

Supercondutividade:

O fenômeno da supercondutividade, observado em alguns metais tem a seguinte fenomenologia:

(i) Abaixo de uma temperatura crítica T_c , $\sigma \rightarrow \infty$, ou seja,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \Rightarrow \vec{J} \neq 0 \text{ mas } \vec{E} = 0$$

De:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \text{ segue que } \vec{B} = \text{const.}$$

Assim, se resfriarmos um metal SC abaixo de T_c e aplicarmos um campo magnético, esse ~~se~~ não penetrará a amostra

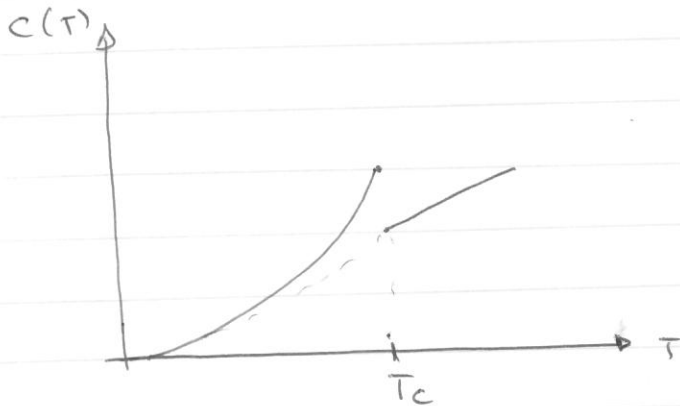
(ii) Efeito Meissner-Ochsenfeld: Se aplicarmos o campo magnético acima de T_c e posteriormente resfriarmos o metal a uma temperatura $T < T_c$, na presença do campo, este será expulso do SC

$$\Rightarrow \boxed{\vec{B} = 0 \text{ se } T < T_c}$$

Essa, na realidade, é uma propriedade dos chamados SC's do tipo I. Para SC's do tipo II ela é válida para campos magnéticos suficientemente baixos.

(iii) O calor específico apresenta um salto em T_c e decresce exponencialmente com a temperatura quando $T \rightarrow 0$:

$$C_s(T) \propto e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad T \rightarrow 0$$



"Presença de um gap para excitações eletrônicas"

(iv) Efeito isotópico: Se usarmos diferentes isótopos do mesmo elemento SC observamos que:

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Isso indica uma conexão entre a SC e a rede iônica.

FÔNONS

Vamos escrever, em forma segundo-quantizada, o hamiltoniano que descreve a dinâmica das vibrações da rede cristalina. Vamos assumir que os íons da rede ocupam as posições de equilíbrio $\vec{R}_i^{(0)}$ que formam uma rede ordenada (que, vamos assumir, por simplicidade, é uma rede de Bravais simples). A posição de cada íon é $\vec{R}_i$:

$$\vec{R}_i = \vec{R}_i^{(0)} + \vec{u}_i \quad |\vec{u}_i| \ll |\vec{R}_i^{(0)}|$$

ou

$$|\vec{u}_i| \ll a \Rightarrow \text{parâmetro de rede}$$

Como vamos assumir que os íons não se afastam muito de suas posições de equilíbrio, eles não têm "overlaps" apreciáveis e podem ser tratados como distinguíveis (não é necessário simetrizar a função de onda).

De maneira geral, o hamiltoniano dos íons é

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

$\alpha = x, y, z$; M = massa do íon e $v(\vec{R})$ é o potencial de interação entre os íons.

Para pequenas desvios da posição de equilíbrio, podemos expandir o potencial de interação até a primeira ordem não-trivial que é a segunda ordem:

$$V(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = V(\vec{R}_i^{(0)} - \vec{R}_j^{(0)} + \vec{u}_i - \vec{u}_j) \approx V(\vec{R}_i^{(0)} - \vec{R}_j^{(0)}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_i^{(0)} - \vec{R}_j^{(0)}} (\vec{u}_i - \vec{u}_j)(\vec{u}_i - \vec{u}_j)$$

onde o termo em primeira ordem é nulo por se tratar de posição de equilíbrio. O primeiro termo é uma constante que contribui para a energia de coesão do cristal mas não influencia a dinâmica dos íons. Portanto, não vamos escrevê-lo:

$$H = \sum_{i,\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha \beta}} \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_i^{(0)} - \vec{R}_j^{(0)}} (u_i^\alpha - u_j^\alpha)(u_i^\beta - u_j^\beta)$$

$$= \sum_{i,\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha \beta}} u_i^\alpha C_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta$$

$$\text{onde: } C_{ij}^{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_i^{(0)} - \vec{R}_j^{(0)}} & i \neq j \\ \sum_{\vec{R}_k \neq \vec{R}_i} \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_i^{(0)} - \vec{R}_k^{(0)}} & i = j \end{cases}$$

Note que $\sum C_{ij}^{\alpha\beta} = 0$. Isso é consequência da invariância translacional do sistema pois, é evidente q

$$\text{se } u_i^\alpha \rightarrow u_i^\alpha + \Delta^\alpha, \text{ independente de } \vec{R}_i,$$

que corresponde a uma translação rígida da rede, a energia de interação entre os sítios tem que ficar inalterada, ou seja é zero:

$$\sum_{\substack{ij \\ \alpha\beta}} \Delta^\alpha C_{ij}^{\alpha\beta} \Delta^\beta = 0 \Rightarrow \sum_{\alpha\beta} \Delta^\alpha \Delta^\beta \left[N \sum_j C_{ij}^{\alpha\beta} \right] = 0$$

Como Δ^α é um deslocamento arbitrário, segue que:

$$\sum_j C_{ij}^{\alpha\beta} = 0.$$

Mudamos agora para a base de funções de Bloch: ($N = \#$ de sítios)

$$u_i^\alpha = \sum_k \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} u_k^\alpha$$

$$u_k^\alpha = \sum_i \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} u_i^\alpha$$

$$p_i^\alpha = \sum_k \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} p_k^\alpha$$

$$p_k^\alpha = \sum_i \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}}{\sqrt{N}} p_i^\alpha$$

$$\Rightarrow [u_k^\alpha, p_{k'}^\beta] = i \delta_{\alpha\beta} \delta_{k', -k}$$

Note que $u_k^{\alpha\dagger} = u_{-k}^\alpha$ e $p_k^{\alpha\dagger} = p_{-k}^\alpha$. Substituindo no Hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{k\alpha} p_{-k}^\alpha p_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} u_{-\vec{k}}^\alpha c^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_{\vec{k}}^\beta$$

onde:

$$c^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} c_{0j}^{\alpha\beta} = c^{\alpha\beta}(-\vec{k})$$

Podemos também escrever:

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{k\alpha} p_k^{\alpha\dagger} p_k^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} u_k^{\alpha\dagger} c^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_{\vec{k}}^\beta$$

$$[u_k^{\alpha\dagger}, p_{k'}^\beta] = i \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}, \text{ etc.}$$

que é um conjunto de osciladores harmônicos "complexos".

Da expressão anterior de $C_{ij}^{\alpha\beta}$:

$$C_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{j \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \left(- \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_0 - \vec{R}_j^{(0)}} \right) +$$

$$+ \sum_{j \neq 0} \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_0 - \vec{R}_j^{(0)}}$$

$$= \sum_{j \neq 0} \left(1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \right) \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_0 - \vec{R}_j^{(0)}}$$

Se $\vec{k} \approx 0 \Rightarrow (1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}) \approx -i\vec{k} \cdot \sum_{j \neq 0} \vec{R}_j \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \bigg|_{\vec{R} = \vec{R}_0 - \vec{R}_j^{(0)}}$

+ $\frac{k_\alpha k_\beta}{2} \sum_{j \neq 0} R_j^\alpha R_j^\beta \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} + \dots$

Se $V(\vec{R})$ é de alcance suficientemente curto, as séries acima convergem e

$$\lim_{k \rightarrow 0} C^{\alpha\beta}(\vec{k}) = 0$$

Como já vimos antes, isso é consequência do teorema de Goldstone, que diz que quando há quebra espontânea de uma simetria contínua (no ~~caso~~ caso, simetria translacional) sempre aparecem espectro, bósons com dispersão que vai a zero $E(\vec{k}) = 0$, desde que as interações

sejam de curto alcance.

Podemos agora trabalhar na base $\vec{E}_s(\vec{k})$ ao invés de x, y, z :

$$u_k^\alpha = \sum_s u_k^s E_s^\alpha(\vec{k})$$

$$u_k^s = \sum_\alpha u_k^\alpha E_s^{\alpha*}(\vec{k})$$

$$P_k^\alpha = \sum_s P_k^s E_s^\alpha(\vec{k})$$

$$P_k^s = \sum_\alpha P_k^\alpha E_s^{\alpha*}(\vec{k})$$

$$\Rightarrow \sum_{\substack{k \\ \alpha\beta}} u_k^{\alpha\dagger} C^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_k^\beta = \sum_{\substack{k \\ \alpha\beta \\ n,s}} u_k^{\alpha\dagger} E_n^{\alpha*}(\vec{k}) C^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_k^s E_s^\beta(\vec{k})$$

$$= \sum_{\substack{k \\ \alpha\beta \\ n,s}} M u_k^{\alpha\dagger} E_n^{\alpha*}(\vec{k}) u_k^s \omega_s^2(\vec{k}) E_s^\beta(\vec{k})$$

$$= \sum_{k,s} M u_k^{s\dagger} u_k^s \omega_s^2(\vec{k})$$

$$\Rightarrow H = \frac{1}{2M} \sum_{\vec{k},s} P_{ks}^\dagger P_{ks} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} M \omega_s^2(\vec{k}) u_k^{s\dagger} u_k^s$$

Por analogia com o oscilador harmônico:

$$u_k^s \equiv \frac{1}{\sqrt{2M\omega_s(\vec{k})}} (a_{ks} + a_{-ks}^\dagger)$$

$$P_{ks} = \sqrt{\frac{M\omega_s(\vec{k})}{2}} \frac{(a_{ks} - a_{-ks}^\dagger)}{i}$$

$$\Rightarrow H = \sum_{\mathbf{k}s} \omega_s(\vec{k}) \left[a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right]$$

que tem espectro conhecido.

Não nos interessa, neste ponto, explorar esse hamiltoniano, que é essencialmente livre. Vam agora escrever o hamiltoniano de interação dos fónons com os elétrons. Para isso, além dos hamiltonianos dos fónons livres e dos elétrons interagentes, precisamos nos concentrar nos termos que descrevem a interação da rede cristalina com os elétrons.

$$H_{e-R} = \sum_{ij} \tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j)$$

onde $\vec{r}_i$ é a coordenada do elétron e $\vec{R}_j$ a do ión.

Da mesma forma como fizemos anteriormente, expandimos em torno da posição de equilíbrio até a primeira ordem não trivial:

$$\begin{aligned} \tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j) &= \tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)} - \vec{u}_j) = \\ &= \tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)}) - \vec{u}_j \cdot \vec{\nabla} \tilde{V}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)}} + O(u^2) \end{aligned}$$

O primeiro termo acima:

$$H_{e-r}^0 = \sum_{ij} \tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)})$$

é simplesmente o potencial da rede cristalina ESTÁTICA. A redução do problema de um corpo, do movimento dos elétrons nesse potencial (sem a interação elétron-elétron ou no máximo com ela incluída a nível de Hartree-Fock no potencial acima) é que dá origem às funções de Bloch, estrutura de bandas, etc. Vamos supor, como sempre, que esse problema já foi resolvido.

O próximo termo é:

$$H_{e-rh} = - \sum_{ij} \vec{u}_j \cdot \vec{\nabla} \tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)})$$

onde já pusemos a dependência com a combinação $\vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)}$ explicitamente, por simplicidade. Esse termo depende das variáveis dinâmicas dos fônons ($\vec{u}_j$) e dos elétrons ($\vec{r}_i$), portanto é do tipo procurado. Nosso objetivo agora é escrevê-lo de forma segundo-quantizada conveniente.

Para tal, passamos ao espaço recíproco

$$\tilde{V}(\vec{\kappa}) = V \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\kappa}} v(\vec{q})$$

$$\vec{\nabla} \tilde{V}(\vec{\kappa}) = -i V \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \vec{q} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\kappa}} v(\vec{q})$$

$$\Rightarrow H_{e-ph} = +i V \sum_i \vec{u}_i \cdot \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \vec{q} v(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_j^{(0)})}$$

$$= +i V \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} v(\vec{q}) \vec{q} \cdot \left[\sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \underbrace{\sum_j \vec{u}_j e^{+i\vec{q} \cdot \vec{R}_j^{(0)}}}_{\sqrt{N} \vec{u}_{+\vec{q}}} \right]$$

$$= +i \sqrt{N} V \sum_i \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} v(\vec{q}) \vec{q} \cdot \vec{u}_{+\vec{q}}$$

Como visto anteriormente:

$$\vec{u}_{\vec{q}} = \sum_s u_{\vec{q}}^s \vec{E}_s(\vec{q}) = \sum_s \frac{1}{\sqrt{2M\omega_s(\vec{q})}} (a_{+\vec{q}s} + a_{-\vec{q}s}^\dagger) \vec{E}_s(\vec{q})$$

Além disso:

$$V \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} f(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} f(\vec{q} + \vec{k})$$

onde a soma sobre $\vec{q}$, que era sobre todos os valores possíveis, passa a ser escrita como uma soma sobre $\vec{q}$ na 1ª zona de Brillouin e uma soma sobre os vetores $\vec{k}$ da rede recíproca:

$$H_{e-ph} = i\sqrt{N} \sum_i \sum_{\vec{k}, \vec{q}} e^{-i(\vec{q}+\vec{k}) \cdot \vec{r}_i} V(\vec{q}+\vec{k}) (\vec{q}+\vec{k}) \cdot \sum_s \frac{\vec{E}_0(\vec{q})}{\sqrt{2M\omega_s(\vec{q})}} (a_{qs} + a_{qs}^\dagger)$$

já que os operadores $a_{\vec{q}+\vec{k}} = a_{\vec{q}}$ e $\omega_s(\vec{q}+\vec{k}) = \omega_s(\vec{q})$, etc.

Podemos agora escrever

$$\begin{aligned} \sum_i e^{-i(\vec{q}+\vec{k}) \cdot \vec{r}_i} &= \int d\vec{r} \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) e^{-i(\vec{q}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \\ &= \int d\vec{r} \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-i(\vec{q}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

onde usamos a definição do operador densidade:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

O operador densidade, em forma segundo-quantizada, pode ser escrito de diversas formas, dependendo de que base de $\mathcal{H}$ se usa. Para elétrons livres, as bases mais comuns são $\{|\vec{r}\rangle\}$ e $\{|\vec{k}\rangle\}$. Como $\{|\vec{r}\rangle\}$ é a base que diagonaliza $\hat{\rho}(\vec{r})$ é fácil escrevê-lo em termos dos operadores de campo:

$$\text{Em } \mathcal{H}: \quad \hat{\rho}(\vec{r}_0) |\vec{r}\rangle = \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}) |\vec{r}\rangle = \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}) |\vec{r}\rangle$$

Loop, em $\mathcal{H}_N$:

$$\hat{S}(\vec{r}_0) = \int d^3r \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \psi^\dagger(\vec{r}_0) \psi(\vec{r}_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{S}(\vec{r}) = \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r})}$$

* Não esquecer que $\psi(\vec{r})$ e $\psi^\dagger(\vec{r})$ são operadores de campo, não a função de onda.

Analogamente, de:

$$\psi^\dagger(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} c_{\vec{k}}^\dagger, \text{ etc..}$$

$$\Rightarrow \hat{S}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{p}} e^{-i(\vec{k} - \vec{p}) \cdot \vec{r}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{p}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{S}(\vec{q}) \equiv \int d^3r e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \hat{S}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k} - \vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}}$$

Caso se deseje trabalhar em um sistema com apenas uma banda ativa, como no modelo de Hubbard (Note que isso é invariavelmente uma aproximação em que se desprezam transições inter-bandas), nesse caso a densidade é definida na escala do parâmetro de rede (ou, em outras palavras, da célula unitária)

$$\boxed{S(\vec{R}_i) = S_i = c_i^\dagger c_i = n_i}$$

Analogamente:

$$\rho(\vec{q}) = \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \rho_i = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}$$

onde os vetores $\vec{q}, \vec{k}$, etc. agora se restringem à zona de Brillouin.

Portanto, para o caso de elétrons livres:

$$H_{e-ph} = i\sqrt{N} \sum_{\substack{\vec{q}, \vec{k} \\ \sigma}} c_{\vec{k}-\vec{q}-\vec{K}}^\dagger c_{\vec{k}} V(\vec{q}+\vec{K}) \sum_s \frac{(\vec{q}+\vec{K}) \cdot \vec{E}_s(\vec{q})}{\sqrt{2M\omega_s(\vec{q})}} (a_{\vec{q},s} + a_{-\vec{q},s}^\dagger)$$

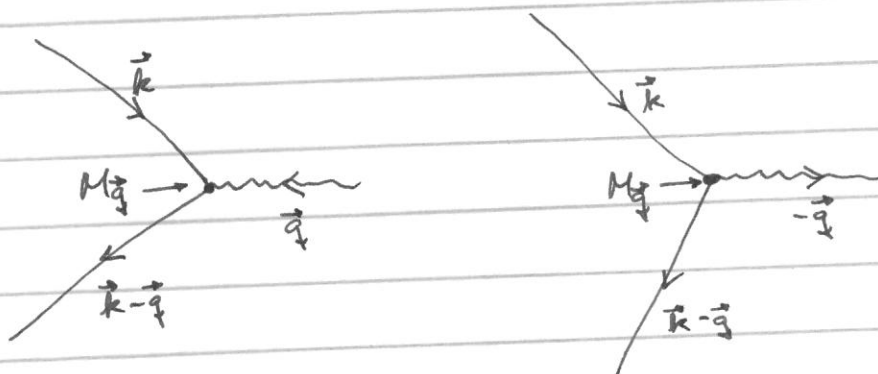
A soma sobre $\vec{K}$ dá origem a processos Umklapp, que usualmente podem ser desprezados. Fazendo esse tipo de simplificação ($\vec{K} = \vec{0}$):

$$H_{e-ph} = \sum_{\substack{\vec{q} \\ \sigma}} M_{\vec{q}} c_{\vec{k}-\vec{q}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} (a_{\vec{q},s} + a_{-\vec{q},s}^\dagger)$$

onde $M_{\vec{q}} = \frac{i\sqrt{N} V(\vec{q}) \vec{q} \cdot \vec{E}_s(\vec{q})}{\sqrt{2M\omega_s(\vec{q})}}$ e recuperamos o índice

de spin σ nos operadores de elétrons (é óbvio que a discussão anterior é independente do spin).

Pictoricamente, podemos representar os processos de interação elétron-fônon como:



O elétron é espalhado de $\vec{k}$ para $\vec{k}-\vec{q}$, ao mesmo tempo que um fônon de momentum $\vec{q}$ é destruído ou um de momentum $-\vec{q}$ é criado, cada processo tendo amplitude $\vec{q}$.

Vale salientar também que termos de ordem superior na expansão de $v(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ (interação iônica) e de $\tilde{V}(\vec{r}_i - \vec{R}_j)$ (interação elétron-rede cristalina) geram termos de ordem superior. Por exemplo:

$$V_{\text{anl}} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} C^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}, \vec{q}) u_{\vec{k}}^{\alpha} u_{\vec{q}}^{\beta} u_{-\vec{k}-\vec{q}}^{\gamma} + O(u^4)$$

que são termos anarmônicos e geram interações entre fônons e:

$$V'_{\text{e-ph}} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \sigma} (C_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^{\dagger} C_{\vec{k}', \sigma}) (a_{\vec{q}, \sigma}^{\dagger} + a_{-\vec{q}, \sigma}) (a_{\vec{k}-\vec{k}', \sigma}^{\dagger} + a_{\vec{k}'-\vec{k}, \sigma}) M(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q})$$

etc..

Vamos fazer algumas estimativas:

• $\omega_s(\vec{q})$: Como no oscilador harmônico

$$\omega_s(\vec{q}) \sim \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \text{onde } k \sim \frac{\partial^2 V}{\partial r^2}$$

Como V é da ordem da energia de coesão dos cristais
 $V \sim eV \sim E_F$ (energias eletrônicas típicas). Assumindo
 que V varia com R na escala atômica (a_0) segue que

$$\omega_s \sim \sqrt{\frac{E_F}{a_0^2 M}} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_F \sim 10^{-2} E_F$$

Uma parametrização frequentemente usada para fônons
 é a de Ashcroft + Mermin: "Solid State Physics".

$$\omega_s(\vec{q}) \sim c q \quad \text{até } q = q_D \sim \frac{1}{a_0} \quad \text{e } \frac{c}{a_0} \sim \omega_D \equiv$$

$\equiv$ frequência de Debye

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\omega_D}{E_F} \sim 10^{-2}} \quad \text{que é um número pequeno}$$

• M_q : $M_q \sim V q u$

$$\left. \begin{array}{l} V \sim \text{energias eletrônicas} \sim E_F \\ q \sim \frac{1}{a_0} \\ u \sim \frac{1}{\sqrt{M\omega_D}} \end{array} \right\} (uq)^2 \sim \frac{1}{Ma_0^2\omega_D} \sim \frac{m}{M} \frac{E_F}{\omega_D} \sim \sqrt{\frac{m}{M}}$$

$$\Rightarrow M_q \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} E_F \sim 10^{-1} E_F$$

que ainda é um parâmetro razoavelmente pequeno

$\Rightarrow$ Teoria de perturbação em M_2 no problema elétron-fô

Vamos agora investigar algumas processos virtuais (teoria de ~~te~~ perturbação em 2ª ordem) que envolvem estados intermediários ~~virtuais~~ com criação e aniquilação de fônons. Queremos estudar processos em que, fisicamente, um elétron distorce a rede (cria ou aniquila um fônon) e um outro elétron é espalhado por essa distorção. Nossa discussão será bastante qualitativa.

Suponhamos que o estado inicial tem elétrons em estados $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ e que no estado final eles acabem em $\vec{k}_1' = \vec{k}_1 + \vec{q}$ e $\vec{k}_2' = \vec{k}_2 - \vec{q}$, onde $\vec{q}$ é o momento transferido. Se as transições são provocadas pela interação e-ph temos duas possibilidades:

	Inicial	Intermediário	Final
$e^-:$	$\vec{k}_1$	$\vec{k}_1' = \vec{k}_1 + \vec{q}$	$\vec{k}_1 + \vec{q}$
$e^-:$	$\vec{k}_2$	$\vec{k}_2$	$\vec{k}_2 - \vec{q}$
ph:	—	$\vec{q}$	—
ou:	—	—	—
$e^-:$	$\vec{k}_1$	$\vec{k}_1$	$\vec{k}_1 + \vec{q}$
$e^-:$	$\vec{k}_2$	$\vec{k}_2' = \vec{k}_2 - \vec{q}$	$\vec{k}_2 - \vec{q}$
ph:	—	$\vec{q}$	—

Os elementos de matriz são M_q e M_q^* . Os denominadores de energia são:

$$E_0 - E_n = \epsilon_1 + \epsilon_2 - (\epsilon'_1 + \epsilon'_2 + \omega_s(\vec{q})) = \epsilon_1 - \epsilon'_1 - \omega_s(\vec{q})$$

ou

$$= \epsilon_1 + \epsilon_2 - (\epsilon_1 + \epsilon'_2 + \omega_s(\vec{q})) = \epsilon_2 - \epsilon'_2 - \omega_s(\vec{q})$$

onde $\epsilon_1 = \epsilon_{k_1}$; $\epsilon'_1 = \epsilon_{k'_1}$, etc. Por conservação de energia.

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon'_1 + \epsilon'_2 \Rightarrow \epsilon_1 - \epsilon'_1 = -(\epsilon_2 - \epsilon'_2) \equiv \Delta$$

$$\Rightarrow E_0 - E_n = \Delta - \omega_s(\vec{q})$$

ou

$$= -\Delta - \omega_s(\vec{q})$$

$$\Rightarrow \boxed{E^{(2)} \sim \frac{|M_q|^2}{\pm \Delta - \omega_s(\vec{q})}}$$

Para elétrons próximos à superfície de Fermi $\Delta \approx 0$ e

$$E^{(2)} \sim -\frac{|M_q|^2}{\omega_s(\vec{q})} \sim -\frac{|M_q|^2}{\omega_D}$$

Uma análise mais detalhada mostra que a interação efetiva entre os elétrons, mediada por fônons tem as seguintes características:

(i) $\Delta E_{\text{eff}}^{e-ph} < 0$ para elétrons com energias numa fina camada de largura $\sim \omega_D$ em torno da energia de Fermi

$\Delta E_{\text{eff}}^{e-ph} > 0$ para e^- 's fora dessa camada

$$(ii) |\Delta E_{\text{eff}}^{e-ph}| \sim \frac{(M_q)^2}{\omega_D} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{E_F^2}{\omega_D} \sim E_F$$

dentro dessa fina camada.

Apesar da natureza qualitativa da discussão, a conclusão principal é que dentro da camada de largura ω_D a interação efetiva mediada por fônons é atrativa. Veremos mais adiante que esse caráter atrativo e localizado em energias da interação leva a uma instabilidade do estado fundamental do sistema eletrônico, que sofre um rearranjo dramático e entra num ESTADO SUPERCONDUTOR.

Os supercondutores convencionais, de baixa T_c ($T_c \lesssim 30 \text{ K}$) são supercondutores devido a esse mecanismo. Acredita-se que os SC's de alta T_c ($T_c \gtrsim 35 \text{ K}$) não sejam desse tipo (mediados por fônons) mas a natureza do estado supercondutor nesses compostos é ainda um problema aberto.

A função de Green do campo $\hat{\phi}(\vec{r})$ pode ser calculada:

$$iD^{(0)}(x, x_2) = \langle T [\hat{\phi}_H(\vec{r}_1, t_1) \hat{\phi}_H(\vec{r}_2, t_2)] \rangle$$

$$\hat{\phi}_H(\vec{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{2V}} \sum_{\vec{k}} \sqrt{ck} \left(b_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_k t} - b_{\vec{k}}^\dagger e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} \right)$$

$$iD^{(0)}(x, x_2) = \begin{cases} \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}} ck e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - \omega_k(t_1 - t_2)]} & t_1 > t_2 \\ \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}} ck e^{-i[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - \omega_k(t_1 - t_2)]} & t_1 < t_2 \end{cases}$$

$$iD^{(0)}(\vec{q}, \omega) = \int d^3(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) d(t_1 - t_2) iD^{(0)}(x_1, x_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} e^{i\omega(t_1 - t_2)}$$

$$= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}} ck \left[\underbrace{\int d^3n e^{i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{n}}}_{V \delta_{\vec{k}, \vec{q}}} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - ck)t} + \underbrace{\int d^3n e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{n}}}_{V \delta_{\vec{k}, -\vec{q}}} \int_{-\infty}^0 dt e^{i(\omega + ck)t} \right]$$

$$= \frac{cq}{2} \left[\frac{i}{\omega - ck + i\eta} - \frac{i}{\omega + ck - i\eta} \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{D^{(0)}(\vec{q}, \omega) = \frac{(cq)^2}{\omega^2 - c^2 \vec{q}^2}}$$