatura, figura 5.12, corrobora com as informações a respeito do gráfico anterior 5.11, onde para valores de $T \leq 0.084$ obtêm-se uma descontinuidade do parâmetro do ordem.

A descontinuidade do parâmetro de ordem em ambos os gráficos indicam que a partir dos valores mencionados, o sistema apresenta uma transição de fase de primeira ordem. Apesar da curva da coexistência das fases supercondutora e normal não ter sido obtida, estipula-se, assim, que o ponto tricrítico para o caso puramente interbanda com

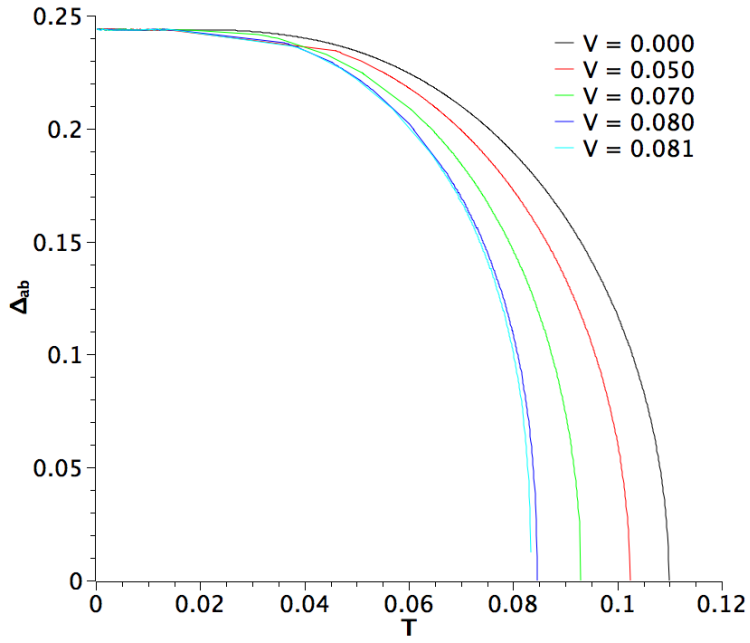


Figura 5.11 - Comportamento do parâmetro de ordem Δ_{ab} como função da temperatura T para paridade par da hibridização. O gap começa a apresentar uma descontinuidade para $V \geq 0.081$.

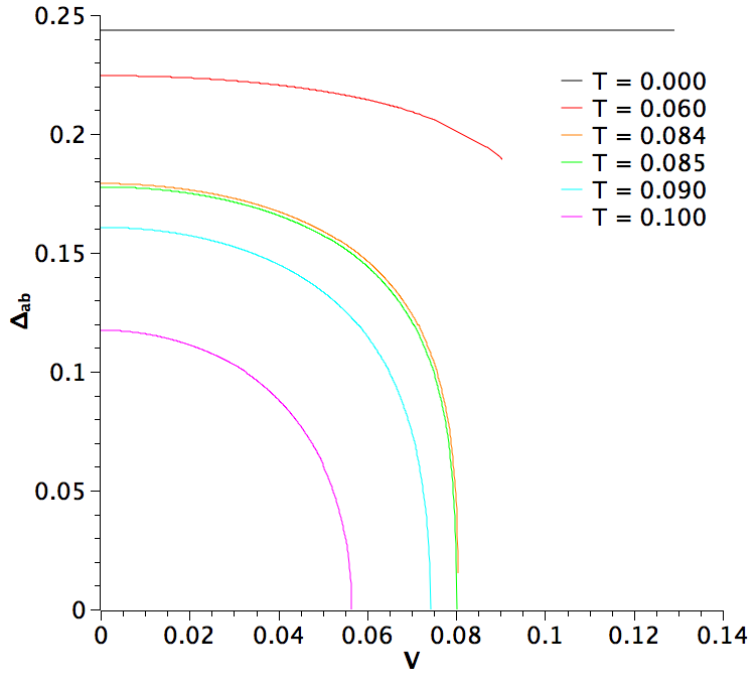


Figura 5.12 - Comportamento do parâmetro de ordem Δ_{ab} como função da hibridização V para paridade par da hibridização. Descontinuidade do gap surge para valores de $T \leq 0.084$.

hibridização simétrica esteja próximo de $V_t = 0.081$ e $T_t = 0.084$, pois como argumentado, a partir destes valores o parâmetro de ordem apresenta descontinuidades.

5.2.2 Caso puramente intrabanda $\Delta_{ab} = 0$

O caso puramente intrabanda com paridade par irrompe também da equação (4.42), fazendo desta vez com que $\Delta_{ab} = 0$. Novamente o coeficiente $c_k = 0$, e a equação resultante para encontrar as energias de excitações é a mesma do caso anterior, equação (4.73).

A equação de gap é dada por:

$$\frac{1}{g_{bb}\rho_{bb}} = \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{4(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left[\frac{(\omega_1^2 - \epsilon_k^{a^2})}{\omega_1} \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) - \frac{(\omega_2^2 - \epsilon_k^{a^2})}{\omega_2} \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right], \quad (5.8)$$

onde b e d são

$$\begin{aligned} b &= \epsilon^2 + \left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right)^2 + \Delta_{bb}^2 + 2V^2 \\ d &= \left[\epsilon\left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right) - V^2\right]^2 + \left(\frac{\epsilon + \mu - \alpha}{\alpha}\right)^2 \Delta_{bb}. \end{aligned}$$

Podemos ver através de algumas manipulações algébricas que, b e d são exatamente os mesmos ao caso intrabanda com paridade ímpar. Assim, obtemos um resultado muito importante de nosso trabalho: o caso puramente intrabanda independe da paridade da hibridização, suas equações de gap são idênticas, logo os resultados obtidos a partir dela também os são. Isso implica que os resultados desta subseção são aqueles obtidos para a paridade ímpar, porém aqui faremos uso deles e compará-lo-emos com o caso interbanda para paridade par.

A primeira comparação se dá entre as funções de gap inter e intrabanda $T = 0$ das figuras 5.9 e 5.5, sendo a última o resultado válido também para paridade par. Pode-se observar que há uma diferença bem mais acentuada na função de gap neste caso do que se comparado as diferenças entre as funções de gap para paridade ímpar. Isso significa que, a interação para que o emparelhamento ocorra é maior no caso interbanda com paridade par de hibridização, seguido pelo caso interbanda com paridade ímpar e por fim no acoplamento intrabanda.

5.3 Temperatura crítica

Temperatura crítica é a temperatura na qual o sistema muda de uma fase para outra. Em sistemas supercondutores essa temperatura pode ser encontrada quando tem-

se que o parâmetro de ordem supercondutor, o gap, é nulo.

A maneira como a temperatura crítica varia conforme muda-se a hibridização pode ser vista na figura 5.13, e é mostrada as duas temperaturas críticas do sistema a fim de comparações.

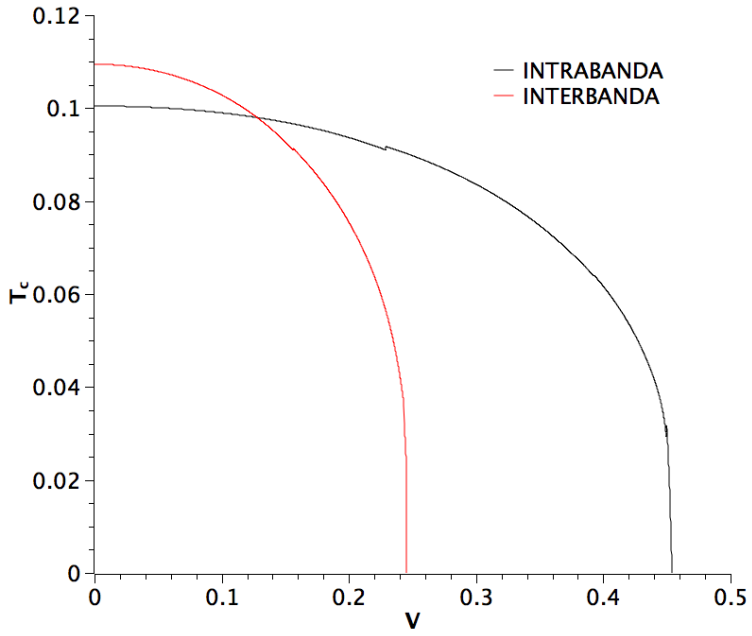


Figura 5.13 - Gráfico mostrando as duas temperaturas críticas do sistema na condição de paridade ímpar de hibridização.

Apesar de na região de $V < 0.12$ a temperatura crítica no acoplamento interbanda ser um pouco maior, este emparelhamento é mais sensível a hibridização não suportando valores de V acima de 0.25, entretanto, o acoplamento intrabanda é menos suscetível a hibridização e possui um decaimento mais lento. O que pode estar acontecendo é que, como o acoplamento interbanda é menos natural de acontecer, ele requer uma maior interação para que o emparelhamento ocorra, e como vimos, a hibridização age em detrimento da função de gap, tendo como consequência a requisição de uma interação maior ainda para que o acoplamento ocorra conforme aumenta-se V. Com isso, a temperatura crítica para o caso interbanda decai mais rapidamente do que o caso intrabanda, mais suscetível a hibridização.

Para a paridade par da hibridização, a temperatura crítica interbanda tem comportamento semelhante ao gráfico anterior até um certo momento, aonde os métodos utilizados não conseguem predizer a continuação desta curva, como mostra a figura 5.14. Isto se dá, pois, como observado para o comportamento do gap interbanda, há uma mudança de um regime aonde temos uma variação continua para uma descontinua do parâmetro de ordem. Outros métodos são necessários para a obtenção da curva de coexistência.

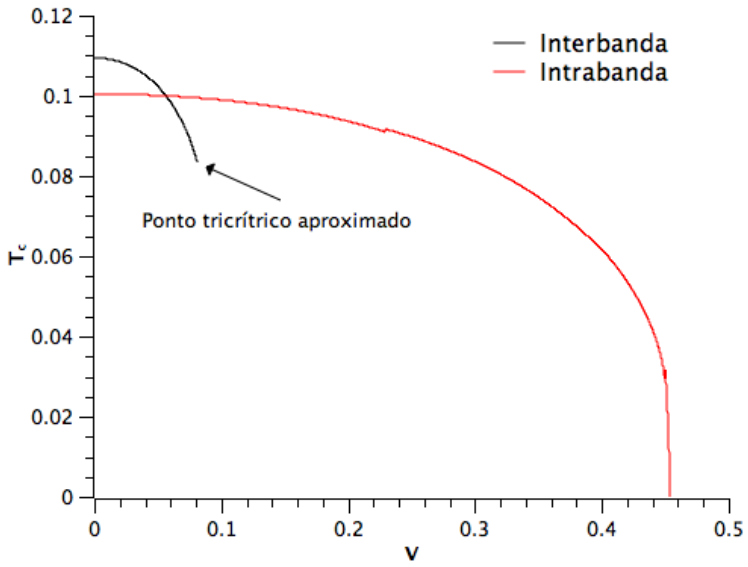


Figura 5.14 - Gráfico mostrando as duas temperaturas críticas do sistema na condição de paridade par de hibridização. É mostrado a provável localização do ponto tricrítico para o caso interbanda. Como mencionado, a temperatura crítica decai continuamente com a variação da hibridização no caso do emparelhamento intrabanda.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho tivemos como proposta estudar em um sistema supercondutor de duas bandas, quais os efeitos causados pela possibilidade de diferentes simetrias da hibridização. Para isso, escolhemos o tipo mais simples de simetria para o parâmetro de ordem, o isotrópico, de tal modo que o gap seja independente de $\mathbf{k}$, e por causa de sua simetria esférica é frequentemente chamado de supercondutor do tipo onda-s. Avaliamos separadamente cada caso, dividido primeiramente pela simetria da hibridização e subdividido em dois tipos de emparelhamento: o interbanda e o intrabanda.

Podemos notar a partir dos resultados encontrados que, a hibridização antissímetrica não apresenta descontinuidade no parâmetro de ordem supercondutor, tendo sua amplitude continuamente decrescida até zero, variando-se tanto a temperatura quanto a hibridização. Outro resultado interessante acerca desta simetria, reside na função de gap para ambos emparelhamentos. Como visto em [49] para hibridização simétrica (resultado que também obtivemos. Comparar figuras 5.5 e 5.9), há uma diferença de até duas ordens de grandezas no valor da função de gap entre os emparelhamentos intra e interbanda, e isto significa que o acoplamento intrabanda requer uma interação de menor intensidade para formar o par de Cooper do que o acoplamento interbanda, algo natural de se pensar. A função de gap nos permite estimar a interação necessária para formar o par, e os resultados obtidos neste trabalho para a hibridização antissimétrica nos dizem que, a diferença entre as interações para ocorrer os acoplamentos intra e interbanda não são tão distantes, por volta de uma ordem de grandeza, um resultado bastante interessante e diferente do obtido para hibridização simétrica.

Ainda para a hibridização antissimétrica, é possível perceber que para o estado supercondutor ser desfeito no acoplamento intrabanda, é necessário a aplicação de um maior valor de hibridização do que considerando o acoplamento interbanda, quase o dobro, e isso se extende ao entendimento de que o acoplamento intrabanda suporta uma maior pressão externa aplicada.

Uma das primeiras informações que podemos obter a partir do gráfico do comportamento do parâmetro de ordem para o caso interbanda com hibridização simétrica, é para o limite de temperatura nula ($T = 0$), onde observamos que o efeito da hibridização

não altera a amplitude inicial do gap, mantendo-a constante para pequenos valores de T. Este é um comportamento diferente do encontrado para o caso interbanda com paridade ímpar da hibridização, que tem sua amplitude diminuída conforme aumenta-se a hibridização ou temperatura. Já no limite de $(V = 0)$, o comportamento do gap não se altera se comparado os casos simétricos e antissimétricos para o emparelhamento interbanda, resultado que também era esperado.

No caso considerando a hibridização simétrica, encontramos outros resultados interessantes, como por exemplo, o sistema supercondutor com emparelhamento interbanda apresenta uma descontinuidade no parâmetro de ordem, e conseguimos estimar um valor para o qual o sistema deixa de estar em uma transição de segunda ordem para uma de primeira ordem (ponto tricrítico), porém a curva de primeira ordem não fora encontrada e a descrição completa do comportamento do gap para este caso não pode ser concluída. Para o caso puramente intrabanda, é verificado que sua equação de gap é a mesma para o caso puramente intrabanda com hibridização antissimétrica, e deste modo todas as considerações para estas duas situações são as mesmas.

Como perspectivas futuras advindas da continuação deste trabalho, tem-se como proposta a resolução simultânea das equações de gap interbanda e intrabanda, sendo assim possível a construção de um gráfico 3D para $T = 0$ de $\Delta_{ab} \times \Delta_{bb} \times V$, bem como a construção completa da curva do comportamento do parâmetro de ordem para hibridização simétrica no caso interbanda, que como verificamos, apresenta um ponto tricrítico, e a partir dele há uma curva de coexistência entre as fases supercondutora e normal.

Referências Bibliográficas

[1] Fernanda Deus Da Silva. *Contributions to the transport properties of many body systems.* PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.

[2] M A Continentino, Igor T Padilha, and Heron Caldas. Mechanism for enhancement of superconductivity in multi-band systems with odd parity hybridization. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2014(7):P07015, 2014.

[3] T. O. Puel, P. D. Sacramento, and M. A. Continentino. Effect of hybridization symmetry on topological phases of odd-parity multiband superconductors. *ArXiv e-prints*, 1601.07609:1–11, 2016.

[4] Ranga P. Dias and Isaac F. Silvera. Observation of the wigner-huntington transition to metallic hydrogen. *Science*, 2017.

[5] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? *Phys. Rev. Lett*, 21(26):1748–1749, 1968.

[6] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525(7567):73–76, 09 2015.

[7] Mário José de Oliveira. *Termodinâmica.* Livraria da Física, 2005.

[8] Erkki Thuneberg. Helium, 08 2003.

[9] V L Ginzburg. Superconductivity: the day before yesterday - yesterday - today - tomorrow. *Physics - Uspekhi*, 43(6):573 – 583, 2000.

[10] H. Kamerlingh Onnes. Further experiments with liquid helium. c. on the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. iv. the resistance of pure mercury at helium temperatures. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, (120b), November 1911.

[11] Dirk van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 63(9):38–43, 2010.

[12] Jacobus De Nobel and Peter Lindenfeld. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 49(9):40–42, 1996.

[13] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 106:162–164, February 1957.

[14] Paulo Pureur. Ix escola do cbpf. In *Supercondutividade: uma introdução*, 2012.

[15] Andrei Mourachkine. *Room-Temperature Superconductivity*. Cambridge International Science Publishing, 2004.

[16] L. N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. *Physical Review*, 104:1189–1190, 1956.

[17] Giuseppe Grosso and Giuseppe Pastori Parravicini. *Solid State Physics*, chapter Superconductivity, pages 790–848. Number Second Edition. Academic Press, 2013.

[18] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108:1175–1204, December 1957.

[19] Michael Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. Dover Publications, New York, second edition edition, 1996.

[20] Raghu N. Bhattacharya and M. Parans Paranthaman, editors. *High Temperature Superconductors*. WILEY-VCH, 2011.

[21] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high tc superconductivity in the ba-la-cu-o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986.

[22] M. K. et al Wu. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett*, 58:908, 1987.

[23] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, and Jun Akimitsu. Superconductivity at 39 k in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824):63–64, 03 2001.

[24] R. E. Lagos and G. G. Cabrera. A two band model for superconductivity: probing interband pair formation. *Brazilian Journal of Physics*, 33:713 – 717, 12 2003.

[25] H. Suhl, B. T. Matthias, and L. R. Walker. Bardeen-cooper-schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Phys. Rev. Lett.*, 3(12):552–554, December 1959.

[26] Daniel Reyes, Mucio A. Continentino, Christopher Thomas, and Claudine Lacroix. s - and d-wave superconductivity in a two-band model. *Annals of Physics*, 373:257 – 272, 2016.

[27] O. Entin-Wohlman and Y. Imry. Two-band electronic mechanism for superconductivity. *Physica C: Superconductivity*, 153:1323 – 1324, 1988.

[28] Gloria M. Japiassú, Mucio A. Continentino, and Amós Troper. Mean-field treatment of hybridization influence on narrow-band superconductivity. *Physical Review B*, 45(6):2986–2992, 1992.

[29] O. L. T. de Menezes. Hybridization effect in superconductors. *Solid State Communications*, 56(9):799–801, 1985.

[30] Gloria M. Japiassú, Mucio A. Continentino, and Amós Troper. On the k-dependence of the hybridization in two-band superconductors. *Journal of Applied Physics*, 73(10):6648–6650, 1993.

[31] P.V. Sreenivasa Reddy, V. Kanchana, T.E. Millichamp, G. Vaitheeswaran, and S.B. Dugdale. Enhanced superconductivity in the high pressure phase of snas studied from first principles. *Physica B: Condensed Matter*, 505:33 – 40, 2017.

[32] J.G. Lin, K. Matsuishi, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, P.H. Hor, and C.W. Chu. Pressure effect on the superconducting transition temperature of tl2can-1ba2cuno2n+4-Îť. *Physica C: Superconductivity*, 175(5–6):627 – 633, 1991.

[33] R. Szczęśniak, T.P. Zemła, and D. Szczęśniak. Superconducting state in bromium halide at high pressure. *Physica B*, 495:106–116, 2016.

[34] T. Chanpoom, J. Seechumsang, S. Chantrapakajee, and P. Udomsamuthirun. The study on hybridized two-band superconductor. *Advances in Condensed Matter Physic*, 2013:1–7, 2013.

[35] V. P. Ramunni, G. M. Japiassú, and A. Troper. Some properties of two-band superconductors: role of k-dependent hybridization. *Physica C*, 341-348:137–138, 2000.

[36] Gloria M. Japiassu, Mucio A. Continentino, and Amos Troper. Hybridization effect on superconductivity in transition metals. *Physica B: Condensed Matter*, 171(1–4):98 – 101, 1991.

[37] A. Fujimori. Character of doped oxygen holes in high-T_c cu oxides. *Physical Review B*, 39(1):793–796, 1989.

[38] P. P. Baruselli and M. Vojta. Cotunneling into a kondo lattice with odd hybridization. *Physical Review B*, 93(23):235111, 2016.

[39] ccas. Properties, history, and challenges, 2016.

[40] ccas. International superconductivity industry summit (isis), 2016.

[41] superconductors. Uses for superconductors, 2016.

[42] Federal Railroad Administration. Notice of funding availability and solicitation of applications for magnetic levitation projects, 12 2016.

[43] Tomoo Mimura. What's new in the world of superconductivity. In *Large Scale System Applications*. International Superconductivity Technology Center, 2016.

[44] S. Doniach and E. H. Sondheimer. *Green's Functions For Solid State Physicists*, chapter Introduction. Imperial College Press, first edition edition, 1998.

[45] N. N. Bogolyubov and S. V. Tyablikov. Retarded and advanced green functions in statistical physics. *Soviet Physics Doklady*, 4:589, 1959.

[46] Yu. G. Rudoy. The bogoliubov-tyablikov green's function method in the quantum theory of magnetism. *Theoretical and Mathematical Physics*, 168(3):1318–1329, 2011.

[47] D. N. Zubarev. Double-time green function in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, 3(3):320–345, 1960.

[48] Hugo N Nazareno. *Mecânica estatística e funções de Green*, chapter Parte B. Universidade de Brasília, 2. ed edition, 2010.

[49] Igor Tavares Padilha. *Estudo da Supercondutividade Exótica: Sistemas de Multibandas*. PhD thesis, Universidade Federal Fluminense, 2010.

[50] F. Dinóla Neto, I. S. Dinóla, M. A. Neto, I. T. Padilha, S. E. Rowley, and M. A. Continentino. The effects of hybridization on cooper-pair binding energy in an intraband model of superconductivity. *Physics Letters A*, 379:2667–2672, 2015.

[51] W. Vincent Liu and Frank Wilczek. Interior gap superfluidity. *Phys. Rev. Lett*, 90(4):047002, 2003.

[52] M. Drzazga and E. Zipper. The influence of antisymmetric hybridization on gap formation in mixed valence and heavy fermion compounds. *Solid State Communications*, 68(7):605–609, 1988.

Apêndice A - Origem de uma hibridização antissimétrica

Neste apêndice será discutida a origem de uma hibridização antissimétrica, algo de suma importância no desenvolvimento deste trabalho. As discussões bem como os cálculos são oriundos da tese de F. Deus [1], que por sua vez é baseado nas suposições de M. Drzazga e E. Zipper [52], onde assumem que as funções de Wannier dos elétrons s, p, d ou f dos sólidos tem as mesmas paridades das suas funções atômicas correspondentes.

Nós consideramos que a hibridização é causada por um potencial de uma rede periódica, chamada como $v(\mathbf{r})$. Esta rede tem simetria de inversão, isto é, $v(-\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$. Os elementos da matriz de hibridização são escritos na forma de

$$V_{ll'}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}' \psi^*_{lm}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}') \psi_{l'm'}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2),$$

onde $\psi_{lm(l'm')}$ é a função de onda do orbital $lm(l'm')$. Podemos tomar $\mathbf{r}_1 = 0$ e $\mathbf{r}_2 = -\mathbf{r}$. Então,

$$V_{ll'}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}' \psi^*_{lm}(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}') \psi_{l'm'}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}). \tag{A-1}$$

A função de onda ψ, em coordenadas esféricas, pode ser escrita como:

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = \psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R(r) Y^m_l(\theta, \phi), \tag{A-2}$$

onde $R(r)$ é a solução radial da equação de Laplace e $Y^m_l(\theta, \phi)$ é a solução angular, conhecido como harmônicos esféricos. Os índices l e m são números quânticos, tal que $l > 0$ e $m = -l, ..., 0, ..., l$.

Queremos investigar a paridade da equação (A-1). Isto é possível fazendo uma inversão de coordenadas: $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$. Em coordenadas esféricas, isto é mais complicado que em coordenadas cartesianas. Na figura A-1 [1] é mostrado uma figura esquemática que

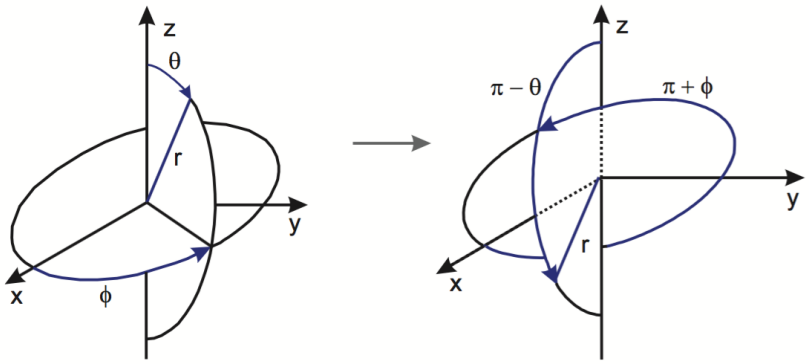


Figura A-1 - Figura esquemática de uma inversão de coordenadas em coordenadas esféricas.

nos ajuda obter a seguinte relação

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \pi + \phi. \end{aligned} \tag{A-3}$$

Note que: $\mathbf{r} = (x, y, z) \rightarrow \mathbf{r} = (r\text{sen}\theta\cos\phi, r\text{sen}\theta\text{sen}\phi, r\cos\theta)$ com $|\mathbf{r}| = r \geq 0$, $\phi \in [0, 2\pi]$ e $\theta \in [0, \pi]$.

Fazendo uma inversão de coordenadas: $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ na equação (A-2), escrevemos

$$\psi_{lm}(-\mathbf{r}) = \psi_{lm}(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = R(r)Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi).$$

A paridade de Y_l^m, os harmônicos esféricos, depende sobre l pela seguinte expressão

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi). \tag{A-4}$$

Então,

$$\begin{aligned} \psi_{lm}(-\mathbf{r}) &= \psi_{lm}(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= (-1)^l \psi_{lm}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{A-5}$$

Outra informação de que precisamos é

$$\begin{aligned} \psi_{lm}^*(-\mathbf{r}) &= \psi_{lm}^*(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^{-l} R^*(r)Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= (-1)^{-l} \psi_{lm}^*(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{A-6}$$

Agora estamos aptos a investigar a paridade da equação (A-1). Fazendo a seguinte

inversão $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ podemos escrever

$$V_{ll'}(-\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}' \psi^*_{lm}(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}') \psi_{l'm'}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}),$$

tomando

$$\mathbf{r}' = -\mathbf{r}'' \quad \to \quad d\mathbf{r}' = -d\mathbf{r}'' \quad \text{e} \quad \mathbf{r}'' \in [\infty, -\infty].$$

Nós obtemos

$$\begin{aligned} V_{ll'}(-\mathbf{r}) &= -\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'' \psi^*_{lm}(-\mathbf{r}'') v(-\mathbf{r}'') \psi_{l'm'}(-\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'' \psi^*_{lm}(-\mathbf{r}'') v(\mathbf{r}'') \psi_{l'm'}(-[\mathbf{r}'' + \mathbf{r}]), \end{aligned}$$

pois $v(-\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$, devido a rede ter simetria de inversão.

Usando equações (A-5) e (A-6), escrevemos

$$\begin{aligned} V_{ll'}(-\mathbf{r}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'' (-1)^{-l} \psi^*_{lm}(\mathbf{r}'') v(\mathbf{r}'') (-1)^{l'} \psi_{l'm'}(\mathbf{r}'' + \mathbf{r}) \\ &= (-1)^{l'-l} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r}'' \psi^*_{lm}(\mathbf{r}'') v(\mathbf{r}'') \psi_{l'm'}(\mathbf{r}'' + \mathbf{r}) \\ V_{ll'}(-\mathbf{r}) &= (-1)^{l'-l} V_{ll'}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{A-7}$$

Podemos concluir que a paridade da hibridização depende sobre a diferença $l' - l$. Lembrando que l é sempre positivo, temos uma paridade par de $V_{ll'}$, se $l' - l$ é um número par e paridade ímpar de $V_{ll'}$ se $l' - l$ é um número ímpar.

Além disso,

- se $l' = l + 1 \to l + 1 - l = 1$ é sempre um número ímpar;
- se $l' = l + 2 \to l + 2 - l = 2$ é sempre um número par.

Então toda vez que misturamos orbitais com diferentes paridades, como aqueles com momento angular l e $l + 1$ em sítios vizinhos, precisamos considerar hibridização de paridade ímpar. Geralmente, toda vez misturamos orbitais com momento angular l e $l+n$, onde n é um número ímpar (par), a hibridização tem paridade ímpar (par). A relação antissimétrica no espaço real é $V(-\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r})$. Devemos mostrar que a hibridização no espaço dos momentos é dada por: $V(-k) = -V(k)$. Em uma rede de uma dimensão, se a hibridização é antissimétrica, tem-se $V(k) \propto \text{sen}(ka)$ com a o espaçamento da rede, por exemplo.

Note que o caso antissimétrico de $V(\mathbf{r})$ é de grande relevância para a física da matéria condensada, pois ela inclui a mistura do tipo p-d, relevante para supercondutores

de óxido de cobre, por exemplo, e a mistura *d-f* que abrange muitos sistemas terra-rara, os actinídeos e seus compostos.

Outra propriedade importante da hibridização é o comportamento em $k = 0$. Isto pode ser obtido escrevendo a hibridização no espaço k:

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \\ &= \int_{-\infty}^{0} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + \int_{0}^{+\infty} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Na primeira integral do lado direito, tomamos $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}'$:

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}} &= -\int_{-\infty}^{0} d\mathbf{r}' V(-\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}'} + \int_{0}^{+\infty} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \\ &= \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r}' V(-\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}'} + \int_{0}^{+\infty} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Na primeira integral do lado direito, agora tomemos $\mathbf{r}' \to \mathbf{r}$:

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}} &= \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r} V(-\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + \int_{0}^{+\infty} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \\ V_{\mathbf{k}} &= \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r} \left(V(-\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \right). \end{aligned} \tag{A-8}$$

Precisamos encontrar quando V_k tem uma paridade ímpar. Então, tomamos $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$:

$$V_{-\mathbf{k}} = \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r} \left(V(-\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \right).$$

Considerar $l' - l$ um número ímpar, significa que a hibridização no espaço real é antissimétrica: $V(-\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r})$. Obtemos,

$$\begin{aligned} V_{-\mathbf{k}} &= \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r} \left(-V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} - V(-\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \right) \\ &= -\int_{0}^{\infty} d\mathbf{r} \left(V(-\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \right). \end{aligned}$$

Então,

$$V_{-\mathbf{k}} = -V_{\mathbf{k}}, \tag{A-9}$$

quando $l' - l$ é um número ímpar. Um cálculo similar pode ser feito para $l' - l$ par, e é encontrado que $V_{-\mathbf{k}} = V_{\mathbf{k}}$.

Agora, tomando $\mathbf{k} = 0$:

$$V_{\mathbf{k}=0} = \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r} \left(V(-\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right). \tag{A-10}$$

Note que, se $V(-\mathbf{r})$ tem paridade ímpar necessariamente $V_{\mathbf{k}=0} = 0$. O mesmo não acontece

se $V(\mathbf{r})$ é simétrico em $\mathbf{r}$.