

# FI-002 Mecânica Quântica II

## Gabarito Lista # 3

**Prof. G. Cabrera**  
cabrera@ifi.unicamp.br

junho de 2020

### 1 Problema #11: A Teoria BCS da Supercondutividade

Da definição dos operadores de pares

$$\begin{aligned} b_k &\equiv c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} , \\ b_k^\dagger &\equiv c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger , \end{aligned} \quad (1)$$

vemos que  $b_k$  e  $b_{-k}$  são equivalentes, porque  $b_{-k} = -b_k$ . Também os  $b$ 's não dependem do spin porque os elétrons se pareiam num estado singleto. A partir daqui, usaremos o símbolo  $k$  para rotular os pares. Calculamos as relações de comutação dos  $b$ 's. A expectativa é que um par de Cooper se comporte como um bóson, já que é um estado ligado entre dois férmions. Essa expectativa é parcialmente bem sucedida.

#### a) Relações de comutação

Usaremos as identidades seguintes:

$$[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \mathbf{C} + \mathbf{B} [\mathbf{A}, \mathbf{C}] , \quad (i)$$

$$[\mathbf{A}, \mathbf{BC}] = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \mathbf{C} + \mathbf{B} [\mathbf{A}, \mathbf{C}] . \quad (ii)$$

Usando (i), resulta:

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = [c_{-k} c_k, c_{k'}^\dagger c_{-k'}^\dagger] = [c_{-k} c_k, c_{k'}^\dagger] c_{-k'}^\dagger + c_{k'}^\dagger [c_{-k} c_k, c_{-k'}^\dagger] .$$

Agora usando (ii), obtemos:

$$\begin{aligned} [b_k, b_{k'}^\dagger] &= (c_{-k} \delta_{k'k} - c_k \delta_{k'-k}) c_{-k'}^\dagger + c_{k'}^\dagger (c_{-k} \delta_{k'-k} - c_k \delta_{k'k}) = \\ &= \delta_{k'k} (1 - n_k - n_{-k}) + \delta_{k'-k} (n_k + n_{-k} - 1) . \end{aligned}$$

O comutador é nulo para  $k' \neq k, -k$ . Quando  $k' = k$  obtemos

$$[b_k, b_k^\dagger] = (1 - n_k - n_{-k}) .$$

A mesma relação é obtida quando  $k' = -k$  porque  $b_{-k}^\dagger = -b_k^\dagger$ , mostrando que  $b_k$  e  $b_{-k}$  são equivalentes. Assim, as relações de comutação ficam:

$$\begin{aligned} [b_k, b_{k'}] &= 0 , \\ [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] &= 0 , \\ [b_k, b_{k'}^\dagger] &= \delta_{k'k} (1 - n_k - n_{-k}) . \end{aligned} \quad (2)$$

As duas primeiras são triviais, porque todos os anticomutadores são nulos. Vemos que não são obtidas as relações bosônicas por causa do fator  $(n_k + n_{-k})$ , que em parte reflete o princípio de Pauli. Note que os operadores de pares satisfazem:

$$b_k^2 = 0 , \quad (b_k^\dagger)^2 = 0 , \quad (3)$$

como no caso de férmions. Essas relações mistas lembram a álgebra de spin 1/2, fato explorado por P. W. Anderson para obter os resultados de *BCS* através de um sistema fictício de spins. Ver *Phys. Rev.* **110**, 827 (1958).

## b) Processo Variacional

A teoria *BCS* assume que o estado supercondutor pode ser descrito como uma ‘condensação de pares’, que **não** é uma condensação de Bose-Einstein (ver ítem anterior). De todas as interações, as relevantes são apenas as interações entre pares de Cooper. A formação de excitações de quase-partículas está impedida pela presença de um *gap de energia*, fenômeno que dá estabilidade ao estado supercondutor. Essa física está contida no *Hamiltoniano efetivo BCS*

$$\mathcal{H} = \sum_k 2\varepsilon_k b_k^\dagger b_k + \sum_{k \neq k'} V_{k',k} b_{k'}^\dagger b_k , \quad (4)$$

onde  $\varepsilon_k$  é a energia na banda de condução de um elétron. Para uma banda de condução muito larga,  $\varepsilon_k$  pode ser aproximada pela relação de dispersão do caso livre. O operador  $b_k^\dagger b_k$  representa o número de pares, daí o fator 2 na frente da energia. O termo de interação fornece o processo de espalhamento de um par para outro, mediado por um potencial atrativo.

O estado fundamental é proposto como um estado de prova para a ocupação de pares

$$|\psi\rangle = \prod_k (u_k + v_k b_k^\dagger) |0\rangle , \quad (5)$$

onde  $(u_k, v_k)$  são **parâmetros variacionais**, que supomos reais, e  $|0\rangle$  é o *vácuo* dos operadores fermiônicos  $(c, c^\dagger)$ . Os casos  $(u_k = 1, v_k = 0)$  e  $(u_k = 0, v_k = 1)$  são triviais. O último, nada mais é que um estado tipo Hartree-Fock

$$|HF\rangle = \prod_k b_k^\dagger |0\rangle .$$

O *Mar de Fermi* também é um caso particular, com funções degrau para  $(u_k, v_k)$ , com a discontinuidade na energia de Fermi (fica para o leitor pensar a configuração).

Os casos de interesse são aqueles com  $u_k \neq 0, v_k \neq 0$ . Nesse caso,  $|\psi\rangle$  é uma superposição linear de estados com qualquer número de pares. Os fatores em (5) podem ser escritos não importando a ordem, porque os operadores  $b_k^\dagger$  comutam.

Queremos minimizar a energia média do sistema e determinar variacionalmente os coeficientes  $(u_k, v_k)$ . Requeremos então que

$$F = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

seja mínima. Esse problema variacional é condicionado, quando fixamos o número total de partículas

$$N = \frac{\langle \psi | \sum_k c_k^\dagger c_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 2 \frac{\langle \psi | \sum_k b_k^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} . \quad (6)$$

A condição pode ser incluída, adicionando um multiplicador de Lagrange  $\mu$ , que *a posteriori* será identificado com o potencial químico. De maneira equivalente, minimizamos o funcional:

$$W = F - \mu \left( 2 \frac{\langle \psi | \sum_k b_k^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - N \right) . \quad (7)$$

Primeiro, analisamos o termo  $\langle \psi | \psi \rangle$  da ‘norma quadrado’ do estado de prova

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \left\langle 0 \left| \prod_{k'} (u_{k'} + v_{k'} b_{k'}) \prod_k (u_k + v_k b_k^\dagger) \right| 0 \right\rangle = \\ &= \left\langle 0 \left| \prod_k (u_k + v_k b_k) (u_k + v_k b_k^\dagger) \right| 0 \right\rangle , \end{aligned} \quad (8)$$

onde os termos foram reagrupados, usando que os operadores comutam para  $k' \neq k$  e os coeficientes são considerados como reais. Para avaliar (8) decomposmos o *vácuo* como produto tensorial de vácuos para os pares

$$|0\rangle = \prod_k |0\rangle_k$$

e  $\langle \psi | \psi \rangle$  pode ser organizada como

$$\langle \psi | \psi \rangle = \prod_k \langle 0 | (u_k + v_k b_k) (u_k + v_k b_k^\dagger) | 0 \rangle_k = \prod_k \langle 0 | (u_k^2 + v_k^2 b_k b_k^\dagger) | 0 \rangle_k ,$$

onde os termos lineares em  $b_k$  e  $b_k^\dagger$  se anulam operando sobre o vácuo. Usamos o resultado (2) e obtemos

$$b_k b_k^\dagger | 0 \rangle_k = (b_k^\dagger b_k + 1 - n_k - n_{-k}) | 0 \rangle_k = | 0 \rangle_k$$

e portanto

$$\langle \psi | \psi \rangle = \prod_k (u_k^2 + v_k^2) . \quad (9)$$

Agora precisamos calcular  $\langle \psi | b_k^\dagger b_k | \psi \rangle$  e  $\langle \psi | b_{k'}^\dagger b_k | \psi \rangle$ . Note que

$$b_k | \psi \rangle = \prod_{k' \neq k} (u_{k'} + v_{k'} b_{k'}^\dagger) \left\{ b_k (u_k + v_k b_k^\dagger) | 0 \rangle \right\} = v_k \prod_{k' \neq k} (u_{k'} + v_{k'} b_{k'}^\dagger) | 0 \rangle$$

e também

$$\langle \psi | b_k^\dagger = v_k \langle 0 | \prod_{k' \neq k} (u_{k'} + v_{k'} b_{k'}^\dagger) .$$

Lembrando nosso cálculo anterior de (8), obtemos

$$\langle \psi | b_k^\dagger b_k | \psi \rangle = v_k^2 \prod_{k' \neq k} (u_{k'}^2 + v_{k'}^2)$$

e usando (9)

$$\frac{\langle \psi | b_k^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{v_k^2}{(u_k^2 + v_k^2)} .$$

Similarmente, para o termo de interação temos:

$$\begin{aligned} \langle \psi | b_{k'}^\dagger b_k | \psi \rangle &= v_{k'} v_k \prod_{q \neq k', k} (u_q^2 + v_q^2) \langle 0 | (u_k + v_k b_k) (u_{k'} + v_{k'} b_{k'}^\dagger) | 0 \rangle = \\ &= v_{k'} v_k u_{k'} u_k \prod_{q \neq k', k} (u_q^2 + v_q^2) \end{aligned}$$

e finalmente

$$\frac{\langle \psi | b_{k'}^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{v_{k'} v_k u_{k'} u_k}{(u_{k'}^2 + v_{k'}^2) (u_k^2 + v_k^2)} .$$

Evaluamos agora o funcional (7) em termos dos parâmetros variacionais obtendo

$$W = \sum_k 2(\varepsilon_k - \mu) \frac{v_k^2}{u_k^2 + v_k^2} + \sum_{\substack{k', k \\ k \neq k'}} V_{k'k} \frac{u_{k'} u_k v_{k'} v_k}{(u_k^2 + v_k^2) (u_{k'}^2 + v_{k'}^2)} , \quad (10)$$

onde temos omitido o termo  $\mu N$  que não depende dos parâmetros variacionais.

c) Impondo as condições

$$(u_k^2 + v_k^2) = 1, \quad (11)$$

para todo  $k$ , asseguramos a normalização do estado *BCS*. Isso elimina os denominadores em (10), mas ao custo de introduzir um multiplicador de Lagrange  $\lambda_k$  para cada uma das condições (11). Veremos que os multiplicadores de Lagrange estão associados à energia das excitações do estado fundamental. Desse modo, minimizamos um novo funcional

$$\tilde{W} = \sum_k [2(\varepsilon_k - \mu)v_k^2 + \lambda_k (u_k^2 + v_k^2)] + \sum_{\substack{k',k \\ k' \neq k}} V_{k'k} u_{k'} u_k v_{k'} v_k. \quad (12)$$

As equações de Lagrange são neste caso muito simples, porque o funcional (12) só depende das ‘coordenadas generalizadas’  $(u_k, v_k)$ . Elas fornecem

$$\frac{\partial \tilde{W}}{\partial u_k} = 0 = 2\lambda_k u_k + 2v_k \sum_{k' \neq k} V_{k'k} u_{k'} v_{k'}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial \tilde{W}}{\partial v_k} = 0 = 2[2(\varepsilon_k - \mu) + \lambda_k] v_k + 2u_k \sum_{k' \neq k} V_{k'k} u_{k'} v_{k'}, \quad (14)$$

onde temos suposto que o potencial  $V$  é real. Usando as definições do ‘gap’  $\Delta_k$  e da energia  $E_k$  das quase-partículas,

$$\begin{aligned} \Delta_k &= - \sum_{k' \neq k} V_{k'k} u_{k'} v_{k'}, \\ E_k &= (\varepsilon_k - \mu) + \lambda_k, \end{aligned}$$

as equações acima (13) e (14) ficam como

$$[E_k - (\varepsilon_k - \mu)] u_k - \Delta_k v_k = 0, \quad (15)$$

$$-\Delta_k u_k + [E_k + (\varepsilon_k - \mu)] v_k = 0. \quad (16)$$

Note que  $E_k = (\varepsilon_k - \mu) + \lambda_k$  é essencialmente o multiplicador de Lagrange. Ele aparece como solução de um problema de autovalores representado pelas equações homogêneas (15) e (16). A solução não trivial conduz à equação secular

$$E_k^2 - (\varepsilon_k - \mu)^2 - \Delta_k^2 = 0$$

com soluções

$$E_k = \pm \sqrt{(\varepsilon_k - \mu)^2 + \Delta_k^2}. \quad (17)$$

Obtemos dois ramos para a energia. Iremos mostrar que apenas aquele de energia positiva é físico (intuitivamente  $E_k > 0$ , se ele representar uma excitação sobre o estado fundamental).

d) Uma vez obtidos os autovalores, procuramos os coeficientes  $(u_k, v_k)$  manipulando as equações (15) e (16). Multiplicando (15) por  $v_k$  (16) por  $u_k$  e somando ambas relações obtemos

$$u_k v_k = \frac{\Delta_k}{2E_k} \quad (18)$$

mostrando que o **gap é não nulo** só no caso  $u_k \neq 0, v_k \neq 0$  simultaneamente. Substituindo o resultado  $u_k = \frac{\Delta_k}{2v_k E_k}$  em (15) obtemos:

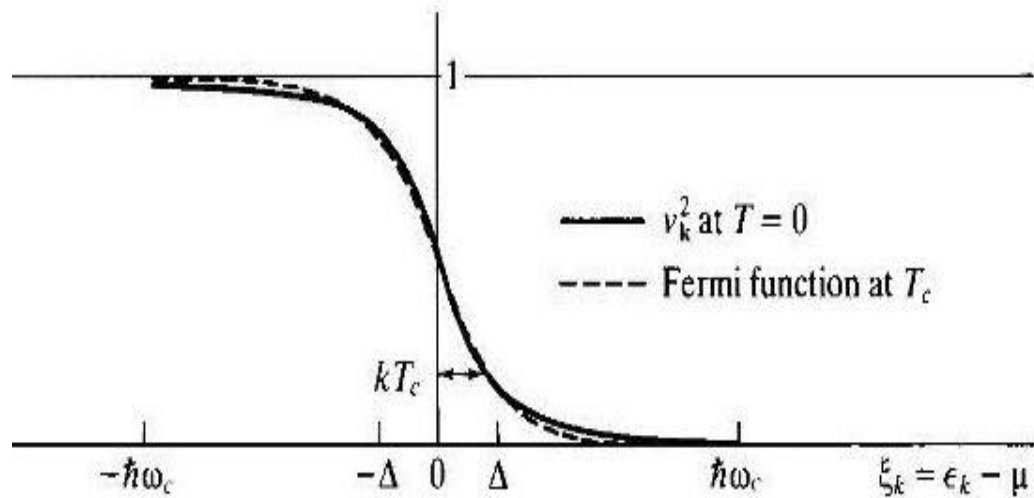
$$v_k^2 = \frac{E_k - (\varepsilon_k - \mu)}{2E_k}, \quad (19)$$

mostrando que a solução real só é possível para  $E_k > 0$ . Nesse caso também temos que  $E_k > (\varepsilon_k - \mu)$ . Observe que  $v_k^2$  é proporcional à probabilidade de ter um par ocupado em  $k$ . Esperamos que essa probabilidade seja nula para altas energias, outra vez confirmando a escolha do ramo  $E_k > 0$ . No limite  $\Delta_k \rightarrow 0$ ,  $v_k^2$  reproduz a distribuição de Fermi

$$v_k^2 \rightarrow \frac{|\varepsilon_k - \mu| - (\varepsilon_k - \mu)}{2|\varepsilon_k - \mu|} = \begin{cases} 1, & \varepsilon_k < \mu \\ 0, & \varepsilon_k > \mu \end{cases}$$

e permite identificar o multiplicador de Lagrange  $\mu$  com a energia de Fermi  $\varepsilon_F$ .

Para o caso geral com  $\Delta_k \neq 0$  o comportamento qualitativo de  $v_k^2$  é mostrado na figura abaixo:



Esse comportamento de  $v_k^2$  indica que o gap supercondutor só é diferente de zero numa vizinhança do nível de Fermi, indicada na figura.

Analisamos o ramo físico da relação de dispersão (17) perto do nível de Fermi. Para uma banda larga aproximamos  $\varepsilon_k$  como sendo a energia de uma partícula livre. Assim

$$\varepsilon_k - \mu \approx \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_F^2) \approx v_F P , \quad (20)$$

onde  $P = \hbar(k - k_F)$  é o momentum medido a partir do vetor de onda de Fermi  $k_F$  e  $v_F$  é a correspondente velocidade de Fermi. A relação de dispersão de uma quase-partícula fica aproximada por

$$E_k^2 \approx v_F^2 P^2 + \Delta_k^2 ,$$

que pode ser comparada com a energia relativística

$$E^2 = c^2 p^2 + (mc^2)^2 ,$$

fazendo a correspondência

$$\begin{aligned} c &\rightarrow v_F \\ mc^2 &\rightarrow \Delta_k , \end{aligned}$$

de maneira que o gap de energia pode ser pensado como a massa em repouso da quase-partícula.

O gap é obtido por

$$\Delta_k = - \sum_{k' \neq k} V_{k'k} u_{k'} v_{k'} = - \sum_{k' \neq k} V_{k'k} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} ,$$

onde temos usado a relação (18) da solução *BCS*, conseguindo assim uma equação implícita para  $\Delta_k$ . Para espectro quase-contínuo é transformada numa equação integral

$$\Delta_k = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3 k' (-V_{k'k}) \frac{\Delta_{k'}}{2\sqrt{(\varepsilon_{k'} - \mu)^2 + \Delta_{k'}^2}} , \quad (21)$$

onde  $\mathcal{V}$  é o volume do sistema e  $(2\pi)^3/\mathcal{V}$  é o volume no espaço  $k$  ocupado por um estado (para condições periódicas de contorno). ■

**Epílogo** No artigo de *BCS* [*Phys.Rev.***108**,175(1957)], são feitas outras suposições sobre a física da supercondutividade. A potencial atrativo  $V_{k'k}$  é atribuído à interação dos elétrons com as vibrações da rede cristalina (fônons). Isso introduz uma frequência característica associada com os fônons,  $\omega_D$ , de maneira que o potencial atrativo só é efetivo numa região estreita na vizinhança do nível de Fermi, onde ele é constante (modelo do par de Cooper)

$$V_{k'k} = \begin{cases} -V_0 , & |\varepsilon_k - \mu| , |\varepsilon_{k'} - \mu| \prec \hbar\omega_D , \\ 0 , & |\varepsilon_k - \mu| , |\varepsilon_{k'} - \mu| \succ \hbar\omega_D . \end{cases}$$

Também é assumido o modelo de ‘onda s’, onde o gap não depende de  $k$

$$\Delta_k \rightarrow \Delta .$$

Agora escrevemos a equação integral acima é escrita em termos da energia, introduzindo a densidade de estados  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  dos elétrons na banda de condução

$$\begin{aligned} \Delta &= \int_{|\varepsilon-\mu| < \hbar\omega_D} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) V_0 \frac{\Delta}{2\sqrt{(\varepsilon-\mu)^2 + \Delta^2}} = \\ &= V_0 \Delta \int_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D} d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{1}{2\sqrt{(\varepsilon-\mu)^2 + \Delta^2}} . \end{aligned}$$

Supondo que a região  $|\varepsilon_k - \mu| < \hbar\omega_D$  é muito estreita comparada com  $\mu = \varepsilon_F$ , podemos considerar  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  como sendo constante e igual a  $\mathcal{D}(\varepsilon_F)$ . Fazemos a mudança de variável  $\varepsilon' = \varepsilon - \mu$ , obtendo

$$1 == V_0 \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\varepsilon' \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon'^2 + \Delta^2}} = V_0 \mathcal{D}(\varepsilon_F) \sinh^{-1} \left( \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) ,$$

que é resolvida para o gap na forma:

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \left\{ \frac{1}{V_0 \mathcal{D}(\varepsilon_F)} \right\}} . \quad (22)$$

A frequência  $\omega_D$  é identificada com a frequência de Debye dos fônons. A relação (22) tem uma singularidade essencial para  $V_0 \rightarrow 0$ , indicando que o método perturbativo **não é válido**. Este é um caso importante onde o método variacional é muito superior ao método da teoria de perturbações, que na verdade, não pode ser aplicado.

♣