

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
Pró-Reitoria de Pesquisa
Programa de Pós-Graduação em Física

LEANDRO BIASE

ESTUDO DA CRITICALIDADE EM SUPERCONDUTORES SOB
AÇÃO DA INTERAÇÃO SPIN-FLIP

Orientador: Igor Tavares Padilha

Manaus - Am
2020



**Universidade Federal do Amazonas
Pró-Reitoria de Pesquisa
Programa de Pós-graduação em Física**

Leandro dos R. Biase Gomes

**ESTUDO DA CRITICALIDADE EM SUPERCONDUTORES SOB
AÇÃO DA INTERAÇÃO SPIN-FLIP**

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

Orientador: Prof. Dr. Igor Tavares Padilha

**Manaus-Am
27 de fevereiro de 2020**



Ficha Catalográfica

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

G633c Gomes, Leandro dos Reis Biase
Estudo da Criticalidade em Supercondutores sob Ação da
Interação Spin-flip / Leandro dos Reis Biase Gomes . 2020
78 f.: il.; 31 cm.

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

1. Criticalidade . 2. Supercondutividade . 3. Potencial Spin-flip. 4.
Impurezas magnéticas. I. Padilha, Igor Tavares. II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título



ATA DA 84ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

MESTRANDO: Leandro dos Reis Biase Gomes

DATA: 27/02/2020

HORÁRIO: 16:00h

LOCAL: Sala 03, Bloco de Estatística

TÍTULO: "Estudo da criticalidade em supercondutores sob ação de interação spin-flip"

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha

Presidente - UFAM

Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu

Membro - UFAM

Prof. Dr. Márcio Gomes da Silva

Membro - IFAM

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para o *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título "**Estudo da criticalidade em supercondutores sob ação de interação spin-flip**" do candidato **Leandro dos Reis Biase Gomes**. A sessão foi aberta pela Presidente da Banca Examinadora – **Prof. Dr. Igor Tavares Padilha**. Após a explanação da candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES (SESSÃO SUSPENSA) – as exigências que constam na folha de modificações devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 60 dias).

NÃO APROVADO

Encerrada a sessão, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **Igor Tavares Padilha**, lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 27 de fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha

Presidente

Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu

Membro

Prof. Dr. Márcio Gomes da Silva

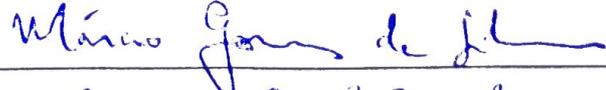
Membro

Profa. Dra. Angsula Ghosh

Coordenadora do PPG-FIS









Sumário

1	Introdução	6
1.1	A descoberta da Supercondutividade	6
1.2	A supercondutividade em ligas metálicas, compostos inorgânicos e impurezas magnéticas	8
1.3	Interação elétron-fônon (Formação do par de Cooper)	12
2	Transição de Fase Supercondutora	17
2.1	Potenciais termodinâmicos: A energia livre de um sistema	19
2.1.1	Equação de Clausius-Clapeyron	21
3	Hamiltoniano proposto	25
3.1	O Modelo	26
3.2	Potencial Spin-flip independente de \mathbf{k}	37
4	Resultados e discussões	42
4.1	Equação de gap e energia livre	42
4.2	A solução numérica da equação autoconsistente	46
4.3	Diagrama de fases	47
5	Conclusão e perspectiva	54
A	Método das Funções de Green	56
A.1	Funções de Green Retardada, Avançada e Causal	56
A.1.1	Funções de correlação temporal	58
A.1.2	Equações de Evolução para as funções de Green (Equações do Movimento de Heisenberg)	59
A.2	Representação Espectral	63
A.3	Representações espectrais para as Funções de Green Avançada e Retardada	65

Lista de Figuras

1.1	Linha do tempo das descobertas de supercondutores. À direita, podemos ver a temperatura do nitrogênio líquido, que de modo geral, divide os supercondutores de altas temperaturas dos supercondutores de baixa temperatura. Os cupatos são dispostos como losangos azuis, os supercondutores à base de ferro como quadrados amarelos, os óxidos de magnésio e supercondutores “originais”BCS (baixa temperatura) são representados como círculos verdes, os Férmions pesados por estrelas verdes, os alótropos de carbono por triângulos vermelhos e, por fim, os fulerenos por triângulos roxos. FONTE: P.J.Ray - CC BY-SA 4.0 . . .	7
1.2	Mercúrio no estado supercondutor (À esquerda). E à direita está H. K. Onnes, o descobridor da supercondutividade. Fonte: H. K. Onnes, Commun. Phys.Lab.12,120, (1911)	8
1.3	Dopagem do Germânio com íons de Gálio (azuis). Pulsos curtos de ondas eletromagnéticas recozem o material para reconstruir sua estrutura atômica, danificada pela dopagem com os íons. Fonte: Sander Münster, Kunstkosmos.	9
1.4	Pares de Cooper não-convencionais protegidos por bloqueio “spin-valley” em MoS2 (parte inferior). Os spins dos pares de Cooper são completamente bloqueados perpendicularmente ao plano por campos magnéticos internos de aproximadamente 200 Tesla, de modo que o estado supercondutor é preservado mesmo diante de campos magnéticos externos fortes ($\approx 50T$). (Parte superior) Arranjo dos pares de Cooper - A simetria da estrutura cristalina dá origem a um arranjo hexagonal dos pares. Fonte: © 2015 Yu Saito.	10

1.5	Choi et al., modificou a ordem magnética no supercondutor à base de ferro Sr_2VO_3FeAs usando uma corrente de spin, que eles produziram através da ponta magnética de um STM (triângulo cinza). Antes de aplicar a corrente, os giros dos átomos de ferro (esferas azuis) se alinham em um padrão que possui dupla simetria rotacional (esquerda); para maior clareza, o padrão de rotação é mostrado de cima. Depois que a corrente é aplicada, a ordem magnética muda para um padrão com simetria rotacional quádrupla (direita)	11
1.6	Diagrama emparelhamento de férmions na transição BEC-BCS. As duas cores representam férmions em estados e spins diferentes. A interação é do tipo onda-s. [21]	13
1.7	(Esquerda) Atração elétron-elétron mediada por fônon. Quando um elétron (círculos vermelhos) colide com a rede atômica (círculos verdes), ele cria uma vibração. O segundo elétron é afetado pela vibração e, portanto, “sente” a presença do outro elétron e é atraído por ele. (Direita) Dois pares de elétrons interagentes na superfície de Fermi (círculo) no espaço dos momentos. Os elétrons dos pares de Cooper têm spins e momentos opostos. [23,24]	14
1.8	Diagrama de Feynman da interação mediada por fônon entre elétrons. Linhas sólidas com setas representam o propagador de elétrons; linha ondulada, o propagador de fônons; e círculos cheios, o acoplamento elétron-fônon [25].	15
1.9	Os pares de elétrons estão acoplados ao longo de centenas de nanômetros [26].	15
2.1	Diagrama de fase. A linha verde pontilhada fornece o comportamento anômalo da água . A relação de Clausius-Clapeyron pode ser usada para encontrar a relação entre pressão e temperatura ao longo dos limites das fases. Fonte: Commons.	18
2.2	Entropia vs Energia do sistema, apresentando duas regiões de estabilidade e uma de instabilidade [29].	20
2.3	Curva da Energia livre de Gibbs vs Volume apresentando os máximos e mínimos (Global e local). Fonte: http://www.eoht.info/page/Inequality	21
2.4	Diagrama de fases com duas fases distintas (1 e 2) em equilíbrio na curva de coexistência [32].	21

- 4.1 Gráfico gap vs T normalizados, para quatro valores diferentes do potencial normalizado V . Pode-se observar que a curva sofre uma descontinuidade em $t \simeq 0.45$ e $v = 0.640$. Portanto, deve haver um valor crítico de v para $0.589 < v < 0.640$, para o qual podemos localizar o ponto tri-crítico que divide a fronteira de segunda e primeira ordem do diagrama de fases no plano $v - t$ 48
- 4.2 curva da energia livre versus novos valores de gap $f_{sc} - f_n$ vs δ' para $v = 1.1$ mostrando que a curva delimitada apresenta o estado normal do sistema. 49
- 4.3 curva $f_{sc} - f_n$ vs δ' para potencial spin-flip $v = 0.0$, mostrando valores negativos que representam a minimização do sistema, onde, este começa a apresentar o estado supercondutor. 50
- 4.4 curva $f_{sc} - f_n$ vs δ' para potencial spin-flip $v = 0.612$, mostrando os dois mínimos de energia um local (esq.) e o outro global. 51
- 4.5 A diferença de energia livre do estado supercondutor e o estado normal $f_{sc} - f_n$ vs δ' para $v = 0.640$ e $t = 0.45$ (observe o ponto de descontinuidade do correspondente intervalo através da curva 4.2). Existem dois mínimos no mesmo nível, para $\delta' = 0$ e $\delta' = 0,76$. Isso significa que o ponto $(v^*, t^*) \simeq (0.64, 0.45)$ é aproximadamente a fronteira de primeira ordem que divide o estado normal do BCS no diagrama de fases no plano $v - t$ 52
- 4.6 Diagrama de fases no plano $v - t$. A fronteira que divide o BCS e os fases normais tem duas seções. As seções de segunda e primeira ordem são representados pela linha contínua e pontilhada, respectivamente. O ponto tri-crítico é representado pelo círculo preto e está localizado em $(v^*, t^*) \simeq (0.64, 0.45)$ 53

Dedicatória

à minha família.

Em memória de José Wilson Matias Pinto.

Agradecimentos

Aos meus pais, Sebastião Biase e Ana Cristina, por me darem a vida, educação e por me apoiarem em tudo. Amo vocês!

À minha avó Nice Biase que é tudo em minha vida.

À minha esposa Nyara de Paiva e meu filho Antônio Sebastian, pelo amor, carinho, compreensão e apoio sem medidas dispensados a mim. Por todos os fins de semana que vocês me acompanharam para que esse projeto viesse a se tornar realidade.

Aos meus familiares por todo apoio, conversas, carinho, orações e amor dedicados à mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Igor Padilha, por depositar total confiança em minha pessoa durante todos esses anos que convivemos, pelas conversas e conselhos. Agradeço muito por suas contribuições em minha formação acadêmica e até mesmo pessoal.

Aos meus amigos e colegas do PPGFIS: Henrique, Paulo Roberto, Cássio, Salomão, Joziano, Nahuel, Ozéias, Thainnar, Yan, Raul, Noah, Cláudio, Douglas, Adriano Carolino e William. O Meu eterno agradecimento por todo apoio!

Em especial aos meus amigos: Cleverton e Luã pelo auxílio computacional para a obtenção dos dados. Meu muito obrigado!

Por fim, agradecer à Fapeam pelo suporte financeiro e à UFAM pela infraestrutura, nos dando aparato para execução e conclusão do trabalho.

Resumo

O fenômeno causado pela interação spin-flip V introduzido em um hamiltoniano supercondutor tipo BCS, tem por um dos objetivos estudar um possível efeito termodinâmico causado por adição de uma impureza magnética em um supercondutor. O potencial spin-flip também pode ser entendido como uma maneira simplificada em representar o efeito de impurezas em um supercondutor convencional. Observamos que a competição entre os elétrons emparelhados e o efeito spin-flip, gera uma transição de fase de primeira ordem para dados valores de V , ou seja, para potenciais críticos, antes que a fase supercondutora seja completamente destruída.

O diagrama de fases mostra um ponto tricrítico em uma linha de fronteira que concorda com resultados da hibridização em supercondutores onde a linha de transição de segunda ordem para a de primeira ordem ocorre quando a quebra de par decorre de flutuações térmicas. Para que pudéssemos obter os pontos de fronteira de primeira ordem, contamos com o auxílio de cálculos numéricos computacionais para a minimização de energia livre do sistema e verificamos até que ponto as impurezas magnéticas presentes influenciaram na temperatura crítica do supercondutor.

Palavras-chave: Supercondutividade, potencial Spin-flip, impurezas magnéticas.

Abstract

The phenomenon caused by the spin-flip V interaction introduced in a superconducting Hamiltonian type BCS, aims to study a possible thermodynamic effect caused by the addition of a magnetic impurity in a superconductor. The spin-flip potential can also be understood as a simplified way to represent the effect of impurities in a conventional superconductor. We found that the competition between the paired electrons and the spin-flip effect generates a first order phase transition for given values of V that is, for potential critics, before the superconducting phase is completely destroyed.

The phase diagram shows a trichritic point on a boundary line that agrees with hybridization results in superconductors where the second-order to first-order transition line occurs when the pair break is due to thermal fluctuations. In order to obtain the first order frontier points, we counted on the aid of computational numerical calculations to minimize the free energy of the system and verified the extent to which the magnetic impurities present influenced the critical temperature of the superconductor.

Keywords: Superconductivity, Spin-flip potential, magnetic impurities.

Introdução

1.1 A descoberta da Supercondutividade

Os experimentos realizados em férmions ultra-frios foram motivados pela possibilidade de se criar um condensado de Fermi ou equivalentemente a um líquido de Fermi superfluido [1,2]. Dá-se a esse fenômeno o nome de transição BCS-BEC. Isto requer que os átomos fermiônicos formem pares, como os pares de Cooper de elétrons em supercondutividade que serão explicados posteriormente [3]. Diante desse fato, a corrida para estudar um dos fenômenos que intrigaria a comunidade científica começou em 1911 na Universidade de Leiden (Holanda). Heike Karmelinh Onnes e sua equipe observaram em seu laboratório pela primeira vez esse fenômeno exótico e surpreendente que a natureza pode exibir: a supercondutividade [4]. Anos antes dessa fantástica descoberta (mais precisamente em 1908), Onnes liquefez o Hélio submetendo-o a sucessivos processos de resfriamento obtendo temperaturas inferiores a 4 K. A partir daí, ele investigou o comportamento da resistência elétrica para diversos metais, porém, estes apresentaram o que ele identificou como *resistência residual*, na presença de impurezas dos materiais em análise. Por fim, o material candidato para tal pesquisa foi o Mercúrio devido a facilidade em encontrar esse metal em elevado grau de pureza. Analisando o material, observou-se a queda abrupta da resistência do mercúrio, em torno de 4,2 K (figura 1.2), o que deixou Onnes intrigado. A essa temperatura foi dado o nome de *temperatura crítica* T_c que o levou ao descobrimento da Supercondutividade [5,6].

Desde então, o termo *supercondutor* é usado para especificar materiais que perdem resistência elétrica abaixo de uma temperatura crítica T_c .

No ano de 1933, Karl Walter Meissner e Robert Ochsenfeld [7] descobriram que os supercondutores são na verdade, diamagnetos quase perfeitos. Quando um material é submetido a um campo magnético, este penetra no mesmo, ainda que o valor do campo em seu interior, seja diferente do campo aplicado. O valor do campo magnético no interior de um material supercondutor é zero ($\mathbf{B} = 0$), isso significa, que supercondutores

expulsam o campo magnético. Portanto, a esse fenômeno foi dado o nome de **efeito Meissner-Ochsenfeld** [8].

Nos anos subsequentes a importância dos estudos sobre materiais supercondutores como metais e ligas metálicas ganhou maior interesse. Precisamente no ano de 1986, em um laboratório da IBM próximo de Zurique (Suíça), Bednorz e Müller buscavam a supercondutividade em uma nova classe de materiais cerâmicos: os Cupratos ou óxidos de cobre. Bednorz verificou que a resistência elétrica era nula nesse óxido de cobre em uma faixa de temperatura em torno de 53,1 K, onde seus resultados foram confirmados por diversos grupos experimentais, incluindo o Shoji Tanaka na Universidade de Tóquio [9]. Portanto, mediante à essas descobertas, a supercondutividade ganhou maior notoriedade e estudos em maior escala. A figura 1.1 mostra o gráfico contendo a temperatura crítica recorde de cada metal e ligas metálicas versus seus respectivos anos na qual esta foi obtida. Vejamos,

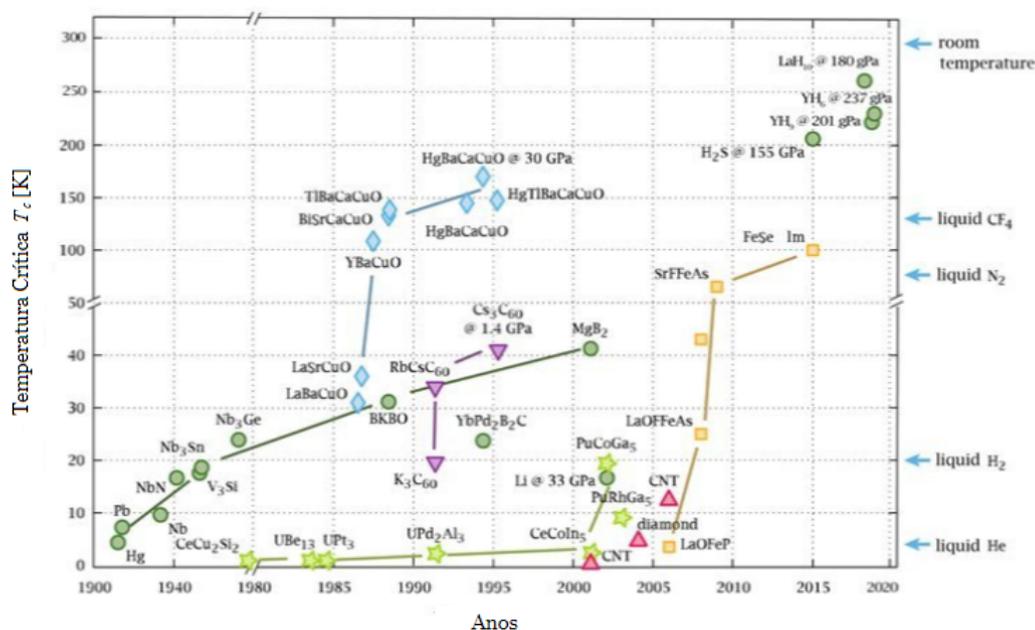


Figura 1.1: Linha do tempo das descobertas de supercondutores. À direita, podemos ver a temperatura do nitrogênio líquido, que de modo geral, divide os supercondutores de altas temperaturas dos supercondutores de baixa temperatura. Os cupratos são dispostos como losangos azuis, os supercondutores à base de ferro como quadrados amarelos, os óxidos de magnésio e supercondutores “originais”BCS (baixa temperatura) são representados como círculos verdes, os Férmions pesados por estrelas verdes, os alótropos de carbono por triângulos vermelhos e, por fim, os fulerenos por triângulos roxos. **FONTE:** P.J.Ray - CC BY-SA 4.0

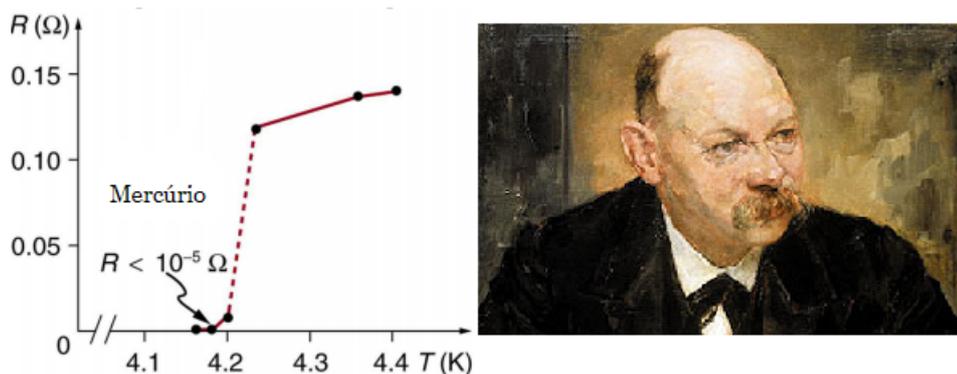


Figura 1.2: Mercúrio no estado supercondutor (À esquerda). E à direita está H. K. Onnes, o descobridor da supercondutividade. **Fonte:** H. K. Onnes, Commun. Phys.Lab.12,120, (1911)

É importante enfatizar também que, os supercondutores possuem duas classes distintas, ou melhor, são divididos em dois tipos, de acordo com suas propriedades específicas. Os supercondutores de tipo I são formados por metais e por algumas ligas e, geralmente, suas temperaturas críticas T_C são extremamente baixas, que, em conformidade com a teoria BCS, seria necessária para reduzir as vibrações dos átomos do cristal e permitir que o fluxo de elétrons pelo material ocorra sem dificuldades, produzindo assim a supercondutividade. Uma característica importante dos supercondutores tipo I é a queda abrupta de temperatura acompanhada do efeito Meissner. A figura 1.2 à esquerda nos mostra esse tipo de supercondutor. Agora, em se tratando dos supercondutores do tipo II eles são formados por ligas metálicas e outros compostos. Exceto os metais puros como: Nióbio, Vanádio e Tecnécio, pois de forma geral, as T_C associadas a eles são muito mais altas que as dos de tipo I, como é o caso dos Cupratos. O primeiro material descoberto no supercondutor tipo II foi uma liga de Chumbo e Bismuto fabricada em 1930. A transição para o estado supercondutor ocorre de forma gradual com a presença de um estado misto, onde os supercondutores tipo II apresentam regiões no estado normal cercadas por regiões supercondutoras que ocorrem nos vórtices de Abrikosov (vórtices em baixa temperatura).

1.2 A supercondutividade em ligas metálicas, compostos inorgânicos e impurezas magnéticas

Nessa seção, temos o interesse em demonstrar através de estudos e pesquisas, um dos muitos efeitos causados por impurezas magnéticas e processos de dopagem em materiais supercondutores. O cerne desse trabalho é justamente demonstrar como os elétrons localizados flipam (invertem seus spins) na presença de impurezas magnéticas, bem como, analisar através de processos termodinâmicos a criticalidade desse supercondu-

tor. Para uma compreensão mais concisa desse efeito, falaremos resumidamente sobre o efeito Kondo. Esse fenômeno decorre do aumento da resistividade elétrica devido a presença de impurezas magnéticas. A descoberta desse efeito ocorreu em 1964 pelo físico japonês Jun Kondo [9]. Esse fenômeno tornou-se um conceito referência em física de matéria condensada, para um melhor entendimento do comportamento de sistemas metálicos de elétrons que interagem fortemente.

Mediante o estudo realizado acerca de impurezas magnéticas realizado por Kondo, existem diversos trabalhos que nos motivaram a desenvolver o presente estudo em materiais que comportam esse tipo de fenômeno. Por exemplo, em 2009, cientistas alemães tornaram o semicondutor Germânio em supercondutor a pressão ambiente. No processo de construção desse semicondutor, os cientistas inseriram seis átomos de Gálio para cada cem átomos de Germânio (figura 1.3). O que esperava-se era que a Supercondutividade viesse a acontecer apenas nos aglomerados dos átomos da substância dopante, porém, o acontecido que surpreendeu o grupo de cientista foi que, uma camada de Germânio com uma espessura de 60 nm tornou-se inteiramente supercondutora. A inserção de tantos átomos pode danificar seriamente a estrutura do Germânio, porém, os pesquisadores utilizaram uma técnica chamada recozimento (*annealing*) para refazer a estrutura cristalina do Germânio [10].

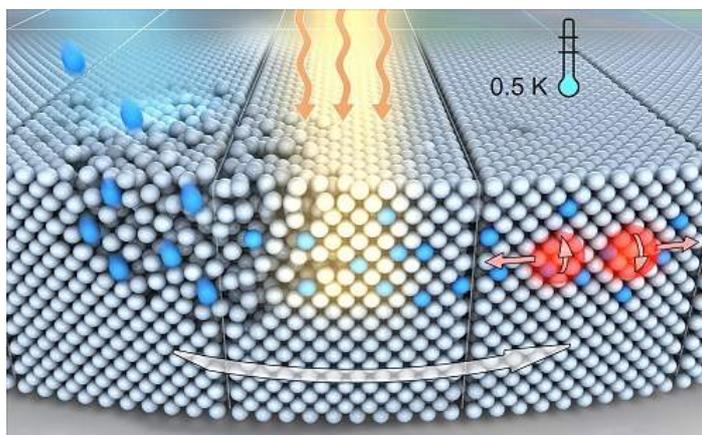


Figura 1.3: Dopagem do Germânio com íons de Gálio (azuis). Pulsos curtos de ondas eletromagnéticas recozem o material para reconstruir sua estrutura atômica, danificada pela dopagem com os íons. Fonte: Sander Münster, Kunstkosmos.

Pesquisadores da Universidade de Tóquio (2015) realizaram estudos em um supercondutor 2D na superfície de Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2), que mantém o estado supercondutor mesmo em campos magnéticos com magnitude de 50 Tesla (com uma potência 100 vezes maior que os ímãs de Neodímio disponíveis comercialmente). Este resultado fornece importantes informações sobre o desenvolvimento de supercondutores estáveis em campos magnéticos fortes. Os supercondutores apresentam resistência nula e, portanto, podem permitir o fluxo de corrente sem consumo excessivo de energia.

Além do mais, os fenômenos da supercondutividade são objetos de intensa pesquisa global para descobrir suas propriedades básicas e suas potenciais aplicações, particularmente para tecnologias futuras de baixo consumo de energia. Em muitos supercondutores descritos até hoje, dois elétrons com spins opostos formam o par de Cooper, e são esses pares de elétrons especiais que formam o estado supercondutor [11].

O campo magnético tende a alinhar os spins dos elétrons na mesma direção, de modo que um campo magnético forte o suficiente para alinhar os spins dos pares de Cooper em um supercondutor podem tornar esse estado instável e fazê-lo colapsar. Para corrigir tal problema, pesquisadores do mundo inteiro tentaram projetar supercondutores estáveis na presença de campos magnéticos fortes. De forma mais clara, os supercondutores bidimensionais são os fortes candidatos, pois, são criados em diversas formas a partir de materiais atômicos espessos (figura 1.4).

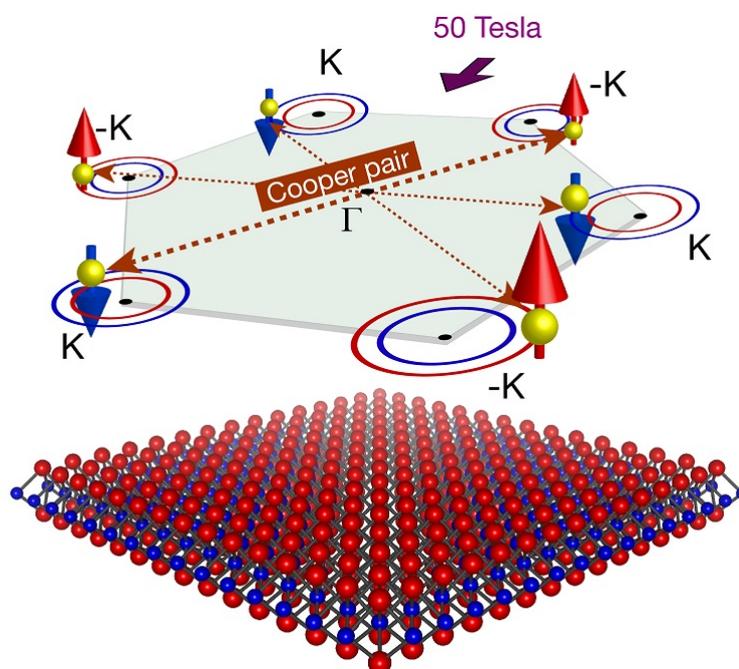


Figura 1.4: Pares de Cooper não-convencionais protegidos por bloqueio “spin-valley” em MoS2 (parte inferior). Os spins dos pares de Cooper são completamente bloqueados perpendicularmente ao plano por campos magnéticos internos de aproximadamente 200 Tesla, de modo que o estado supercondutor é preservado mesmo diante de campos magnéticos externos fortes ($\approx 50T$). (Parte superior) Arranjo dos pares de Cooper - A simetria da estrutura cristalina dá origem a um arranjo hexagonal dos pares. **Fonte:** © 2015 Yu Saito.

Como citado acima, o grupo liderado pelo professor Yoshihiro Iwasa (líder do grupo de pesquisa RIKEN) e o doutorando Yu Saito do Departamento de Física Aplicada e Centro de Eletrônica de Fase Quântica da Universidade de Tóquio, prepararam um supercondutor bidimensional (atômica e finamente) com apenas uma camada atômica

de MoS2. Eles utilizaram um sistema de ímã pulsado de 55 Tesla no Laboratório Internacional de Ciência MegaGauss do Instituto de Física do Estado Sólido; o grupo descobriu que o estado superconductor em MoS2 pode permanecer estável mesmo sob campos magnéticos com intensidade de 52 Tesla a 1,5 K [11].

Em 2017, um estudo realizado por Seokhwan Choi, do Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia, *et al.* descobriu um novo tipo de efeito chamado de **comutação de correntes de spin** ou simplesmente corrente de rotação em um superconductor de Ferro [12]. O que ele fez foi, modificar a ordem magnética no superconductor à base de Ferro Sr_2VO_3FeAs utilizando a corrente de spin, que eles produziram através da ponta magnética de um SMT. Os pesquisadores mostraram que a corrente pode ser usada para modificar dois fenômenos: o magnetismo e a supercondutividade coexistentes no material. Magnetismo e Supercondutividade sempre foram tidos como antagônicos em relação ao outro. A visão em torno disso é que, o magnetismo geralmente implica momentos magnéticos localizados, que podem separar os elétrons delicadamente emparelhados (par de Cooper) em um condensado superconductor [13]. Porém, ambos fenômenos (magnetismo e supercondutividade) não precisam estar em desacordo. Um exemplo disso é o chamado Superconductor “Reentrante”[14], onde um material magnético é transformado em superconductor na presença de um forte campo magnético [15]. Nos superconductores à base de ferro, também conhecido como pnictídeos de ferro, podem coexistir magnetismo e supercondutividade.

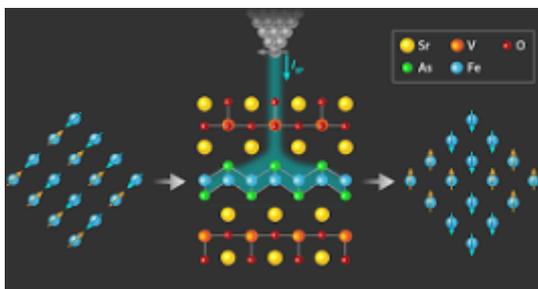


Figura 1.5: Choi et al., modificou a ordem magnética no superconductor à base de ferro Sr_2VO_3FeAs usando uma corrente de spin, que eles produziram através da ponta magnética de um STM (triângulo cinza). Antes de aplicar a corrente, os giros dos átomos de ferro (esferas azuis) se alinham em um padrão que possui dupla simetria rotacional (esquerda); para maior clareza, o padrão de rotação é mostrado de cima. Depois que a corrente é aplicada, a ordem magnética muda para um padrão com simetria rotacional quádrupla (direita)

O trabalho de Choi et al., é um passo em direção à exploração conjunta das propriedades do magnetismo e da supercondutividade. Como muitos outros pnictídeos, os átomos de ferro(Fe) deste composto, que são magnéticos ficam em camadas atômicas distintas, como está disposto no centro da figura (1.5). Estudos anteriores mostraram que, a 5 K, a temperatura dos experimentos de Choi e colaboradores, os spins dos

átomos de ferro se alinham em um padrão conhecido como C_2 assim chamado por sua dupla simetria rotacional (esquerda da figura 1.5).

1.3 Interação elétron-fônon (Formação do par de Cooper)

Gases ultra-frios proporcionam novos conceitos para estudos em torno de sistemas quânticos interagentes. Ao longo de muitos anos, gases quânticos bosônicos ou fermiônicos têm sido uma poderosa ferramenta quanto à investigação de muitos fenômenos físicos. Esses gases possuem uma gama extensa de características que facilitam esses estudos, como já foi (e ainda é), de forma ampla, demonstrado em pesquisas em condensados de Bose-Einstein (BEC). Em 1995 quando átomos alcalinos de (^{87}Rb) foram resfriados à temperaturas de nanoKelvin através de técnicas de resfriamento por laser e resfriamento evaporativo ocorreu o surgimento dessa fase super-fluida [16,17]. Até então, o condensado (Bose-Einstein) alcalino criado, era fracamente interagente e a condensação era facilmente observada. Essas mesmas técnicas foram aplicadas à outra classe de partículas, os férmions. O que motivou os experimentos em férmions ultra-frios foi a possibilidade na criação de um condensado de Fermi ou, equivalente, um líquido de Fermi superfluido [18,19]. Isso requer que os elétrons formem pares, como os *pares de Cooper* de elétrons em supercondutividade [20]. Em supercondutores convencionais, o emparelhamento tipo *onda-s* ocorre entre elétrons de *spin-up* e outro de *spin-down*. Em gases ultrafrios esse emparelhamento ocorre de forma similar com a mesma energia de Fermi. Assim, o par de Cooper é formado em baixas temperaturas e, impreterivelmente quando a interação entre os elétrons forem atrativas e fortes. Isso explica o fato de que, em sistemas fermiônicos formarem uma energia de excitação mínima (abaixo de uma certa temperatura) que é conhecida por *gap* no condutor. A partir dessa teoria, muitas propriedades de superfluidos e supercondutores puderam ser explicadas com mais clareza.

Na maioria dos experimentos que estudam a transição BEC-BCS, as partículas fermiônicas são átomos que são forçados a formar uma molécula diatômica (que em baixas temperaturas formam o BEC). A figura 1.6 (a) mostra um superfluido contendo esse tipo de par. Quanto a fase BCS, o emparelhamento de Cooper (Par de Cooper), se dá por par de elétrons ligados a baixas temperaturas. A razão para esse emparelhamento será explicada mais adiante.

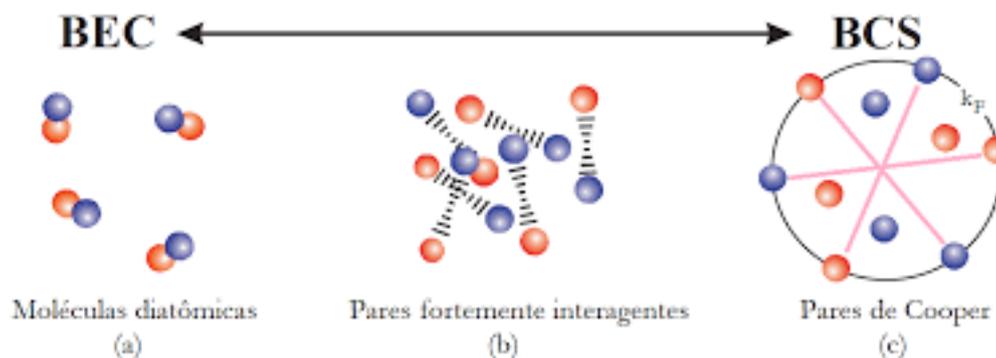


Figura 1.6: Diagrama emparelhamento de férmions na transição BEC-BCS. As duas cores representam férmions em estados e spins diferentes. A interação é do tipo onda-s. [21]

Na década de 50 (1957), a teoria BCS que descreve microscopicamente a supercondutividade foi proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer [22]. Porém, antes desse grande feito, em um artigo publicado em 1956 por Cooper, este considerou o problema de dois férmions com momentos iguais e opostos, na parte externa de um mar de Fermi perfeito [3]. Leon Cooper notou que devido ao princípio da exclusão de Pauli, dois férmions não poderiam ocupar o estado de momento $k < k_F$, ou seja, são proibidos de penetrarem o interior do mar de Fermi. Dessa forma, ele criou uma função de onda para esse único par de elétrons excitados acima da superfície de Fermi, onde encontrou um estado ligado (interação atrativa) formado, não importando a natureza da força dessa interação. A esse estado com um par de elétrons ligados foram batizados como: "par de Cooper".

Na realidade Bardeen, Schrieffer e Cooper unificaram a teoria de muitos corpos ao problema do emparelhamento desses pares, descrevendo com sucesso o fenômeno da Supercondutividade. De forma mais clara, o estado BCS consiste na perda de correlações entre férmions sobre a superfície de Fermi no espaço dos momentos (figura 1.6 (c)). Sistemas correlacionados envolvem fenômenos coletivos, ou seja, que não são facilmente explicados por comportamento individual das partículas que constituem o sistema, mas pela descrição do comportamento de um grupo de partículas. A forte correlação entre os elétrons dificulta o seu movimento. Em alguns materiais, os elétrons comportam-se como se tivessem massa bem maior que a de um elétron sozinho, onde a razão comportamental coletiva dos elétrons é observada em diversas substâncias, materiais etc.

Por fim, de acordo com a teoria BCS, os elétrons de um supercondutor formam pares em baixas temperaturas permitindo a interação dos elétrons e íons positivos da rede cristalina. Os elétrons de condução atraem esses íons concentrando um maior número de cargas positivas em certas regiões do espaço (figura 1.8).

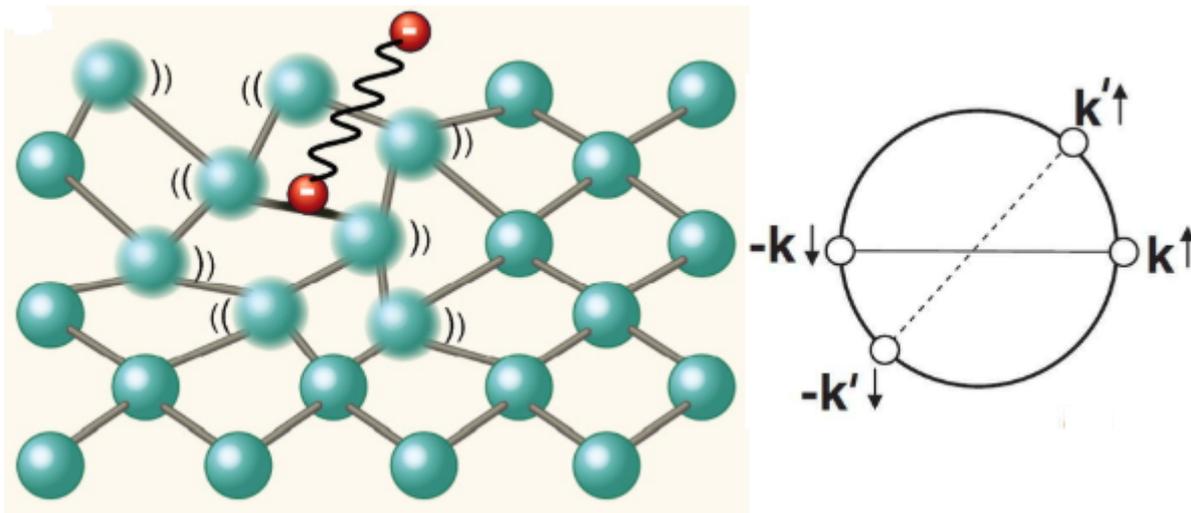


Figura 1.7: (Esquerda) Atração elétron-elétron mediada por fônon. Quando um elétron (círculos vermelhos) colide com a rede atômica (círculos verdes), ele cria uma vibração. O segundo elétron é afetado pela vibração e, portanto, “sente” a presença do outro elétron e é atraído por ele. (Direita) Dois pares de elétrons interagentes na superfície de Fermi (círculo) no espaço dos momentos. Os elétrons dos pares de Cooper têm spins e momentos opostos. [23,24]

Forças elásticas mantêm os íons presos à rede cristalina, gerando uma região com alta densidade de carga que se “desloca” pelo material, exatamente como um fônon. A interação gerada é mediada por elétron-fônon, e, como o momento desse fônon é fornecido pelo elétron, diz-se que esse fônon foi emitido por essa partícula fermiônica. O fônon é o intermediador por dois elétrons interagirem na rede, na realidade, ele cria uma espécie de estado ligado entre os dois elétrons. Esta partícula composta por dois elétrons e um fônon é o que chamamos de *par de Cooper*, cuja ligação ocorre na ordem de mili-elétron-volts (meV).

Devido ao fato da velocidade do elétron ser muito maior do que a do fônon, ocorrerá um “retardamento” na propagação da deformação em relação ao elétron. Isso resulta na permanência da correlação do par de Cooper por longas distâncias. A dimensão do par pode ser estimada multiplicando-se a velocidade de Fermi, que é aproximadamente $v_F \approx 10^8 cm/s$ ou $\approx 10^6 m/s$ pela frequência de Debye ($\omega_D \approx 10^{13} s^{-1}$), onde:

$$v_F \cdot \omega_D^{-1} \approx 100 \text{ nm}.$$

Esta dimensão é muito maior que o alcance de interação repulsiva coulombiana blindada, que tem pouco efeito sobre a formação do par ligado. De acordo com a teoria BCS a formação desses pares ocorre com maior probabilidade entre elétrons em estados com vetores de onda e spin opostos. Representamos um dado estado do par por:

$$(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow).$$

Assim, podemos escrever a função de onda do par de Cooper na forma geral:

$$\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]}, \quad (1.1)$$

sendo $|g(\mathbf{k})|^2$ a probabilidade do par ser encontrado no estado $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$.

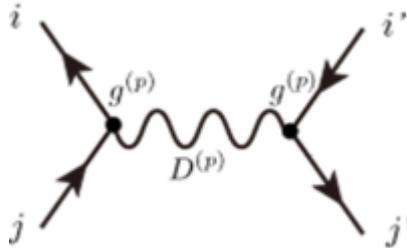


Figura 1.8: Diagrama de Feynman da interação mediada por fônon entre elétrons. Linhas sólidas com setas representam o propagador de elétrons; linha ondulada, o propagador de fônons; e círculos cheios, o acoplamento elétron-fônon [25].

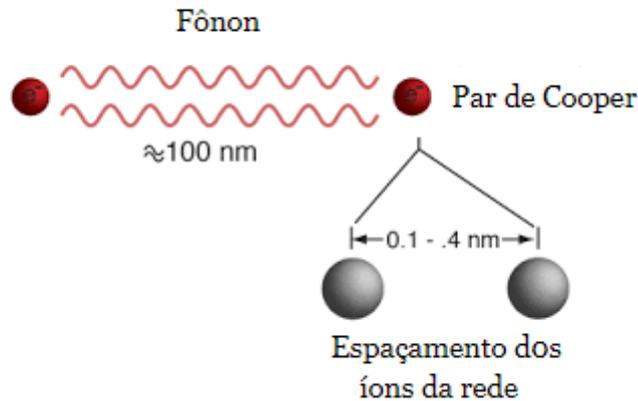


Figura 1.9: Os pares de elétrons estão acoplados ao longo de centenas de nanômetros [26].

O contexto histórico sobre a descoberta da supercondutividade, bem como as outras seções da supercondutividade em ligas metálicas etc., interação elétron-fônon nos serviram como escopo para a idealização do desenvolvimento desse trabalho, que está dividido na seguinte forma.

No capítulo 2, fizemos uma breve abordagem sobre transições de fase que nos serve como parâmetro para descrever os fenômenos decorrentes de transições de primeira e

segunda ordem no sistema e ainda, demonstrar a teoria acerca dos fenômenos críticos e a teoria cujo formalismo descreve a energia livre para transições de fase de primeira e segunda ordem, e, por fim, apresentamos a relação de Clausius-Clapeyron que nos dará informações sobre a entropia e densidade por par de Cooper.

No capítulo 3, consideramos um modelo de hamiltoniano onde o sistema possui simetria tipo onda-s, no qual utilizamos as funções de Green de Zubarev para obtenção de soluções para as correlações do sistema apresentando suas propriedades e particularidades.

No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos, discussões, conclusões e perspectiva do trabalho.

No apêndice A, procuramos apresentar de forma clara, objetiva e detalhada as funções de Green com a qual trabalhamos.

Transição de Fase Supercondutora

No ano de 1950, os físicos Russos Lev Davidovich Landau e Vitaly Lazarevich elaboraram a teoria microscópica fenomenológica para a supercondutividade [30]. No entanto, em 1959 L.P. Gor'kov [31] desconstruiu a ideia de Ginzburg e Landau, na qual, ele mostrou que esta teoria poderia ter origem na teoria BCS deixando assim, de ser uma formulação empírica. A teoria GL trata de transições de fase de segunda ordem, porém, por se tratar de uma teoria fenomenológica ela possui algumas restrições que explicaremos mais adiante. Contudo, em nosso trabalho o conceito de transição de fase será um tema abordado constantemente. Para denotarmos e abordarmos um pouco sobre essa temática, explicaremos de forma breve esse conceito. Pois bem, uma transição de fase consiste numa alteração de simetria entre os estados, ou seja, ela pode ser vista a priori como uma mudança em sistemas macroscópicos (por exemplo, um líquido que torna-se um gás) que decorre de algum parâmetro de controle relevante ao sistema.

Durante uma transição de fase de um dado meio, algumas propriedades deste mudam e muitas vezes de forma descontínua, o que pode resultar de uma condição externa como: Temperatura, pressão, volume etc. Dessa forma, Ginzburg e Landau basearam-se na ideia da alteração de simetria entre esses estados para explicar a transição entre ambos, ou seja, da transição do estado normal para o estado supercondutor, tendo em pauta princípios termodinâmicos e encarando-os como fases distintas. Agora, na transição de fase do estado normal para o estado supercondutor, será utilizado um parâmetro como Campo magnético externo que, em nosso estudo representa o potencial Spin-flip V .

Evidentemente que, as transições de fase são mudanças na fase de um sistema termodinâmico que, ocorrem devido a variação de parâmetros - como os mencionados anteriormente: Temperatura, pressão e volume - que descrevem o dado sistema. Entender esses tipos de transições é algo de suma importância para descrever fenômenos físicos e é uma das tarefas mais importantes para os físicos que trabalham com a Física da Matéria condensada [49]. Um diagrama de fases é o representante ideal para melhor

mostrar as fases que envolvem um sistema, dados alguns parâmetros externos como o representado na figura 2.1.

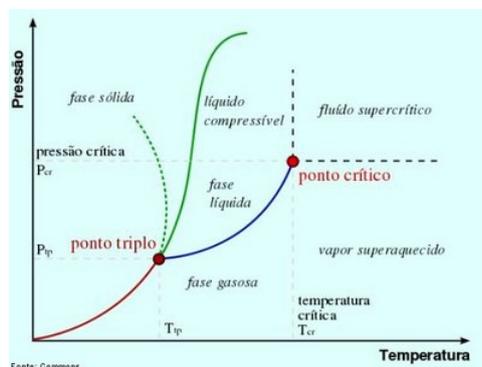


Figura 2.1: Diagrama de fase. A linha verde pontilhada fornece o comportamento anômalo da água. A relação de Clausius-Clapeyron pode ser usada para encontrar a relação entre pressão e temperatura ao longo dos limites das fases. **Fonte:** Commons.

Na figura 2.1 existem regiões que são divididas por curvas de coexistência. É importante deixar claro que, a intenção em mostrarmos tal diagrama é para simplificar o entendimento da importância do diagrama de fases. As curvas que separam as fases são chamadas de "Curvas de coexistência". Portanto, quando o sistema encontra-se em uma dessas curvas, podemos observar duas fases coexistentes. Por exemplo, na curva azul da figura 2.1 as fases líquida e gasosa coexistem. Porém, nesse ponto a diferença entre as densidades do líquido e do gás é diferente de zero. À medida que é fornecido calor ao sistema, a temperatura não é alterada (até que o sistema esteja em apenas uma das fases). O calor cedido ao sistema nessa linha (azul) de coexistência é chamado de "calor latente". Passar adiante dessa curva significa mudança de fase. Vale ressaltar que o diagrama de fases apresenta dois pontos distintos: 1) O ponto tríplice, onde as três fases coexistem e 2) O ponto crítico, em que ocorre a transição de fase contínua. A região próxima ao ponto crítico não é simples em analisar, contudo, temos a possibilidade em estudá-la, investigando como alguns parâmetros físicos se comportam quando os variamos, como por exemplo, a temperatura, volume, pressão, campo magnético etc.

Há essencialmente dois tipos de transições de fase: as contínuas e as descontínuas. Verificando a figura 2.1 percebe-se que a transição entre o sólido e o gás ocorre de forma descontínua (transição de primeira ordem), pois envolve calor latente. Por exemplo, quando uma substância passa da fase desordenada (gás) para a ordenada (sólido), uma quantidade de calor é liberada durante esse processo. Esta liberação de calor torna notória a mudança estrutural do material. Particularmente, isso acontece ao longo das linhas de fusão, ebulição e sublimação da maior parte das substâncias ou materiais conhecidos. Já as transições de fase de segunda ordem são transições de fase contínuas, como por exemplo a transição de fase supercondutora, por exemplo, esse tipo de transição ocorre em supercondutores tipo I.

Tendo elucidado a teoria envolta à transição de fase de um sistema mecânico, descrevemos esse sistema mais geral para realizarmos uma linha de raciocínio que será construída e estruturada em relação às transições de fase de forma mais palpável - que é mais comum e do conhecimento de todos - para que a ideia em torno deste trabalho seja melhor esclarecida. Em nosso caso, os resultados apresentados são parecidos com os processos ocorridos neste sistema, porém, não são iguais. Sendo dessa forma, a Termodinâmica dessa problemática será tratada da mesma forma que a teoria apresenta, cujos parâmetros termodinâmicos diferentes dos parâmetros apresentados pela figura 2.1. Portanto, nosso sistema pode não apresentar a pressão, mas terá presença de Campo Magnético, bem como, não possuirá volume mas terá magnetização etc. Na seção a seguir apresentaremos a energia livre de um sistema mecânico, onde requeremos um estado de equilíbrio, onde iremos intuir a relação da equação de Clausius-Clapeyron que é uma equação cuja utilidade esclarece a relação entre a temperatura e a pressão de transição de equilíbrio durante a transição de fase de qualquer substância. Porém, neste trabalho a equação de Clausius-Clapeyron foi ajustada para que o potencial spin-flip V desempenhasse o papel da pressão que é típica em um sistema geral mecânico, e também, demonstrando a diferença de entropia do estado supercondutor (s_{sc}) e estado normal (s_n) dada por par de Cooper, bem como, as respectivas densidades desse par. Tudo isso será demonstrado na seção 4.3 em nossos resultados.

2.1 Potenciais termodinâmicos: A energia livre de um sistema

Para estudarmos o estado de equilíbrio em um sistema físico recorreremos a conceitos termodinâmicos muito bem definidos, sendo esses estudos realizados através de funções entrópicas que são dadas por Potenciais termodinâmicos (nos quais a energia livre de Gibbs ou Helmholtz estão inseridas). No início do capítulo falamos das curvas de coexistência que separam as fases de um dado sistema. Porém, o que não especificamos foi que, o sistema só terá estabilidade em algum ponto do diagrama de fases se a energia livre for mínima ou minimizada [26] de acordo com a figura 2.2. Entretanto, fica evidente que a verificação se uma dada transformação no sistema o processo é irreversível ou reversível (equilíbrio), pode ser determinado pelo potencial termodinâmico. O critério para o equilíbrio do sistema é dado pelo cálculo desse potencial.

Conforme a Segunda Lei da Termodinâmica, além da Entropia (S) podemos demonstrar outras funções termodinâmicas, são elas: Entalpia (H), Energia livre de Gibbs (G), Energia livre de Helmholtz (A) e energia interna (U). Cada uma dessas grandezas representam um potencial termodinâmico, onde cada uma representa o critério de equilíbrio do sistema em determinadas condições; condições estas que, são diferentes

para cada função.

Particularmente, o potencial termodinâmico de nosso interesse é a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) que é utilizado em processos decorrentes à pressão (P) e temperatura (T) constantes [27,28].

No início deste capítulo, fizemos uma breve explanação sobre transições de fase contínua (segunda ordem) e descontínua (primeira ordem). Como temos interesse em investigar a transição de fase descontínua, realizaremos a análise através do potencial de Gibbs do sistema. De acordo com a figura 2.2, temos duas regiões: estável e instável. Na região instável, qualquer perturbação faz o sistema seguir para a região estável; onde as duas regiões de estabilidade representam duas fases distintas, cuja passagem é chamada de mudança de fase. É importante salientar que as instabilidades apresentadas no sistema estão relacionadas às flutuações das variáveis termodinâmicas, isso torna evidente que a transição de fases está atrelada à essas flutuações. Saindo da região de equilíbrio, as flutuações tendem a aumentar muito na região de instabilidade, onde posteriormente o sistema tende a migrar para outra região de estabilidade com flutuações mínimas.

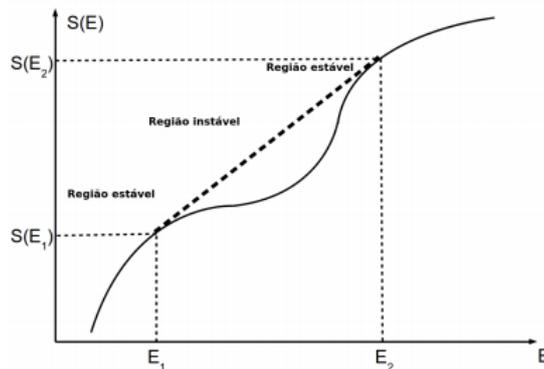


Figura 2.2: Entropia vs Energia do sistema, apresentando duas regiões de estabilidade e uma de instabilidade [29].

Como dito anteriormente, a condição para que o equilíbrio do sistema encontre-se estável, ele deve ter valor mínimo da energia livre de Gibbs [30], logo, a primeira derivada da energia em função do volume (V) é nula, e a derivada segunda seja nula ou positiva, ou seja,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = 0,$$

e,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_T \geq 0.$$

A figura 2.3 apresenta a energia livre de Gibbs em função do volume V a uma temperatura constante T . O ponto de mínimo Global (figura 2.3) apresenta a fase com maior estabilidade, ou seja, é exatamente nessa fase que a o sistema encontra-se para a dada temperatura. Posteriormente, esse resultado nos será de muita utilidade, pois será através dele que iremos minimizar a energia de nosso sistema encontrando assim, os mínimos global e local da energia livre em função do gap do sistema e assim encontrar as transições de primeira ordem entre o estado normal e estado superconductor.

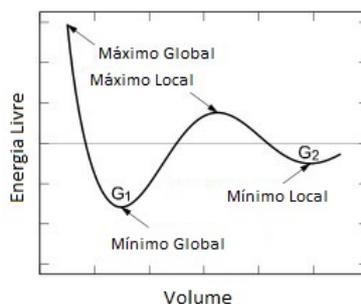


Figura 2.3: Curva da Energia livre de Gibbs vs Volume apresentando os máximos e mínimos (Global e local). **Fonte:**<http://www.eoht.info/page/Inequality>.

2.1.1 Equação de Clausius-Clapeyron

A relação ou equação de Clausius-Clapeyron é uma equação cuja utilidade é explicar a relação entre a temperatura e a pressão de transição de equilíbrio durante a transição de fase de qualquer substância. Ela também é uma maneira de caracterizar uma transição de fase descontínua entre duas fases da matéria em um único sistema [31].

O diagrama da figura 2.4 apresenta uma linha que separa duas fases e é conhecida como "**curva de coexistência**".

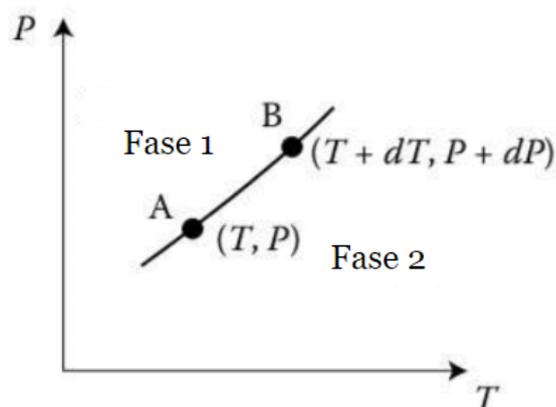


Figura 2.4: Diagrama de fases com duas fases distintas (1 e 2) em equilíbrio na curva de coexistência [32].

Havendo a coexistência de fases, as duas energias livres de Gibbs são iguais [33]. Portanto,

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (2.1)$$

Para que se mantenha o equilíbrio de fases, quando o sistema é sujeito a uma pequena variação de T e P , o estado B do sistema deve apresentar a seguinte configuração, para que este se mantenha sobre a mesma curva da transição de fase, ou seja, para o estado B:

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP) \quad (2.2)$$

E, lembrando que, a energia de Gibbs é o critério de equilíbrio num sistema isotérmico e isobárico, as relações termodinâmicas que definem esse parâmetro são dadas pela entropia específica e pelo volume específico, ou melhor,

$$s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad v = - \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$$

Da definição da energia livre de Gibbs,

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

onde H é a entalpia e S a entropia. Para seguirmos adiante, necessitaremos recordar algumas relações como a energia interna, portanto, para um sistema fechado simples:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.4)$$

e o trabalho é dado por:

$$\delta W = PdV \quad (2.5)$$

Substituindo (2.5) em (2.4), temos:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2.6)$$

Para um processo reversível,

$$\delta Q = TdS \quad (2.7)$$

Onde, finalmente em termos da energia interna a equação (2.6), torna-se:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.8)$$

Como trata-se de um sistema isotérmico e isobárico, $dT = 0$ e $dP = 0$. Agora, em

se tratando da entalpia, teremos a seguinte relação:

$$H = U + PV \quad (2.9)$$

Através da equação (2.3), definimos um Potencial Termodinâmico denominado *Energia Livre de Gibbs*,

$$G = H - TS$$

cuja derivada, nos dá:

$$dG = d(H - TdS) = d(U + PV) - TdS - SdT = dU + VdP + PdV - TdS - SdT$$

$$dG = dU + VdP + PdV - TdS - SdT \quad (2.10)$$

Substituindo $dU = TdS - PdV$ na expressão (2.10),

$$dG = TdS - PdV + VdP + PdV - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.11)$$

A equação (2.11) representa a energia livre de Gibbs para cada fase, portanto, derivando a energia livre de Gibbs molar (2.1) resulta em,

$$dg_1(T, P) = dg_2(T, P)$$

$$v_1dP - s_1dT = v_2dP - s_2dT$$

Rearranjando os termos,

$$s_2dT - s_1dT = v_2dP - v_1dP$$

isolando as derivadas,

$$(s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dP$$

Finalmente, temos a relação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (2.12)$$

Nos processos isotérmicos e isobáricos $dg_{T,P} = 0$, isso significa que a energia de

Gibbs é mínima no equilíbrio. Essa relação nos será muito útil, tendo em vista, que trataremos com um sistema onde as transições de fase serão de primeira e segunda ordem. Vale ressaltar que a relação de Clausius-Clapeyron nos possibilita a determinação de cada ponto da curva de primeira ordem que corresponde a transição de fase descontínua entre as fases coexistentes (estado normal e estado BCS), onde ela (relação) fornece a forma completa dessa curva de fronteira. Lembrando a condição para que as duas fases venham a manter-se em equilíbrio é que, as energias livres do estado normal e estado supercondutor sejam iguais. É importante salientar que em nosso estudo, essa relação é de relevante importância por nos fornecer valores das entropias e densidades das partículas por par de Cooper, onde mostraremos com mais detalhes na seção 4.3.

Hamiltoniano proposto

Neste trabalho iremos explorar o fenômeno causado pela interação de ação spin-flip V introduzido em um hamiltoniano BCS, tendo por um dos objetivos estudar um possível efeito termodinâmico causado por adição de uma impureza magnética, que pode até mesmo representar um possível campo magnético externo aplicado em um superconductor. O spin-flip está associado à inversão de spins dos elétrons emparelhados, ou melhor, essa interação decorre de uma transição do momento \mathbf{k} para \mathbf{k}' e $-\mathbf{k}$ para $-\mathbf{k}'$, spin que outrora era "up" torna-se "down" e vice-versa. Descobrimos que a competição entre o emparelhamento e o efeito spin-flip gera uma transição de fase de primeira ordem para dados valores de V , antes da destruição total do estado superconductor. O principal efeito das impurezas magnéticas nos supercondutores é a redução da temperatura crítica. Isso se dá devido ao acoplamento anti-ferromagnético entre o momento magnético na impureza com os elétrons de condução, afetando localmente a simetria de reversão temporal do emparelhamento coerente [34]. Como a interação de troca entre a impureza magnética e um elétron não é invariante no tempo, esse tipo de impureza se opõe à formação do par de Cooper que mantém a supercondutividade.

Em 1961, Abrikosov e Gor'kov [35] produziram um artigo no qual a teoria microscópica foi estendida para incluir ligas com impurezas magnéticas. Ambos, foram pioneiros na previsão teórica da diminuição da temperatura crítica se as impurezas fossem apenas magnéticas, embora isso não signifique que impurezas não magnéticas não possam destruir localmente a supercondutividade [36].

É válido informar que esse modelo nos viabilizou o estudo do diagrama de fase que descreve as transições de fase de primeira e segunda ordem, onde este, nos mostra uma ponto tricrítico em uma linha de fronteira que é topologicamente semelhante àquelas encontradas nos diagramas de fases de alguns modelos de Ising (Modelo de Blume-Capel). Com o auxílio de métodos numéricos a fronteira de primeira ordem pôde ser obtida através da minimização da energia livre.

3.1 O Modelo

O Hamiltoniano utilizado por Kondo, em seu cálculo perturbativo, assumiu que o spin da impureza localizada S é acoplado ao spin dos elétrons (itinerantes) de condução s por uma interação de troca da forma $J(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S})$, eles podem ser escritos em forma da aproximação de Born [37-39] como segue:

$$\mathcal{H}_{e-imp} = -\frac{J}{N} \sum_{n\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\cdot\mathbf{R}_n} \times \left\{ S_n^+ a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}',\uparrow} + S_n^- a_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}',\downarrow} + S_{nz} (a_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}',\uparrow} - a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}',\downarrow}) \right\} \quad (3.1)$$

onde \mathbf{R}_n denota o vetor de posição do átomo da n -ésima impureza, cujo operador de spin é denotado por \mathbf{S}_n . S^\pm é definido por $S_x \pm iS_y$ e N é o número total de átomos no cristal.

A expressão acima foi primeiramente proposta por Kasuya que levou em consideração a interação de troca direta entre elétrons localizados e elétrons de condução. O valor de J determina a intensidade dessa interação, podendo ser apenas positiva.

Da expressão (3.1) $a_{\mathbf{k},s}^\dagger$ e $a_{\mathbf{k},s}$ são operadores de criação e aniquilação de um elétron de condução com spin s na banda a com momento \mathbf{k} , obedecendo as relações de anti-comutação. Em nosso modelo, simplificamos essa interação, de tal forma que só queremos examinar o efeito de inversão do spin (conforme os dois primeiros termos da equação (3.1)). Além disso, por uma questão de simplicidade, consideramos apenas dispersões elásticas, ou seja, $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, assim, o hamiltoniano que descreve o processo de emparelhamento afetado pelo potencial spin-flip pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} \epsilon_k a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k},s} - U \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} + \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} V_k a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k},-s} \quad (3.2)$$

O primeiro termo do somatório da equação (3.2), está relacionado a energia dos elétrons livres, o segundo somatório é a energia atrativa U que gera os pares de Cooper com spins e momentos opostos, ou seja, a interação atrativa ocorre para o espalhamento dos elétrons de momento \mathbf{k}' e $-\mathbf{k}'$ para o momento \mathbf{k} e $-\mathbf{k}$. O operador $a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger$ cria um elétron de momento \mathbf{k}' e spin-up (\uparrow) e $a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger$ é responsável pela criação de um elétron com momento $-\mathbf{k}'$ e spin-down (\downarrow). Já o terceiro e último somatório, representa o mecanismo do potencial de espalhamento V_k que surge devido a interação entre elétrons itinerantes e o spin da impureza. Isso resulta no que chamamos de interação spin-flip.

O parâmetro de ordem adequado para medir o número de pares de elétrons é definido como:

$$\Delta = U \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle \quad (3.3)$$

Onde $\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle$ é chamada de correlação do sistema. Afim de estudarmos os efeitos do potencial spin-flip V_k em Δ , para solucionarmos a correlação descrita na equação (3.3), utilizaremos uma, dentre muitas técnicas que é conhecida como técnica da **Função de Green de Zubarev** [40]. O método das funções de Green provém da teoria de campos, onde essas funções são definidas como médias quânticas de operadores de campo. A utilização das funções de Green na Mecânica Estatística (ME) se dá, ao fato, delas representarem uma extensão do método para temperaturas finitas. Informando que, na Mecânica Estatística as médias não são efetuadas no estado fundamental do sistema. Isto permite sua utilização para cálculos das propriedades Termodinâmicas de sistemas em equilíbrio. Entretanto, sua utilização no presente trabalho é útil para o cálculo das funções de correlações. A solução dessa correlação pode ser obtida através da integral (que é obtida através do Teorema do Salto), onde esta nos permite verificar a intensidade espectral dessas funções. Portanto, as funções de Green são descritas no Apêndice A:

$$\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle = 2 \int d\omega \frac{\mathbf{Im}\tilde{G}(\omega)}{\exp(\beta\omega) + 1} = 2 \int d\omega f_{FD}(\omega) \mathbf{Im}\tilde{G}(\omega) \quad (3.4)$$

$f_{FD}(\omega) = \frac{1}{\exp(\beta\omega) + 1}$ é a distribuição de Fermi-Dirac e $\tilde{G}(\omega)$ é a transformada de Fourier no espaço ω , obtido através da função de Green retardada, ou seja,

$$G(t - t') = \langle \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t') \rangle \rangle = \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle \{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t') \} \rangle,$$

onde, $\theta(t - t')$ é a função degrau (Heaviside). Considerando $\hbar = 1$, a expressão acima se reduz a:

$$G(t - t') = \frac{1}{i} \theta(t - t') \langle \{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t') \} \rangle \quad (3.5)$$

que é a função de Green retardada a ser encontrada para a possível solução da média térmica da equação (3.4). O primeiro passo é encontrar a evolução de $G_r(t - t')$ cuja derivada,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G(t-t') &= \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{i} \theta(t-t') \langle \{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t') \} \rangle \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{i} \theta(t-t') \right) \langle \{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t') \} \rangle + \\ &+ \frac{1}{i} \theta(t-t') \left\langle \left\{ \frac{d}{dt} a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t') \right\} \right\rangle. \end{aligned}$$

Da função de Heaviside:

$$\frac{1}{i} \frac{d}{dt} \theta(t-t') = \frac{1}{i} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix(t-t')} dx = \frac{1}{i} \delta(t-t').$$

Dessa forma, a derivada da função de Green torna-se:

$$\frac{d}{dt}G(t-t') = \frac{1}{i}\delta(t-t')\langle\{a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t')\}\rangle + \frac{1}{i}\theta(t-t')\left\langle\left\{\frac{d}{dt}a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t')\right\}\right\rangle \quad (3.6)$$

O primeiro termo é zero devido a função delta e uma propriedade anticomutativa. A derivada do operador $a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t)$ no anticomutador $\{\dots\}$, faz com que obtenhamos a equação do movimento na representação de Heisenberg. Nessa representação, o valor esperado para o operador $a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t)$ para um autoestado arbitrário $|\psi(t)\rangle$ é dado por:

$$\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle_t = \langle \psi(t) | a_{-\mathbf{k},\downarrow} | \psi(t) \rangle \quad (3.7)$$

Sendo assim, iremos escrever esse estado na equação de Schrödinger no nível fundamental, ou seja,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle \quad (3.8)$$

Substituindo (3.8) em (3.7),

$$\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle_t = \langle \psi(0) | e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{-\mathbf{k},\downarrow} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} | \psi(t) \rangle,$$

cuja definição desse operador, obteremos:

$$a_{-\mathbf{k},\downarrow} = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{-\mathbf{k},\downarrow} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \quad (3.9)$$

Derivando a equação (3.9) em função de t , por fim, encontraremos uma expressão para resolvermos a equação do movimento na representação de Heisenberg,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}a_{-\mathbf{k},\downarrow} &= \frac{i}{\hbar}\mathcal{H}e^{i\mathcal{H}t/\hbar}a_{-\mathbf{k},\downarrow}e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} + \frac{i}{\hbar}e^{i\mathcal{H}t/\hbar}a_{-\mathbf{k},\downarrow}(-\mathcal{H})e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \times (i) \\ i\frac{d}{dt}a_{-\mathbf{k},\downarrow} &= \frac{1}{\hbar}e^{i\mathcal{H}t/\hbar}(a_{-\mathbf{k},\downarrow}\mathcal{H} - \mathcal{H}a_{-\mathbf{k},\downarrow})e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} = [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, \mathcal{H}] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Tendo determinado a derivada do operador na expressão acima, aplicaremos esse resultado na expressão (3.6) e esta tornar-se-á:

$$\frac{d}{dt}G(t-t') = \frac{1}{i}\theta(t-t')\left\langle\left\{\frac{1}{i}[a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t), \mathcal{H}]; a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t')\right\}\right\rangle \quad (3.11)$$

Isso gera uma cadeia de equações acopladas para as funções de Green, a menos que venhamos dissociar o termo $a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}$ no hamiltoniano. A maneira mais simples de abordar esse produto é considerando apenas termos lineares de flutuações ($x - \langle x \rangle$). Logo, a média do produto desses operadores:

$$\langle abcd \rangle = (\langle ab \rangle - \Delta ab)(\langle cd \rangle - \Delta cd) \cong \langle ab \rangle \langle cd \rangle - \langle ab \rangle \Delta cd - \Delta ab \langle cd \rangle$$

$$\cong \langle ab \rangle \langle cd \rangle - \langle ab \rangle (\langle cd \rangle - cd) - (\langle ab \rangle - ab) \langle cd \rangle$$

$$\langle abcd \rangle \cong \langle ab \rangle cd + ab \langle cd \rangle - \langle ab \rangle \langle cd \rangle \quad (3.12)$$

Em consequência disso, pelo uso da aproximação em que realizamos na equação acima e considerando a (3.3), a expressão do campo médio do hamiltoniano dada pela equação (3.2) em que o segundo somatório pode ser reescrito como:

$$\langle a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle \cong \langle a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \rangle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} + a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle - \langle a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \rangle \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle.$$

Dessa forma, o novo hamiltoniano resulta:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cm} = & \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} \epsilon_k a_{\mathbf{k},\mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k},\mathbf{s}} - U \left[\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \right] + \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} V_k a_{\mathbf{k},\mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k},-\mathbf{s}} = \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} \epsilon_k a_{\mathbf{k},\mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k},\mathbf{s}} - \\ & U \left[\sum_{\mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \rangle \sum_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}'} a_{-\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle - \sum_{\mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \rangle \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle \right] \\ & + \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} V_k a_{\mathbf{k},\mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k},-\mathbf{s}}. \end{aligned}$$

Lembrando que o gap e seu conjugado, são:

$$\Delta = U \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle \iff \Delta^* = U \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \rangle.$$

Escrevendo o hamiltoniano em função do gap, teremos,

$$\mathcal{H}_{cm} = \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} \epsilon_k a_{\mathbf{k},\mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k},\mathbf{s}} - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} - \Delta \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger + \frac{1}{U} \Delta \Delta^* + \sum_{\mathbf{s},\mathbf{k}} V_k a_{\mathbf{k},\mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k},-\mathbf{s}},$$

onde $\Delta \Delta^* = |\Delta|^2$.

Consideramos apenas dispersões elásticas, ou seja, $k = k'$ por esse fato o terceiro somatório da expressão acima é reescrito em função do espaço do momento \mathbf{k} , então:

$$\mathcal{H}_{cm} = \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{k}} \epsilon_k a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} - \Delta \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} V_k a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, -\mathbf{s}} + \frac{|\Delta|^2}{U} \quad (3.13)$$

Vale ressaltar que em nosso sistema, estamos considerando que a interação dada pela energia atrativa U é a responsável pela formação dos pares de Cooper. Mediante ao resultado obtido através da expressão (3.10), consideramos que o gap possui simetria tipo *onda-s*, isso torna óbvio que não há orientação preferencial e \mathbf{k} , portanto, é constante por toda superfície de Fermi.

Esse hamiltoniano torna a equação (3.11) em uma cadeia de equações que serão desacopladas, gerando assim, posteriormente quatro equações do movimento. Como estamos tratando com partículas fermiônicas, seguiremos as propriedades da álgebra de Férmions. Agora, desacoplaremos o comutador do operador aniquilação e o hamiltoniano (eq. (3.11)). Então a expressão torna-se,

$$\begin{aligned} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, \mathcal{H}_{cm}] = & \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{k}} \epsilon_k [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}] - \Delta \sum_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger] - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{-\mathbf{k}, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow}] + \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} V_k [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, -\mathbf{s}}] + \frac{|\Delta|^2}{U} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, 1] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Reescrevendo a expressão da equação (3.14) na equação (3.11), teremos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G(t-t') = & \frac{1}{i} \theta(t-t') \left(\frac{1}{i} \left\{ \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{k}} \epsilon_k [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}] - \Delta \sum_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger] - \right. \right. \\ & \left. \left. - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{-\mathbf{k}, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow}] + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} V_k [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, -\mathbf{s}}]; a_{-\mathbf{k}, \uparrow}(t') \right\} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Calculando cada termo de forma independente e utilizando as fórmulas de Leibniz, o primeiro somatório resulta em:

$$\sum_{\mathbf{s}, \mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}] = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} \left\{ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger \right\} a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger \left\{ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} \right\} = 0$$

O anti-comutador $\left\{ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger \right\}$ toma a seguinte forma:

$$\left\{ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}, a_{\mathbf{k}, \mathbf{s}}^\dagger \right\} = \delta_{-\mathbf{k}, \mathbf{k}} \delta_{\downarrow, \mathbf{s}} \quad (3.16)$$

Então,

$$\sum_{s,\mathbf{k}} \epsilon_k [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k},s}] = \sum_{s,\mathbf{k}} \epsilon_k \delta_{-\mathbf{k},\mathbf{k}} \delta_{\downarrow,s} a_{\mathbf{k},s} = \epsilon_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\downarrow} \quad (3.17)$$

Realizando o mesmo procedimento no segundo somatório da equação (3.15),

$$-\Delta \sum_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k},\downarrow}] = -\Delta \sum_{\mathbf{k}} \left(\left\{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger \right\} a_{-\mathbf{k},\downarrow} - a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger \left\{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{-\mathbf{k},\downarrow} \right\} \right) = \delta_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow\uparrow} - \delta_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \delta_{\uparrow\uparrow},$$

onde,

$$\delta_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow\uparrow} = 0 \quad e \quad \delta_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \delta_{\uparrow\uparrow} = 1.$$

$$-\Delta \sum_{\mathbf{k}} (-a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger \delta_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \delta_{\uparrow\uparrow}) = \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger \quad (3.18)$$

Do terceiro somatório, aplicando também as fórmulas de Leibniz,

$$-\Delta^* \sum_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}] = \sum_{\mathbf{k},s} \{a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{-\mathbf{k},\downarrow}\} a_{\mathbf{k},\uparrow} - \sum_{\mathbf{k},s} a_{-\mathbf{k},\downarrow} \{a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k},\uparrow}\} = 0 \quad (3.19)$$

E, por fim, o quarto somatório,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k},s} V_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k},-s}] &= \sum_{\mathbf{k},s} \left\{ a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k},s}^\dagger \right\} a_{\mathbf{k},-s} - \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}^\dagger \{a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k},-s}\} = \\ &= \sum_{\mathbf{k},s} V_{\mathbf{k}} \delta_{-\mathbf{k},\mathbf{k}} \delta_{\downarrow,s} a_{\mathbf{k},-s} = V_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\uparrow}. \\ \sum_{\mathbf{k},s} V_{\mathbf{k}} [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, a_{\mathbf{k},s}^\dagger a_{\mathbf{k},s}] &= V_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\uparrow} \end{aligned} \quad (3.20)$$

A função de Green dependente do tempo é dada por:

$$G_{AB}^{(r)} = \langle \langle A(t), B(t') \rangle \rangle^r = \frac{1}{i} \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle.$$

Daqui em diante, iremos aplicar esse artifício no hamiltoniano o qual aplicamos a aproximação do campo médio e das funções de Green desacopladas. Faremos essas operações e verificaremos posteriormente que algumas das funções de Green geradas pelas equações do movimento de Heisenberg são de ordem superior. A resposta para tal resultado é que, estas funções apresentam um número maior de operadores de criação e aniquilação em relação a função original. Aplicando os resultados obtidos a partir

das eqs. (3.17) a (3.20) a evolução dessa função,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}G(t-t') &= \epsilon_{-\mathbf{k}}\frac{1}{i}\theta(t-t')\langle\{\frac{1}{i}a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t')\}\rangle + \Delta_{\mathbf{k}}\frac{1}{i}\theta(t-t')\langle\{\frac{1}{i}a_{-\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t')\}\rangle + \\ &+ V_{-\mathbf{k}}\frac{1}{i}\theta(t-t')\langle\{\frac{1}{i}a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t')\}\rangle. \\ i\frac{d}{dt}G(t-t') &= \epsilon_{-\mathbf{k}}G(t-t') + \Delta_{\mathbf{k}}R(t-t') + V_{\mathbf{k}}P(t-t') \end{aligned} \quad (3.21)$$

em que, $G(t-t')$, $R(t-t')$ e $P(t-t')$ são as respectivas equações do movimento, onde,

$$G(t-t') = \langle\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t') \rangle\rangle \quad (3.22)$$

$$R(t-t') = \langle\langle a_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t') \rangle\rangle \quad (3.23)$$

e,

$$P(t-t') = \langle\langle a_{-\mathbf{k},\uparrow}(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t') \rangle\rangle \quad (3.24)$$

Além dessas três funções de Green, a equação do movimento $R(t-t')$ dá origem à outra equação dada por,

$$Q(t-t') = \langle\langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger(t); a_{\mathbf{k},\uparrow}(t') \rangle\rangle \quad (3.25)$$

Então, as quatro equações do movimento geradas para estas funções de Green, podem ser escritas em transformadas de Fourier no espaço- ω levando a quatro equações. O que será abordado agora é a transformação dessa evolução temporal de t para ω , ou seja,

$$\omega\langle\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}; a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi}\langle\{a_{-\mathbf{k},\downarrow}; a_{\mathbf{k},\uparrow}\}\rangle + \langle\langle [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, \mathcal{H}], a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle\rangle \quad (3.26)$$

Segue que, devido a relação anticomutativa fermiônica $\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}$, o anticomutador é zero. Logo, a equação do movimento resulta em,

$$\omega\langle\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}; a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle\rangle = \langle\langle [a_{-\mathbf{k},\downarrow}, \mathcal{H}_{cm}], a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle\rangle \quad (3.27)$$

e, necessitamos calcular o comutador disposto na equação (3.27). O comutador é reescrito em função das energias desse sistema e tem o mesmo formato do comutador disposto na equação (3.14), vejamos:

$$[a_{-\mathbf{k}\downarrow}, \mathcal{H}_{cm}] = [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s} - \Delta \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}'} a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}',-s}].$$

Calcularemos separadamente cada termo desse comutador, conforme nos será mostrado nas expressões que se seguem:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s}] &= \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} ([a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger] a_{\mathbf{k}'s} + a_{\mathbf{k}'s}^\dagger [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}]) \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} (a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s} - \cancel{a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'s}} + \cancel{a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'s}} - a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s} a_{-\mathbf{k}\downarrow}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} (a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s} - a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s} a_{-\mathbf{k}\downarrow}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} (\{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger\} a_{\mathbf{k}'s} - a_{\mathbf{k}'s}^\dagger \{a_{\mathbf{k}'s}, a_{-\mathbf{k}\downarrow}\}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} \{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger\} a_{\mathbf{k}'s} = \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} \delta_{-\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow s} a_{-\mathbf{k}'s} = \epsilon_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},-s} \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s}] = \epsilon_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Por conseguinte, o segundo resultado do comutador,

$$\begin{aligned} -\Delta \sum_{\mathbf{k}'} [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger] &= -\Delta \sum_{\mathbf{k}'} ([a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger] a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger + a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger]) \\ &= -\Delta \sum_{\mathbf{k}'} (a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger + a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}) \\ &= -\Delta \sum_{\mathbf{k}'} (\{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger\} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger\}) \\ &= -\Delta \sum_{\mathbf{k}'} (\delta_{-\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow\uparrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \delta_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow,\downarrow}) \\ -\Delta \sum_{\mathbf{k}'} [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger] &= \Delta_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \delta_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow,\downarrow} = \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \end{aligned} \quad (3.29)$$

O terceiro termo,

$$-\Delta^*[a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{-\mathbf{k}'\downarrow}a_{-\mathbf{k}'\uparrow}] = -\Delta^* \sum_{\mathbf{k}'} (\{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{-\mathbf{k}'\downarrow}\}a_{\mathbf{k}'\uparrow} - a_{\mathbf{k}'\uparrow}\{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'\uparrow}\}) = 0.$$

O quarto e último termo,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'-s}] &= \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} ([a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger] a_{\mathbf{k}'-s} + a_{\mathbf{k}'s}^\dagger [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'-s}]) \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} (a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'-s} - a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'-s} + a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'-s} - a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'-s} a_{-\mathbf{k}\downarrow}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'s} (\{a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger\} a_{\mathbf{k}'-s}) - a_{\mathbf{k}'s}^\dagger \{a_{\mathbf{k}'-s}, a_{-\mathbf{k}\downarrow}\} = \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} \delta_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\downarrow s} a_{\mathbf{k}'-s} \\ &= \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} [a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'-s}] = V_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},s} = V_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\uparrow} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Mediante a esses resultados, o comutador toma a seguinte forma:

$$\omega \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \epsilon_{-\mathbf{k}} \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle + \Delta_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle + V_{-\mathbf{k}} \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle \quad (3.31)$$

O argumento justificativo em torno da obtenção da equação do movimento para as funções de Green é que, a equação do movimento é determinada em termos das funções de Green, e, é exatamente isso que encontramos no lado direito da equação acima. Fizemos essa arguição anteriormente: As equações do movimento criam uma cadeia de equações acopladas. O intuito no desenvolvimento desta cadeia é justamente obter um conjunto de equações até que seja formado um sistema e obter as funções de Green.

De agora em diante, utilizaremos o mesmo procedimento para obtenção das novas equações do movimento.

$$\begin{aligned} \omega \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle &= \frac{1}{2\pi} \langle \langle \{a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger; a_{\mathbf{k}\uparrow}\} \rangle \rangle + \langle \langle [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \mathcal{H}_{cm}], a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle \\ \omega \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle &= \frac{1}{2\pi} + \langle \langle [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \mathcal{H}_{cm}], a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

O comutador da equação (3.32) resulta,

$$[a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger, \mathcal{H}_{cm}] = [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, \sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow} - \Delta \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}'} a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'-s}] \quad (3.33)$$

Abaixo listaremos apenas os resultados desses comutadores,

$$\sum_{\mathbf{k}',s} \epsilon_{\mathbf{k}'} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow}] = -\epsilon_k a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (3.34)$$

$$-\Delta \sum_{\mathbf{k}'} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger] = 0 \quad (3.35)$$

$$-\Delta^* \sum_{\mathbf{k}'} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}] = \Delta^* a_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (3.36)$$

$$\sum_{\mathbf{k}',s} V_{\mathbf{k}'} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s}^\dagger a_{\mathbf{k}'-s}] = -V_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \quad (3.37)$$

Portanto, a segunda equação do movimento expressa na equação (3.32) torna-se,

$$\omega \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} + \langle \langle -\epsilon_k a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \Delta_{-\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow} - V_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle$$

ou ainda,

$$\omega \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} - \epsilon_k \langle \langle a_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle + \Delta_{-\mathbf{k}}^* \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle \rangle - V_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle \rangle \quad (3.38)$$

A terceira equação da cadeia de equações do movimento vem a ser:

$$\omega \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle \{a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow}\} \rangle + \langle \langle [a_{-\mathbf{k}\uparrow}, \mathcal{H}], a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle$$

Devido as propriedades anticomutadoras, o primeiro termo depois da igualdade da equação acima é nulo, logo,

$$\omega \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \langle \langle [a_{-\mathbf{k}\uparrow}, \mathcal{H}], a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle \quad (3.39)$$

Novamente faz-se necessário o uso das equações do movimento para determinarmos as funções de Green (FG) que ainda nos são desconhecidas, para formarmos um sistema através desse conjunto de equações e calcular as FG de nosso interesse. Diante dessas informações a terceira equação do movimento fica:

$$\omega \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}; a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \epsilon_{-\mathbf{k}} \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle - \Delta_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle + V_{-\mathbf{k}} \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}} \rangle \rangle \quad (3.40)$$

A quarta e última equação do movimento,

$$\omega \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle \langle \{ a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \} \rangle \rangle + \langle \langle [a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, \mathcal{H}_{cm}], a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \langle \langle [a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, \mathcal{H}_{cm}], a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle \quad (3.41)$$

Logo,

$$\omega \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = -\epsilon_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle - \Delta_{-\mathbf{k}}^* \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle - V_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle \quad (3.42)$$

As equações (3.31),(3.38),(3.40) e (3.42) formam exatamente a cadeia de equações correlacionadas que nos darão o conjunto do sistema em estudo. Assumimos a mesma simetria para o potencial spin-flip e independência de \mathbf{k} . Por esse motivo, $V_{\mathbf{k}} = V_{-\mathbf{k}} = V$. Entretanto, consideramos também que $\epsilon_{-\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}$ e $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{-\mathbf{k}} = \Delta$. Estamos adotando a supercondutividade convencional em nosso sistema, nesse caso, a supercondutividade é do tipo onda-s, pois, o emparelhamento ocorre entre um elétron *spin-up* e outro *spin-down*.

De forma resumida, serão listadas as equações do movimento obtidas. Rearranjando os termos nessas quatro equações, verifica-se que:

$$(\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \Delta_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle + V_{-\mathbf{k}} \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle$$

$$(\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) \langle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} + \Delta_{-\mathbf{k}}^* \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle \rangle - V_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle \rangle$$

$$(\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = -\Delta_{\mathbf{k}\downarrow} \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle + V_{-\mathbf{k}} \langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle$$

$$(\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle = -\Delta_{-\mathbf{k}}^* \langle \langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle - V_{\mathbf{k}} \langle \langle a_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle.$$

É interessante salientar que o propagador $\langle \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \rangle$ é o emparelhamento entre duas partículas para manter o momento do par nulo. É importante deixar claro que em nosso sistema os parâmetros de ordem são iguais como descrevemos anteriormente, e também, não há processo de hibridização devido a existência de apenas uma banda a . O que temos então: relação de dispersão devido a energia cinética dos elétrons livres, a energia de atração onde ocorre o emparelhamento dos pares e o potencial spin-flip.

3.2 Potencial Spin-flip independente de \mathbf{k}

Como argumento, enfatizamos que o sistema têm a mesma simetria para o potencial spin-flip e independência de \mathbf{k} , bem como a relação de dispersão $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{-\mathbf{k}}$ e os parâmetros de ordem dados por $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{-\mathbf{k}} = \Delta$. O que faremos agora são substituições de variáveis nos propagadores, são elas:

$$\begin{aligned}
 \tilde{G}(\omega) &= \langle\langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle\rangle \\
 \tilde{R}(\omega) &= \langle\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle\rangle \\
 \tilde{P}(\omega) &= \langle\langle a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle\rangle \\
 \tilde{Q}(\omega) &= \langle\langle a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle\rangle
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

e o conjunto de equações do sistema [43],

$$\begin{aligned}
 (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}})\tilde{G}(\omega) - \Delta_{\mathbf{k}}\tilde{R}(\omega) - V_{-\mathbf{k}}\tilde{P}(\omega) &= 0 \\
 (\omega + \epsilon_{-\mathbf{k}})\tilde{R}(\omega) - \Delta_{-\mathbf{k}}^*\tilde{G}(\omega) + V_{\mathbf{k}}\tilde{Q}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \\
 (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}})\tilde{P}(\omega) + \Delta_{\mathbf{k}}\tilde{Q}(\omega) - V_{\mathbf{k}}\tilde{G}(\omega) &= 0 \\
 (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}})\tilde{Q}(\omega) + \Delta_{-\mathbf{k}}^*\tilde{P}(\omega) + V_{\mathbf{k}}\tilde{R}(\omega) &= 0
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

Estamos interessados em encontrar o valor de $\tilde{G}(\omega)$, pois, através dele obteremos a correlação de nosso interesse. Do sistema acima será montado o seguinte determinante,

$$\begin{pmatrix}
 (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) & -\Delta_{-\mathbf{k}}^* & -V_{\mathbf{k}} & 0 \\
 -\Delta_{\mathbf{k}} & (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) & 0 & V_{\mathbf{k}} \\
 -V_{-\mathbf{k}} & 0 & (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) & \Delta_{-\mathbf{k}}^* \\
 0 & V_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} & (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}})
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 \tilde{G}(\omega) \\
 \tilde{R}(\omega) \\
 \tilde{P}(\omega) \\
 \tilde{Q}(\omega)
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 \frac{1}{2\pi} \\
 0 \\
 0
 \end{pmatrix} \tag{3.45}$$

Utilizando a regra de Cramer é possível encontrar o valor de $\tilde{G}(\omega)$, vejamos:

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\det A_{\tilde{G}}}{\det A} \tag{3.46}$$

onde A é a matriz original (3.44) e $\det A_{\tilde{G}}$ é uma matriz genérica da matriz (3.45). O procedimento da regra de Cramer é substituir a primeira coluna pela coluna depois da igualdade, ou seja,

$$\det(A_{\tilde{G}}) = \begin{vmatrix} 0 & -\Delta_{\mathbf{k}} & -V_{\mathbf{k}} & 0 \\ \frac{1}{2\pi} & (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) & 0 & V_{\mathbf{k}} \\ 0 & 0 & (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) & \Delta_{-\mathbf{k}}^* \\ 0 & V_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} & (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) \end{vmatrix} \quad (3.47)$$

A matriz original A então,

$$\det(A) = \begin{vmatrix} (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) & -\Delta_{\mathbf{k}} & -V_{-\mathbf{k}} & 0 \\ -\Delta_{-\mathbf{k}}^* & (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) & 0 & V_{\mathbf{k}} \\ -V_{-\mathbf{k}} & 0 & (\omega - \epsilon_{-\mathbf{k}}) & \Delta_{-\mathbf{k}}^* \\ 0 & V_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}} & (\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) \end{vmatrix} \quad (3.48)$$

O potencial de interação spin-flip permanece constante em todo o sistema. Usamos o Teorema de Laplace como solução do determinante da matriz 4 x 4, dessa forma o determinante $\det A_{\tilde{G}}$, será:

$$\det(A_{\tilde{G}}) = a_{11}A_{11} + a_{12}A_{12} + a_{13}A_{13} + \dots + a_{ij}A_{ij}.$$

onde a_{ij} representa o elemento na linha i e coluna j . O termo A representa o cofator do determinante, dessa forma

$$\det(A_{\tilde{G}}) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2\pi} [-\Delta^2 + (\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})(\omega + \epsilon_{\mathbf{k}}) + V_{\mathbf{k}}^2] \quad (3.49)$$

Por fim, o determinante original A ,

$$\det(A) = \omega^4 - (2\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + 2\Delta^2 + 2V^2)\omega^2 + (\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2 - V^2)^2 \quad (3.50)$$

Para obtenção do espectro, faremos $\det(A) = 0$. O interessante é notar que ao desenvolvermos os cálculos pertinentes ao determinante, vemos na equação (3.50) que o termo linear de ω não aparece. Isso nos dá a possibilidade de usarmos a equação biquadrática para acharmos as raízes de ω , e assim, encontrarmos os pólos dessa função. Logo,

$$\det(A) = a_k\omega^4 - b_k\omega^2 + c_k = 0 \quad (3.51)$$

$$a_k = 1$$

$$b_k = 2\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + 2\Delta^2 + 2V^2$$

$$c_k = (\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2 - V^2)^2.$$

Para determinação dos pólos das funções de Green, será imposta a condição, em que, $\det(A) = 0$. Com o resultado dos pólos são fornecidas as energias de excitação do sistema. Com isso, temos possibilidade em escrever a equação (3.51) em função de suas raízes. Por razões simétricas, espera-se que as auto-energias do sistema não dependam do sinal da função. Os pólos obtidos são:

$$\omega_1 = V + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2} \quad (3.52)$$

$$\omega_2 = -V + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2} \quad (3.53)$$

$$\omega_3 = -\omega_2 = V - \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2}$$

$$\omega_4 = -\omega_1 = -V - \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2}.$$

A função de Green pode ser obtida fazendo com que seus pólos sejam escritos e desenvolvidos na forma de frações parciais. Sendo assim, a expressão que pretendemos obter consiste em justamente utilizarmos a regra de Cramer. Iremos escrever a energia de excitação como $\xi = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$. Então, a expressão (3.46) toma a forma,

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\det(A_{\tilde{G}})}{\det(A)} = \frac{\Delta}{2\pi} \frac{[V^2 - \xi^2 + \omega^2]}{(\omega + V + \xi)(\omega + V - \xi)(\omega - V + \xi)(\omega - V - \xi)}.$$

Reescrevemos o termo do numerador como:

$$\Delta[V^2 - \xi^2 + \omega^2] = (\omega - \sqrt{-V^2 + \xi^2})(\omega + \sqrt{-V^2 + \xi^2}).$$

Substituindo esse termo na equação acima,

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\Delta}{2\pi} \frac{(\omega - \sqrt{-V^2 + \xi^2})(\omega + \sqrt{-V^2 + \xi^2})}{(\omega + V + \xi)(\omega + V - \xi)(\omega - V + \xi)(\omega - V - \xi)} \quad (3.54)$$

Convertendo em frações parciais, o termo resulta em

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\Delta}{2\pi} \left[-\frac{1}{4\xi(\omega + V + \xi)} - \frac{1}{4\xi(\omega - V + \xi)} + \frac{1}{4\xi(\omega + V - \xi)} + \frac{1}{4\xi(\omega - V - \xi)} \right].$$

A equação da função de Green pode finalmente ser obtida como:

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\Delta}{8\pi\xi} \left[-\frac{1}{(\omega + V + \xi)} - \frac{1}{(\omega - V + \xi)} + \frac{1}{(\omega + V - \xi)} + \frac{1}{(\omega - V - \xi)} \right]$$

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\Delta}{8\pi\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left[-\frac{1}{(\omega + \omega_1)} - \frac{1}{(\omega + \omega_2)} + \frac{1}{(\omega - \omega_2)} + \frac{1}{(\omega - \omega_1)} \right]$$

Reorganizando esses termos,

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\Delta}{8\pi\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_1)} + \frac{1}{(\omega - \omega_2)} - \frac{1}{(\omega + \omega_1)} - \frac{1}{(\omega + \omega_2)} \right] \quad (3.55)$$

O que se observa da energia excitação de quase-partícula $\xi = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$ é que o parâmetro de ordem tem dimensão de energia e independe do momento \mathbf{k} , logo, temos uma energia mínima para o estado supercondutor. Pode-se afirmar também que esse termo é responsável pelo incremento de energia no sistema do estado fundamental. Em virtude desse resultado, poderemos mais adiante considerar um novo termo chamado de **interação atrativa** da formação do par de elétrons com momento \mathbf{k} e $-\mathbf{k}$, onde este é função que depende da temperatura, gap e do potencial Spin-flip. Substituindo a equação (3.55) em (3.4), ou seja,

$$\begin{aligned} \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle &= 2 \int d\omega [f_{FD}(\omega) \mathbf{Im} \tilde{G}(\omega)] = \\ &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) \mathbf{Im} \left\{ \frac{\Delta}{8\pi\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_1)} + \frac{1}{(\omega - \omega_2)} - \frac{1}{(\omega + \omega_1)} - \frac{1}{(\omega + \omega_2)} \right] \right\} d\omega \end{aligned} \quad (3.56)$$

Utilizando o teorema do Salto, em que, consiste em tratarmos o sistema considerando $t = t'$, onde na maioria dos casos $\mathbf{Im}(G(\omega)) = G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)$. Usando a relação, onde:

$$\mathbf{Im} \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' \pm i\varepsilon} \right\} = \mp \pi \delta(\omega - \omega') \quad (3.57)$$

Portanto,

$$\mathbf{Im} \left\{ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\omega - \omega_1 + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_1 - i\varepsilon} \right) \right\} = -\pi \delta(\omega - \omega_1) + \pi \delta(\omega + \omega_1) \quad (3.58)$$

A expressão (3.56), então torna-se:

$$\begin{aligned}
\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle &= 2 \frac{\Delta}{8\pi\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) [-\pi\delta(\omega - \omega_1) - \pi\delta(\omega - \omega_2) + \pi\delta(\omega + \omega_1) + \pi\delta(\omega + \omega_2)] d\omega \\
&= \frac{2}{8} \frac{\pi\Delta}{\pi\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) [-\pi\delta(\omega - \omega_1) - \pi\delta(\omega - \omega_2) + \pi\delta(\omega + \omega_1) + \pi\delta(\omega + \omega_2)] d\omega \\
\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle &= \frac{\Delta}{4\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) [-\delta(\omega - \omega_1) + \delta(\omega + \omega_1) - \delta(\omega - \omega_2) + \delta(\omega + \omega_2)] d\omega.
\end{aligned}$$

Resolvendo as integrais,

$$\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle = \frac{\Delta}{4\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} [f_{FD}(-\omega_1) - f_{FD}(\omega_1) + f_{FD}(-\omega_2) - f_{FD}(\omega_2)] \quad (3.59)$$

Podemos escrever as funções f_{FD} em termos de funções hiperbólicas, lembrando que,

$$\begin{aligned}
f_{FD}(-\omega_1) - f_{FD}(\omega_1) &= \frac{1}{e^{-\beta\omega_1} + 1} - \frac{1}{e^{\beta\omega_1} + 1} = \frac{e^{\beta\omega_1}}{e^{\beta\omega_1} + 1} - \frac{1}{e^{\beta\omega_1} + 1} \\
f_{FD}(-\omega_1) - f_{FD}(\omega_1) &= \frac{e^{\beta\omega_1} - 1}{e^{\beta\omega_1} + 1} \quad (3.60)
\end{aligned}$$

Verifica-se que a tangente hiperbólica,

$$\tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) = \frac{\sinh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right)} = \frac{e^{\beta\omega_1/2} - e^{-\beta\omega_1/2}}{e^{\beta\omega_1/2} + e^{-\beta\omega_1/2}} * \left[\frac{e^{\beta\omega_1/2}}{e^{\beta\omega_1/2}}\right] = \frac{e^{\beta\omega_1} - 1}{e^{\beta\omega_1} + 1} \quad (3.61)$$

De modo análogo, faremos para ω_2 ,

$$\tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) = \frac{\sinh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right)} = \frac{e^{\beta\omega_2/2} - e^{-\beta\omega_2/2}}{e^{\beta\omega_2/2} + e^{-\beta\omega_2/2}} * \left[\frac{e^{\beta\omega_1/2}}{e^{\beta\omega_1/2}}\right] = \frac{e^{\beta\omega_2} - 1}{e^{\beta\omega_2} + 1} \quad (3.62)$$

Substituindo (3.62),(3.63) em (3.60), obtemos justamente a Função de Green desejada. Portanto,

$$\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle = \frac{\Delta}{4\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\} \quad (3.63)$$

Resultados e discussões

4.1 Equação de gap e energia livre

Tendo obtido a correlação dada pela função de Green, podemos calcular o gap dado pela eq. (3.3), através do parâmetro de ordem adequado, temos:

$$\Delta = U \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle$$

O parâmetro de ordem pode ser reescrito como a interação atrativa do par de elétrons, ou seja,

$$\Delta = g(T, \Delta, V) \quad (4.1)$$

Como mencionado anteriormente, $g(T, \Delta, V)$ é a interação atrativa da formação de um par de elétrons com momento \mathbf{k} e $-\mathbf{k}$, ressaltando que $g = 0$ é para $\mathbf{k} < k_F = \sqrt{2mE_F}$.

Substituindo a expressão da correlação e transformando o somatório em integral em \mathbf{k} ,

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int \rho(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (4.2)$$

O gap análogo ao sistema investigado por Cooper é dado como:

$$\Delta = \frac{\Delta}{4} U \int \rho(\mathbf{k}) \frac{d^3\mathbf{k}}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\} \quad (4.3)$$

Sendo $\rho(\mathbf{k}) = \frac{V_0 l}{(2\pi)^3}$ a densidade de estados no espaço \mathbf{k} , escrevemos o gap dependente dessa energia e fazendo um ajuste para a mudança de variável de \mathbf{k} para $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Assim obtemos a equação para a interação atrativa e podemos substituir a integral do momento pela energia de dispersão. O termo $d^3\mathbf{k}$ pode ser substituído por:

$$d^3\mathbf{k} = k^2 \sin(\theta) dk d\theta d\phi = 4\pi k^2 dk$$

Portanto,

$$g(T, \Delta, V) = \frac{V_{ol}}{4(2\pi)^3} U \Delta \int_{-\omega_D}^{\omega_D} 4\pi k^2 \frac{dk}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\} \quad (4.4)$$

A densidade de estados é definida como o número de estados eletrônicos por unidade de volume, por unidade de energia e por direção de spin. Logo,

$$N(\epsilon) = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\epsilon} \quad (4.5)$$

em que n é o número de estados por spin. Portanto, o número de vetores de onda (estados orbitais) contidos no interior de uma esfera de raio k é dado por:

$$n(k) = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi k^3 \quad (4.6)$$

Agora, podemos reescrever a definição (4.4) como,

$$N(\epsilon) = \frac{1}{V} \frac{dn}{dk} \frac{dk}{d\epsilon} \quad (4.7)$$

Utilizando a equação (4.6) em (4.7), conseguiremos realizar a mudança de variável de k para ϵ , e dessa forma obter,

$$N(\epsilon) = \frac{1}{V} \frac{d}{dk} \left(\frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi k^3 \right) \frac{dk}{d\epsilon} = \frac{1}{2\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\epsilon}$$

$$N(\epsilon) d\epsilon = \frac{k^2}{2\pi^2} dk \quad (4.8)$$

Daqui em diante, realizaremos um pouco de álgebra para chegarmos no resultado desejado, para isso, iremos substituir (4.8) em (4.4) e dessa maneira teremos:

$$g(T, \Delta, V) = \frac{V}{4} \frac{U}{8\pi^2} \Delta \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{4k^2 dk}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\}$$

onde,

$$g(T, \Delta, V) = \frac{1}{4} \rho(\epsilon_F) U \Delta \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\} \quad (4.9)$$

em que ω_D é a energia de Debye (frequência de corte dos fônons), $\hbar = 1$ e $\beta = 1/K_B T$, por simplicidade, iremos adotar $k_B = 1$.

Afirmamos anteriormente que o parâmetro de ordem pode ser reescrito como a interação atrativa do par de elétrons, portanto,

$$\frac{g(T, \Delta, V)}{\Delta} = \frac{\rho(\epsilon_F)U}{4} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\}$$

$$1 = \frac{\rho(\epsilon_F)U}{4} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{\beta\omega_1}{2}\right) + \tanh\left(\frac{\beta\omega_2}{2}\right) \right\}$$

então, substituindo as raízes ω_1 e ω_2 obtidas a partir da expressão (3.52) e (3.53), temos:

$$1 = \frac{\rho(\epsilon_F)}{4} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left\{ \tanh\left(\frac{V + \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2K_B T}\right) + \tanh\left(\frac{-V + \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2K_B T}\right) \right\} \quad (4.10)$$

Como estamos tratando com emparelhamento do tipo onda-s, notoriamente Δ por não possuir dependência em \mathbf{k} fica fora da integral evidentemente. Essa substituição na integral (4.10) é importante, pois, a região a ser integrada é aquela envolta a superfície de Fermi por uma distância próxima da energia de Debye, supondo que o emparelhamento desses elétrons se dá nessa superfície. o que procuramos é o nível de energia mais baixo para o parâmetro de ordem. O termo Δ na equação pode ser cancelado, levando a equação de gap:

$$f(T, \Delta, V) = 1 \quad (4.11)$$

onde,

$$f(T, \Delta, V) = \frac{g(T, \Delta, V)}{\Delta} \quad (4.12)$$

Esta equação não linear não possui solução analítica para obtenção do gap Δ , para dados valores da temperatura T e do potencial V . Entretanto, para $T \neq 0$ somente soluções que minimizem a energia devem ser aceitas. A forma mais adequada para isso é calcular a energia livre que é obtida integrando a equação (4.12),

$$\int_0^{\Delta'} \Delta dx = \int_0^{\Delta'} g(T, V, x) dx \quad \Leftrightarrow \quad \int_0^{\Delta'} \Delta dx - \int_0^{\Delta'} g(T, V, x) dx = 0$$

A energia livre de Gibbs nos permite calcular a diferença de energia livre entre o estado supercondutor e o estado normal. Realizando uma mudança de variável, ou seja, considerando $\Delta = x$, a integral acima resulta em:

$$\frac{1}{2}\Delta' - \int_0^{\Delta'} g(T, V, x) dx = 0 \quad (4.13)$$

Essa expressão pode ser igualada a zero quando o estado normal e o estado supercondutor estão em equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio entre fases, implica que as duas energias livres são iguais, ou seja, a energia livre pode ser reescrita em função desse gap,

$$f_{sc}(T, V, \Delta') - f_n(T, V, 0) = \frac{1}{2}\Delta'^2 - \int_0^{\Delta'} g(T, V, x)dx \approx 0$$

$$f_{sc}(T, V, \Delta') = f_n + \frac{1}{2}\Delta'^2 - \int_0^{\Delta'} g(T, V, x)dx \quad (4.14)$$

onde f_n é a energia livre no estado normal, ou seja, $\Delta = 0$. A equação de gap nos fornece solução termodinâmica estável da curva Δ , desde que a energia livre f tenha um mínimo absoluto para $\Delta' = \Delta$ e para dados valores de T e V . Caso esse mínimo não seja absoluto, teremos uma solução espúria (o sistema pode nos dá resultados hipotéticos) que corresponde a um estado metaestável [41], ou melhor, esse sistema será capaz de perder a estabilidade através de pequenas perturbações. De forma mais clara, o que podemos afirmar é que a relação estatística entre a coexistência no estado supercondutor e normal, não havendo esse mínimo absoluto, ocorrerá por pura coincidência ou de forma acidental. O estado metaestável é um sistema onde o equilíbrio não é atingido completamente. Na presença de um agente externo, ou seja, de uma perturbação esse sistema sofre alterações. Em nosso caso, o agente externo desse potencial spin-flip é o campo magnético aplicado no sistema.

A análise em torno desse problema é essencial para o caso em que ocorra uma transição de fase de primeira ordem. Notemos que, a equação de gap (4.11) só funciona na obtenção dos pontos de segunda ordem, isto é, para pontos de continuidade de $\Delta = \Delta(T, V)$. Se a curva δ vs T sofre uma descontinuidade, saltando para zero em alguma temperatura crítica T_c em $\Delta' = \Delta_c$ para um determinado valor de V , a função f vs Δ' exibirá dois mínimos absolutos iguais, de modo que,

$$f(T_c, \Delta_c, V) = f(T_c, 0, V)$$

Portanto, esses mínimos sinalizam uma transição de fase de primeira ordem, em que a fase supercondutora ($\Delta \neq 0$), passará a coexistir com a fase normal ($\Delta = 0$). O ponto tricrítico que divide a fronteira de segunda ordem da primeira foi estimado na observação da mudança comportamental da energia livre nos pontos de transição de fase.

4.2 A solução numérica da equação autoconsistente

Para obtenção do diagrama de fases, resolvemos numericamente a equação de gap (equação autoconsistente) com o auxílio do programa python que nos possibilitou a determinação dos valores desejados. Primeiramente, fizemos para o caso $v = 0.0$, onde a expressão (4.10) na ausência de V , resultou no modelo BCS como o esperado. Para tal solução numérica, o que fizemos foi normalizar a equação (4.9) conforme os parâmetros da teoria BCS [42]. Dada a relação entre o valor da diferença de energia na temperatura zero e o valor da temperatura de transição supercondutora, o valor universal do gap em conformidade com a teoria BCS é dado por,

$$\Delta_c(T = 0) = 1,764K_B T_c \quad (4.15)$$

em que, consideramos $K_B = 1$. Logo,

$$\frac{\Delta_c}{T_c} = 1,764$$

Da equação (4.9), as variáveis contidas dentro das tangentes hiperbólicas, podem sofrer mudanças do tipo,

$$\frac{\beta\omega_1}{2} = \frac{\omega_1}{2T} \quad (4.16)$$

onde, $\beta = \frac{1}{T}$. Lembrando que o pólo vale $\omega_1 = V + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}$

Portanto, substituindo esses valores na equação (4.16), resta que:

$$\frac{\beta\omega_1}{2} = \frac{\omega_1}{2T} = \frac{V + \sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}}{2T} = \frac{\frac{V}{\Delta_c} + \frac{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}}{\Delta_c}}{\frac{2T}{\Delta_c} \frac{T_c}{T_c}}$$

Assumiremos que,

$$t = \frac{T}{T_c}$$

e

$$v = \frac{V}{\Delta_c}$$

Continuando o processo de normalização,

$$\frac{\beta\omega_1}{2} = \frac{v + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{\Delta_c}\right)^2 + \left(\frac{\epsilon}{\Delta_c}\right)^2}}{2t} * \left(\frac{\Delta_c}{T_c}\right) \quad (4.17)$$

em que o valor $\frac{\Delta_c}{2T_c}$ é um número. Portanto,

$$\frac{\Delta_c}{2T_c} = \frac{1,764}{2} = 0,882$$

Mediante a normalização do sistema pela teoria BCS, evidentemente que o limite de integração irá sofrer alterações com a mudança de variáveis. Esse limite é dado no intervalo da energia de Debye que corresponde a $10^{-3} < \omega_D < 10^{-2}$ na mesma escala da energia de Fermi E_F . Da teoria BCS, a temperatura crítica universal é dada como:

$$T_c = 1.13E_D e^{-1/\rho(E_F)U} \quad (4.18)$$

em que, $E_D = \hbar\omega_D$ que é a energia de Debye e o termo $\rho(E_F)U = 0.6$ que está em concordância com o intervalo experimento do acoplamento BCS. Portanto, a eq. (4.18) torna-se,

$$T_c = 1.13\hbar\omega_D e^{-1/0.6} \quad (4.19)$$

Consideramos $\hbar = 1$. o passo a seguir é dividir a eq. (4.19) por Δ_c , então,

$$\frac{T_c}{\Delta_c} = 1.13e^{-1/0.6} \frac{\omega_D}{\Delta_c}$$

resultando como,

$$\frac{e^{-1/0.6}}{1,764 * 1.13} = \left(\frac{\omega_D}{\Delta_c} \right) = 2.631$$

Finalmente, a solução numérica que desejamos pode ser resolvida com o auxílio da equação (4.10), cuja forma é dada a seguir. Vejamos,

$$1 = \frac{0.6}{4} \int_0^{2.631} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \delta^2}} \{ \tanh(0.882 * \beta * \omega_1) + \tanh(0.882 * \beta * \omega_2) \} \quad (4.20)$$

cujos resultados geram a curva Δ -T.

4.3 Diagrama de fases

Nesta seção, iremos discutir a necessidade em analisar os diferentes tipos de gráficos que obtivemos, onde temos três situações: 1) O mínimo para $\Delta = 0$, 2) Um mínimo para $\Delta \neq 0$ e 3) Quando os dois mínimos para $\Delta = 0$ e $\Delta \neq 0$ coexistem.

Como discutido anteriormente, para o valor do potencial em $V = 0.0$, observamos o comportamento contínuo do gap em função da temperatura, o que indica transição de fase de segunda ordem a uma temperatura crítica $T = T_c$. Observe que a curva apresentada na figura 4.1 foi obtida resolvendo a equação numérica (4.20). O gap

crítico é definido como o intervalo de temperatura igual a zero como foi mostrado anteriormente através da eq. (4.15). Por esse motivo, reduzimos (normalizamos) as variáveis do sistema para $\delta = \frac{\Delta}{\Delta_c}$ e $t = \frac{T}{T_c}$.

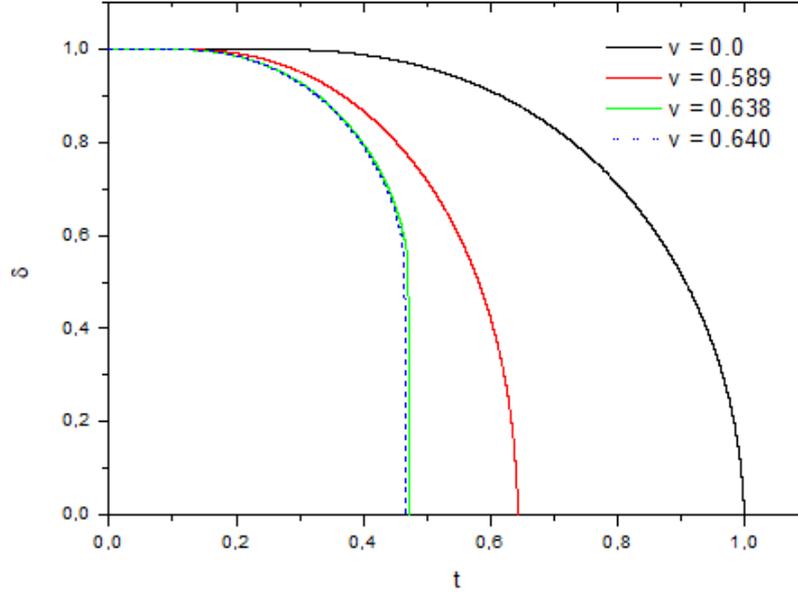


Figura 4.1: Gráfico gap vs T normalizados, para quatro valores diferentes do potencial normalizado V . Pode-se observar que a curva sofre uma descontinuidade em $t \simeq 0.45$ e $v = 0.640$. Portanto, deve haver um valor crítico de v para $0.589 < v < 0.640$, para o qual podemos localizar o ponto tricrítico que divide a fronteira de segunda e primeira ordem do diagrama de fases no plano $v - t$

Para determinar os pontos que mostram a transição de fase de primeira ordem (onde o sistema apresenta descontinuidade na curva), não houve necessidade na análise do sistema no estado fundamental, no que concerne nos parâmetros da energia livre em função do gap δ' , tendo em vista que a temperatura nesse estado é $T = 0$. δ' representa novos valores para o gap com a minimização de energia do sistema. Partindo desse pressuposto, realizamos estudos em torno da fronteira (criticalidade) que divide a fase supercondutora do estado normal para valores finitos de dadas temperaturas ($T > 0$). Porém, para discutirmos à priori o diagrama de fases, fez-se necessária a análise em como o sistema se comporta quando os parâmetros controlados (T e V) sofrem alterações. O potencial spin-flip V é visto como o Campo Magnético em questões de parâmetro externo, ou ainda, como uma variável local que causa inversão nos spins dos elétrons da rede, seja em impurezas magnéticas ou ligas metálicas.

Após essa análise, a figura apresenta três curvas para três valores representativos de v . Para $V = 0$ a curva Δ vs T apresenta uma forma contínua, o que foi discutido anteriormente.

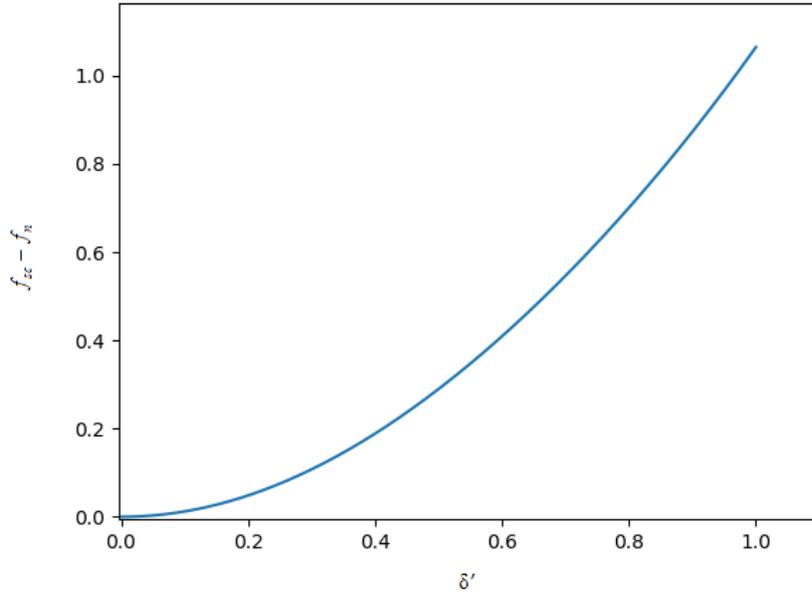


Figura 4.2: curva da energia livre versus novos valores de gap $f_{sc} - f_n$ vs δ' para $v = 1.1$ mostrando que a curva delimitada apresenta o estado normal do sistema.

A medida que V é aumentado, nota-se que a curva no eixo t começa a mostrar um valor constante de temperatura (para dados valores de δ) até que δ venha atingir zero. Esse resultado significa que o valor esperado da temperatura crítica do sistema foi atingida para aquele dado V . O que fizemos foi ajustar os valores de V que variavam de 0 até 0.640, onde, foram plotadas diversas curvas até que o sistema viesse atingir de fato, a curva na figura 4.1 apresentou descontinuidade caracterizando assim, uma transição de fase de segunda ordem (contínua) para transição de primeira ordem (descontínua). Note que para $V = 0.589$ o gap ainda cai continuamente para zero, o que sinaliza que ainda estamos na curva de segunda ordem a uma temperatura crítica normalizada em $t = 0.625$. Entretanto, a eq. (4.20) não pode ser utilizada caso o gap sofra um salto descontínuo ao cair para zero. É exatamente nesse ponto que, ocorreria uma transição de fase de primeira ordem, então haveria uma coexistência entre as fases ordenadas e desordenadas. Então, devemos utilizar a equação da energia livre (4.14) a fim de determinar a temperatura de transição para uma mudança descontínua da fase.

A equação de gap (4.11) funciona apenas para determinar pontos de segunda ordem, isso traz uma discussão importante, pois, os pontos de primeira ordem foram obtidos encontrando valores do par (t, v) da temperatura e do potencial spin-flip, onde a densidade de energia livre é minimizada em dois mínimos um local e o outro global.

Observamos que para o potencial em $v = 0.640$ a curva de gap exhibe uma transição de fase de primeira ordem (figura 4.1). Nesse ponto, a temperatura de transição é de aproximadamente $t = 0.453$. Para obtenção dessa transição de fase, primeiramente

verificamos os gráficos de energia livre em função de delta para os valores de $v = 0.0$ e $v = 1.1$, para observarmos o comportamento esperado para esses valores de v .

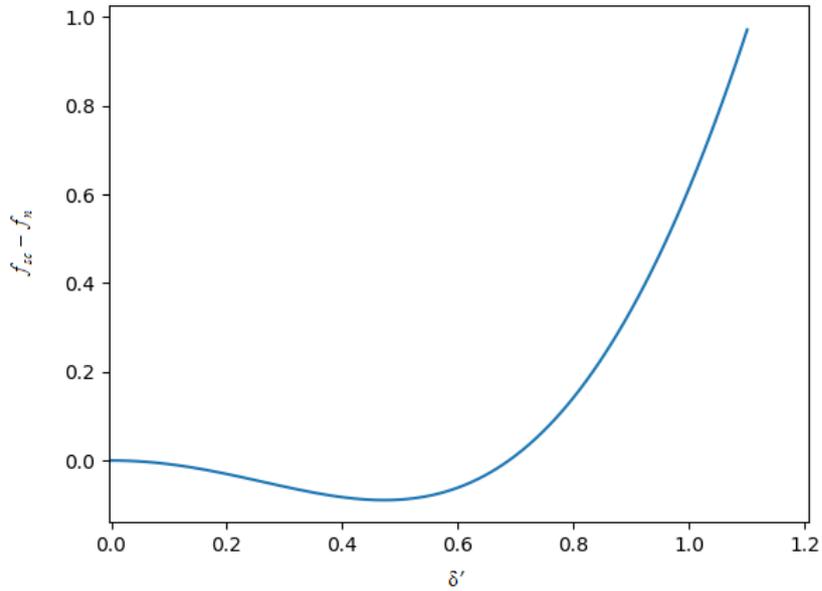


Figura 4.3: curva $f_{sc} - f_n$ vs δ' para potencial spin-flip $v = 0.0$, mostrando valores negativos que representam a minimização do sistema, onde, este começa a apresentar o estado supercondutor.

A curva da figura 4.2 apresenta um único mínimo e esse mínimo se localiza em $\Delta = 0$ e isso caracteriza que o mínimo de energia nesse ponto se dá no estado normal. Evidentemente que, com as variáveis do diagrama de fases normalizadas para o par $t-v$, esse valor ultrapassa o estado supercondutor. O que significa que a formação dos pares de Cooper é destruída.

Na figura 4.3 quando o mínimo encontrado é para o parâmetro de ordem diferente de zero, ou seja, $\Delta \neq 0$ caracteriza que o estado de menor energia ou estado estável do sistema, encontra-se no estado supercondutor. O que nos interessa é justamente a linha que contenha a coexistência das duas fases (normal e supercondutora). Porém, para que tenhamos essa coexistência é necessário que os dois estados estejam estáveis digamos que, ao mesmo tempo, mas isso ocorre apenas quando os dois mínimos coexistem, ou seja, quando tenho os mínimos em $\Delta = 0$ e $\Delta \neq 0$ no mesmo mínimo o que está representado na figura 4.5 e por consequência, obtivemos os pontos que descrevem o transição de fase de primeira ordem na curva 4.6.

Agora, nota-se que o valor mínimo tende a valores negativos para energia livre (figura 4.3), o que representa um range dentro do estado supercondutor que será mostrado mais adiante através do diagrama de fases. Partindo desse ponto, é possível minimizar a energia do sistema ajustando os valores dos pares (v, t) . Portanto, para obtenção do ponto tricrítico (ou limite de fronteira entre o estado normal e supercondutor), o que

fizemos foi aumentar o valor de v e diminuindo os valores de t , até que, pudéssemos observar dois mínimos (local e global), resultado que está disposto na figura 4.4.

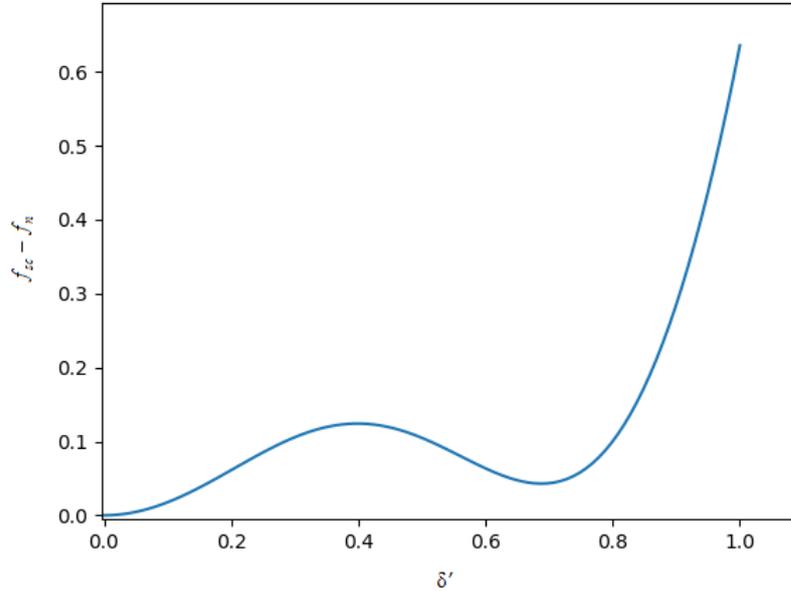


Figura 4.4: curva $f_{sc} - f_n$ vs δ' para potencial spin-flip $v = 0.612$, mostrando os dois mínimos de energia um local (esq.) e o outro global.

Voltando ao ponto em que o sistema atinge a criticalidade, podemos mostrá-lo através do comportamento da energia livre em função do gap minimizado. O potencial spin-flip correspondente a esse sistema crítico é de $v = 0.640$ onde a diferença de energia (4.14) foi plotada em função de novos valores de δ que foi definido por δ' para energia minimizada (figura 4.5). Essa curva nos possibilita ver dois mínimos no mesmo nível, mostrando a existência de uma transição de fase de primeira ordem em aproximadamente $t = 0.45$ e $v = 0.640$. Portanto, podemos inferir que o diagrama de fases no plano $v - t$, deve conter uma curva de fronteira que divide a fase BCS (estado supercondutor) e o estado normal, separados por um ponto tricrítico localizado em (v^*, t^*) [43]. No entanto, no estado normal de um metal, os elétrons se movem de forma independente, visto que, no estado BCS, os elétrons são ligados em pares de Cooper pelas vibrações dos íons na rede cristalina, gerando uma quasi-partícula. O sentido em chamarmos esse ponto de tricrítico é que, este representa o ponto final de uma fronteira de segunda ordem. Além disso, a seção de primeira ordem da fronteira da curva deve terminar em $t = 0$ e $v = 1$. Notoriamente, é possível observar que, a única forma de diminuir a temperatura é aumentando o potencial spin-flip exatamente como a teoria proposta por Abrikosov e Gor'kov prevê. Observando a figura 4.1, podemos afirmar que a transição de fase ocorre no intervalo $0.589 < v^* < 0.640$. Esse v^* (potencial crítico) foi estimado através de cálculos numéricos das temperaturas críticas do sistema para diferentes valores de v , com o auxílio da curva $f_{sc} - f_n$ versus δ' , assim, encontramos

$$(v^*, t^*) \simeq (0.64, 0.45).$$

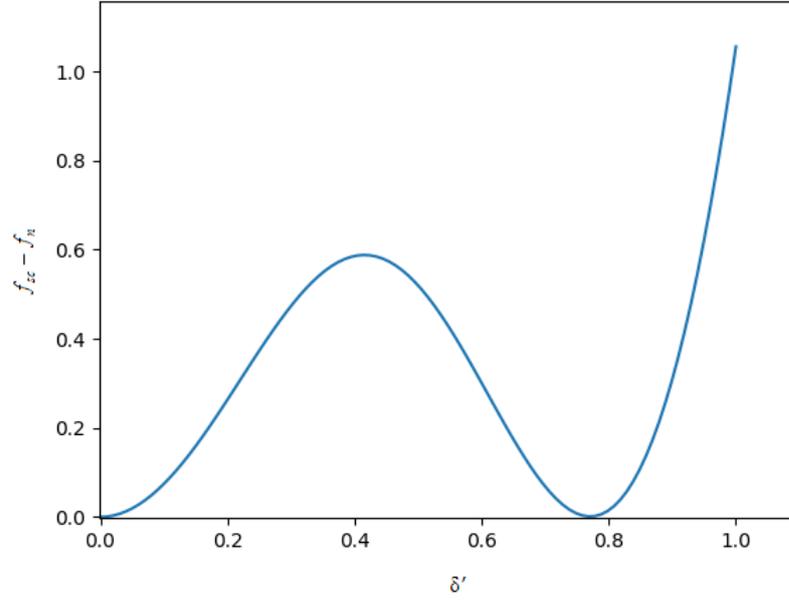


Figura 4.5: A diferença de energia livre do estado supercondutor e o estado normal $f_{sc} - f_n$ vs δ' para $v = 0.640$ e $t = 0.45$ (observe o ponto de descontinuidade do correspondente intervalo através da curva 4.2). Existem dois mínimos no mesmo nível, para $\delta' = 0$ e $\delta' = 0,76$. Isso significa que o ponto $(v^*, t^*) \simeq (0.64, 0.45)$ é aproximadamente a fronteira de primeira ordem que divide o estado normal do BCS no diagrama de fases no plano $v - t$.

Embasado nas informações obtidas, finalmente, o diagrama de fases disposto no plano $v - t$ dado pela figura 4.6, exibe uma linha de fronteira que separa a fase supercondutora e a fase normal. A linha contínua representa a transição de segunda ordem (linha de fronteira), enquanto, a linha pontilhada representa a transição de fase de primeira ordem. O ponto tri-crítico é representado pela bolinha preta. A inclinação em cada ponto da fronteira de primeira ordem pode ser determinado pela relação de Clausius-Clapeyron, conforme a teoria disposta na seção 2.3. Lembrando que essa relação é a responsável por determinar a forma da curva de fronteira de fases de forma completa. Devemos nos lembrar que essa relação também é uma maneira de caracterizar uma transição de fase descontínua entre duas fases da matéria em um único sistema, em nosso caso, a análise se dá através da linha de coexistência entre a fase supercondutora e a fase normal. É interessante notar que, para que seja mantido o equilíbrio entre as fases, quando o sistema é sujeito a uma pequena variação de t e v , ou ainda, para que qualquer ponto na curva esteja estável (mesma curva de transição de fase), a energia livre do sistema é dada por:

$$f_{sc}(T, \Delta', V) = f_n(T, \Delta', V) \quad (4.21)$$

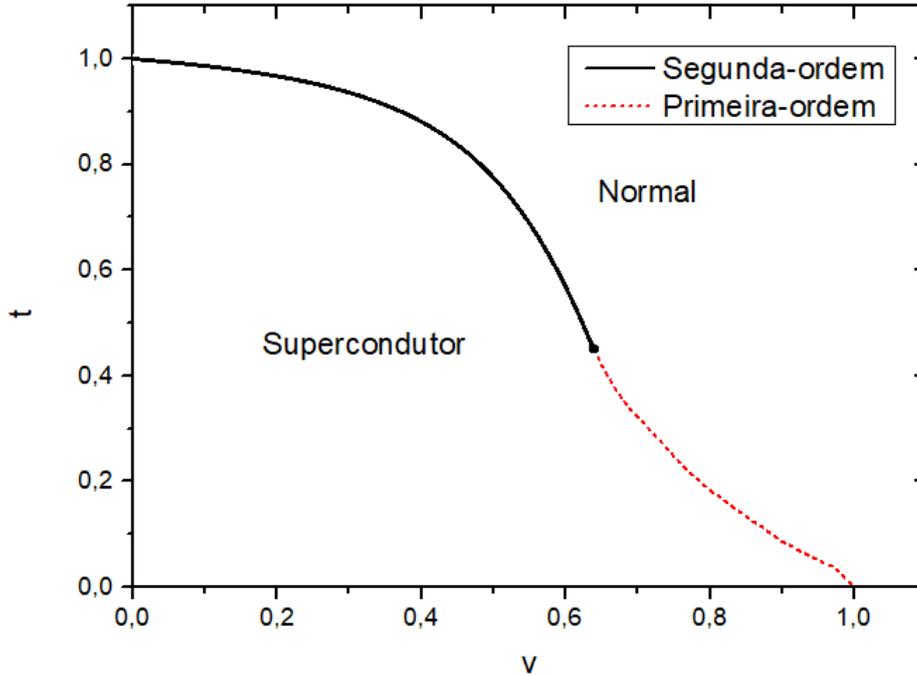


Figura 4.6: Diagrama de fases no plano $v - t$. A fronteira que divide o BCS e os fases normais tem duas seções. As seções de segunda e primeira ordem são representados pela linha contínua e pontilhada, respectivamente. O ponto tri-crítico é representado pelo círculo preto e está localizado em $(v^*, t^*) \simeq (0.64, 0.45)$.

A equação de Clausius-Clapeyron foi ajustada para nosso modelo, onde v desempenha o papel da pressão [44] e está em conformidade com a equação (2.17),

$$\frac{dv}{dt} = \frac{s_{sc} - s_n}{\rho_{sc} - \rho_n} = \frac{\Delta s}{\Delta \rho} \quad (4.22)$$

onde v e t representam o eixo horizontal e eixo vertical conforme a figura 5.6. Além do mais, s_{sc} e s_n , correspondem as entropias (por par de Cooper) do estado supercondutor (BCS) e estado normal. Respectivamente, ρ_{sc} e ρ_n correspondem as densidades das partículas dos pares. Portanto, para $t = 0$, as entropias específicas devem ser zero, obedecendo assim a Segunda Lei da Termodinâmica, portanto, a inclinação da curva $v - t$ é zero. Dessa forma, os pontos de primeira ordem tendem de forma perpendicular tocar no eixo de v .

Vale ressaltar que cada ponto desse diagrama de fase, foi obtido cuidadosamente através da curva de gap, verificando a minimização da energia livre como foi mostrado anteriormente através das figuras 4.1 e figura 4.6.

Conclusão e perspectiva

O presente trabalho foi desenvolvido através da referência [43], onde os resultados sofreram variações - numéricas e não qualitativas, o que nos é mais importante - devido a parâmetros de normalização com dados numéricos obtidos através da teoria BCS. Analisamos um sistema BCS para temperaturas finitas, onde encontramos uma linha de fronteira com um ponto tricrítico. Os resultados das curvas foram obtidas garantindo assim a minimização da energia livre, o que garante o equilíbrio termodinâmico do sistema. Por esse motivo utilizamos a equação de Clausius-Clapeyron que foi ajustada para o nosso modelo (equação 4.22), onde o potencial spin-flip representa a pressão da equação (2.17), em que sua importância é relevante devido esta expressão, nos fornecer as entropias tanto para o estado normal quanto para o estado supercondutor, bem como, suas respectivas densidades por par de Cooper. Curiosamente, obtivemos resultados semelhantes a supercondutores hibridizados com modelos de duas bandas com hibridização V [45], onde foram investigadas as transições de fase normal e fase supercondutora, e, os efeitos da hibridização onde o parâmetro de controle é V . Esses tipos de transições são de suma importância no estudo de sistemas com temperatura finita.

A necessidade em minimizarmos essa energia através da energia livre é de justamente obtermos resultados satisfatórios para descrever a criticalidade em nosso objeto de estudo. Para isso, desenvolvemos um método numérico a partir da equação (4.14), a qual nos garante o equilíbrio entre as fases - implicando que as duas energias livres são iguais - rescrevendo a energia livre em função do gap em questão. Com isso, constatamos que o ponto de fronteira que divide a fase supercondutora e normal ocorre em $(t^*, v^*) = (0.453, 0.640)$, obtidos através da energia livre em função de δ . Por fim, nota-se que mesmo diante das diferenças numéricas entre os resultados (nossos dados com os da referência [43]), o resultado qualitativo permanece inalterado, exibindo o mesmo comportamento em ambos os trabalhos, mostrando que a presença de impurezas magnéticas em ligas metálicas estão relacionadas diretamente com a diminuição da temperatura como fora previsto por Abrikosov e Gor'kov. Isso influi no resultado

expressivo através da figura 4.6, onde pudemos analisar em quais pontos, as transições são de primeira ou segunda ordem de forma precisa, mediante ao ponto de fronteira. Agora, um caso que nos dá perspectiva nesse trabalho é: e se V fosse dependente de \mathbf{k} ? Isso nos intriga e leva-nos a pensar se a linha de primeira ordem seria mantida.

Método das Funções de Green

Nosso interesse em estudar as funções de Green está voltado no fato de que, essas funções representam uma ferramenta adequada na análise de sistemas com partículas interagentes. Com efeito, as funções de Green nos possibilitam a obtenção das 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 [48].

Podemos ainda argumentar que, mediante o uso dessa função há possibilidade em obter a intensidade espectral ou densidade de estados generalizada, a qual, por sua vez, permite a obtenção da densidade de partículas $\langle n_k \rangle_T$, a energia cinética total, a energia potencial total e, por fim, $\langle H \rangle_T$ a energia total para um sistema em interação.

Na Física teórica têm-se diversas classes de funções de Green. A diferença está na forma de tirar os valores médios. Assim, se tirarmos a média no estado fundamental, ou seja, no estado $|0\rangle$, do sistema, teremos as funções de Green de teoria de campos, enquanto as funções de Green obtidas tirando a média sobre um ensemble estatístico darão a função de Green da Mecânica estatística (tempo) ou Termodinâmica (temperatura).

Aqui, iremos estabelecer as definições e propriedades das funções de Green, obtendo as equações de evolução para as mesmas, e da mesma maneira introduziremos as funções de correlação e representações espectrais. Um de nossos objetivos é determinar as equações do movimento que descrevem nosso sistema. O que faremos é encontrar uma das quatro correlações que corresponde ao momento nulo dos pares de Cooper. Para isso, o formalismo que iremos utilizar é o formalismo das funções de Green de Zubarev, os quais são obtidos ao tirar a média sobre o ensemble grand-canônico.

A.1 Funções de Green Retardada, Avançada e Causal

Segundo a definição de Zubarev [40], as funções de Green são:

$$G_r(t, t') \equiv \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_r = \frac{1}{i} \theta(t - t') \langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T * \left(\frac{i}{i} \right)$$

$$G_r(t, t') \equiv \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_r = -i \theta(t - t') \langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T \quad (\text{A.1})$$

que é a função de Green retardada $G_r(t, t')$. Agora, iremos escrever a função de Green avançada, portanto,

$$G_a(t, t') \equiv \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_a = i \theta(t' - t) \langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T \quad (\text{A.2})$$

E, por fim, a função de Green Causal,

$$G_c(t, t') \equiv \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_c = \frac{1}{i} \langle\{\hat{T}\hat{A}(t); \hat{B}(t')\} \rangle_T * \left(\frac{i}{i} \right)$$

$$G_c(t, t') \equiv \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_c = -i \langle\{\hat{T}\hat{A}(t); \hat{B}(t')\} \rangle_T \quad (\text{A.3})$$

o fator $\theta(t - t')$ implica que $t = t'$. Esse fator é chamado de função degrau ou função de Heaviside e, faz com que nenhuma das funções de Green estejam definidas para $t = t'$. Essa função é dada por:

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1, & \text{para } t > t' \\ 0, & \text{para } t < t' \end{cases}$$

onde,

$$\frac{d}{dt} \theta(t - t') = \delta(t - t')$$

ou ainda,

$$\frac{d}{dt} \theta(t' - t) = -\delta(t' - t)$$

as propriedades comutativas e anticomutativas são dadas por:

$$[\hat{A}(t); \hat{B}(t')]_\eta = \hat{A}(t)\hat{B}(t') - \eta\hat{B}(t')\hat{A}(t) \quad (\text{A.4})$$

$$\{\hat{A}(t); \hat{B}(t')\}_\eta = \hat{A}(t)\hat{B}(t') + \eta\hat{B}(t')\hat{A}(t) \quad (\text{A.5})$$

em que $\eta = \pm 1$, onde $\eta = +1$ (bósons) e $\eta = -1$ (férmions). Agora, definiremos o operador de ordenamento temporal que põe à esquerda o operador de maior tempo, podendo haver mudança de sinal (η) durante a inversão, pode ser definido como:

$$\hat{T}\{\hat{A}(t); \hat{B}(t')\} = \theta(t - t')\hat{A}(t)\hat{B}(t') + \eta\theta(t' - t)\hat{B}(t')\hat{A}(t)$$

A.1.1 Funções de correlação temporal

A equação (A.1) nos mostra a função de Green retardada cuja dependência temporal é explicitamente dada por:

$$\langle \psi \rangle_T \equiv \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\psi] \quad (\text{A.6})$$

em que $\beta = \frac{1}{k_B T}$, sendo que \hat{H} é o operador hamiltoniano, μ é o potencial químico e \hat{N} é o número total de partículas. Portanto,

$$\Xi \equiv \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\psi] = \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}}\psi]$$

onde, por definição:

$$\mathcal{H} = \hat{H} - \mu\hat{N}$$

Em geral, tratamos com sistema com muitos corpos, havendo a necessidade em introduzir uma função mais geral, as chamadas Funções de Correlação Temporal entre os pares de operadores, definida como:

$$F_{AB}(t, t') = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$$

ou

$$F_{AB}(t, t') = \langle \hat{B}(t)\hat{A}(t') \rangle$$

Fazemos a média estatística sobre o ensemble grand-canônico já que isso permite considerar os números de ocupação, n_i , como independente entre si.

Dessa forma, os operadores dependentes do tempo na representação de Heisenberg onde,

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}t} \hat{A} e^{-i\mathcal{H}t} \quad (\text{A.7})$$

$$B(t') = e^{i\mathcal{H}t'} \hat{B} e^{-i\mathcal{H}t'}$$

Essas funções de correlação são obtidas através das funções de Green. Para verificarmos que, pela definição, as funções de Green (r,a,c) dependem de t e t' através da diferença $t - t'$. Assim, através da equação (A.6), podemos calcular a média desses operadores $\hat{A}(t)$ e $\hat{B}(t')$ como:

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle_T = \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{A}(t)\hat{B}(t')] \quad (\text{A.8})$$

Substituindo (A.6) em (A.8), temos:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle_T &= \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{H}t} \hat{A} e^{-i\mathcal{H}t} e^{i\mathcal{H}t'} \hat{B} e^{-i\mathcal{H}t'}] \\
&= \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{H}(t-t')} \hat{A} e^{-i\mathcal{H}(t-t')} \hat{B}] \\
&= \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} \hat{A}(t-t') \hat{B}]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Portanto, podemos chamar

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = \langle \hat{A}(t-t')\hat{B} \rangle \equiv F_{AB}(t-t')$$

Comparando (A.8) com (A.9),

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle &= \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} \hat{A}(t)\hat{B}(t')] \\
&= \frac{1}{\Xi} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} \hat{A}(t-t')\hat{B}] \\
&= \langle \hat{A}(t-t')\hat{B} \rangle
\end{aligned}$$

Por fim, as funções de correlação são definidas como,

$$F_{AB}(t-t') = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$$

ou

$$F_{AB}(t, t') = F_{AB}(t-t')$$

A.1.2 Equações de Evolução para as funções de Green (Equações do Movimento de Heisenberg)

Os operadores descritos na subseção anterior, satisfazem a equação de evolução ou equação de movimento de Heisenberg,

$$\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \frac{d}{dt} (e^{i\mathcal{H}t} \hat{A} e^{-i\mathcal{H}t}) = i\mathcal{H} e^{i\mathcal{H}t} \hat{A}(t) e^{-i\mathcal{H}t} - e^{i\mathcal{H}t} \hat{A}(t) (i\mathcal{H}) e^{-i\mathcal{H}t} * \begin{pmatrix} i \\ \cdot \\ i \end{pmatrix}$$

$$\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = -\frac{1}{i} \mathcal{H} e^{(i\mathcal{H}t - \mathcal{H}t)} \hat{A}(t) + e^{(i\mathcal{H}t - \mathcal{H}t)} \hat{A}(t) (\mathcal{H}) \frac{1}{i}$$

$$i \frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \hat{A}(t) \mathcal{H} - \mathcal{H} \hat{A}(t)$$

$$i \frac{d}{dt} \hat{A}(t) = [\hat{A}(t), \mathcal{H}]$$

ou ainda,

$$\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = -i [\hat{A}(t), \mathcal{H}] \quad (\text{A.10})$$

Em que, a equação acima é descrita como a equação de movimento de Heisenberg. Agora, iremos tratar as equações do movimento para a função de Green Retardada (G_r), por exemplo:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_r(t, t') &= -i \left\{ \frac{d}{dt} \theta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T + \theta(t-t') \left\langle \left[\frac{d\hat{A}(t)}{dt}; \hat{B}(t') \right] \right\rangle_T \right\} * \left(\frac{i}{i} \right) \\ &= \frac{1}{i} \left\{ \frac{d}{dt} \theta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T + \theta(t-t') \left\langle \left[\frac{d\hat{A}(t)}{dt}; \hat{B}(t') \right] \right\rangle_T \right\} \\ i \frac{d}{dt} G_r(t, t') &= \frac{d}{dt} \theta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T + \theta(t-t') \left\langle \left[\frac{d\hat{A}(t)}{dt}; \hat{B}(t') \right] \right\rangle_T \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

Realizando as devidas substituições, ou seja, usando o argumento que existe relação entre a função descontínua $\theta(t)$ e a Delta de Dirac $\delta(t)$ e substituindo (A.10) em (A.11), teremos:

$$i \frac{d}{dt} G_r(t, t') = \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T - i \theta(t-t') \langle [[\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t')] \rangle_T \quad (\text{A.12})$$

Notemos que o segundo membro do lado direito da equação (A.12) surge como uma nova Função de Green (expressão que se assemelha a equação (A.1)). Nesse caso, obtemos a equação do movimento para essa função, logo:

$$i \frac{d}{dt} G_r(t, t') = \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T + \langle \langle [\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t') \rangle \rangle_r \quad (\text{A.13})$$

A partir de agora, podemos utilizar o mesmo arcabouço matemático para demonstrar as outras funções de Green. Vejamos o caso para a Função de Green Avançada onde, derivando a equação (A.2), temos:

$$\frac{d}{dt}G_a(t, t') = i \left\{ \frac{d}{dt}\theta(t' - t)\langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')]\rangle_T + \theta(t' - t) \left\langle \left[\frac{d}{dt}\hat{A}(t); \hat{B}(t') \right] \right\rangle_T \right\} * \left(\frac{i}{i} \right) \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{d}{dt}G_a(t, t') = -\frac{1}{i} \left\{ \frac{d}{dt}\theta(t' - t)\langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')]\rangle_T + \theta(t' - t) \left\langle \left[\frac{d}{dt}\hat{A}(t); \hat{B}(t') \right] \right\rangle_T \right\}$$

Realizando as devidas substituições, a expressão acima torna-se:

$$i \frac{d}{dt}G_a(t, t') = \delta(t' - t)\langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')]\rangle_T - \theta(t' - t) \left\langle \left[\frac{d}{dt}\hat{A}(t); \hat{B}(t') \right] \right\rangle_T$$

$$i \frac{d}{dt}G_a(t, t') = \delta(t' - t)\langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')]\rangle_T + i\theta(t' - t)\langle[[\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t')]\rangle_T \quad (\text{A.15})$$

Da mesma forma que a equação (A.12), novamente, surge uma nova função de Green. Dessa forma, obtemos outra equação do movimento de Heisenberg para a Função de Green avançada, então:

$$i \frac{d}{dt}G_a(t, t') = \delta(t' - t)\langle[\hat{A}(t); \hat{B}(t')]\rangle_T + \langle\langle[\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t')\rangle\rangle_a \quad (\text{A.16})$$

E, por fim, iremos determinar a Função de Green Causal. Nosso ponto de partida será da equação (A.3), onde, iremos fazer a sua derivada e substituiremos o operador de ordenamento temporal, então:

$$\frac{d}{dt}G_c(t, t') = \frac{d}{dt} \left\{ -i\langle\hat{T}\{\hat{A}(t), \hat{B}(t')\}\rangle \right\} = -i \frac{d}{dt} \left\{ \theta(t - t')\hat{A}(t)\hat{B}(t') + \eta\theta(t' - t)\hat{B}(t')\hat{A}(t) \right\}$$

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt}G_c(t, t') &= \left\langle \left[\frac{d}{dt}\theta(t - t') \right] \hat{A}(t)\hat{B}(t') + \theta(t - t') \frac{d}{dt}\hat{A}(t)\hat{B}(t') \right\rangle_T + \\ &+ \left\langle \eta \left[\frac{d}{dt}\theta(t' - t) \right] \hat{B}(t')\hat{A}(t) + \eta\theta(t' - t)\hat{B}(t') \frac{d}{dt}\hat{A}(t) \right\rangle_T \end{aligned}$$

Lembrando que $\delta(t - t') = -\delta(t' - t)$ e, aplicando (A.6) e (A.10), teremos:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt}G_c(t, t') &= \langle\delta(t - t')\hat{A}(t)\hat{B}(t') - i\theta(t - t')[\hat{A}(t), \mathcal{H}]\hat{B}(t')\rangle - \\ &- \langle\eta\delta(t' - t)\hat{B}(t')\hat{A}(t) - i\eta\theta(t' - t)\hat{B}(t')[\hat{A}(t), \mathcal{H}]\rangle \end{aligned}$$

evidenciando $\delta(t - t')$,

$$i\frac{d}{dt}G_c(t, t') = \langle \delta(t - t')(\hat{A}(t)\hat{B}(t') + \eta\hat{B}(t')\hat{A}(t)) \rangle - \langle i\theta(t - t')[\hat{A}(t), \mathcal{H}]\hat{B}(t') - \eta\delta(t' - t)\hat{B}(t')[\hat{A}(t), \mathcal{H}] \rangle \quad (\text{A.17})$$

Da equação (A.17), o primeiro membro do lado direito é dado pela expressão (A.5) e o segundo membro surge como uma nova Função de Green. Portanto, para $\eta = -1$ a nova equação do movimento de Heisenberg será escrita como:

$$i\frac{d}{dt}G_c(t, t') = \delta(t - t')\langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle_T + \langle \langle [\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t') \rangle \rangle_c \quad (\text{A.18})$$

Diante de todos esses cálculos, fica evidente que as três Funções de Green satisfazem a mesma equação do movimento de Heisenberg, sendo escrita de forma geral:

$$i\frac{d}{dt}G_j(t, t') = \delta(t - t')\langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle_T + \langle \langle [\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t') \rangle \rangle_j \quad (\text{A.19})$$

É possível notar que a equação do movimento de Heisenberg gera uma nova Função de Green de ordem superior, desse modo, para que essas equações sejam desenvolvidas, é necessário que elas sejam desacopladas reduzindo o sistema em uma cadeia finita de equações. Como estamos tratando com um sistema de simetria translacional temporal, ou seja, desde que as Funções de Green dependam da diferença nos tempos ($t - t'$), definiremos a transformada de Fourier da seguinte maneira:

$$G_r(E) = \mathcal{F}\{G_r(t - t')\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(t - t')e^{iE(t-t')}d(t - t') \quad (\text{A.20})$$

e a sua inversa que é dada por:

$$G_r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E)e^{-iEt}dE \quad (\text{A.21})$$

A função delta de Dirac é expressa por:

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iE(t-t')}dE \quad (\text{A.22})$$

A transformada de Fourier temporal da equação do movimento da Função de Green Retardada, pode ser escrita em função da transformada inversa derivando a equação (A.21), logo:

$$i\frac{d}{dt}G_r(t) = i\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E)e^{-iEt}dE = -\frac{i^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} EG_r(E)e^{-iEt}dE = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} EG_r(E)e^{-iEt}dE$$

Comparando com as equações (A.20) e (A.21). temos:

$$EG_r(e) = \mathcal{F} \left\{ i \frac{d}{dt} G_r(t) \right\} \quad (\text{A.23})$$

Substituindo a equação da transformada de Fourier em (A.19),

$$\mathcal{F} \left\{ i \frac{d}{dt} G_r(t) \right\} = \mathcal{F} \{ \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle_T \} + \mathcal{F} \{ \langle \langle [\hat{A}(t), \mathcal{H}]; \hat{B}(t') \rangle \rangle_j \} \quad (\text{A.24})$$

Por fim,

$$E \langle \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle \rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle + \langle \langle [\hat{A}, \hat{B}]; \hat{B} \rangle \rangle_E \quad (\text{A.25})$$

ou ainda,

$$\langle \langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle + \langle \langle [\hat{A}, \mathcal{H}]; \hat{B} \rangle \rangle_E \quad (\text{A.26})$$

E, finalmente, podemos escrever a equação (A.25) em termos da frequência e fazendo $\hbar = 1$, então:

$$\omega \langle \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle \rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \langle \{ \hat{A}, \hat{B} \} \rangle + \langle \langle [\hat{A}, \hat{B}]; \hat{B} \rangle \rangle_\omega \quad (\text{A.27})$$

Portanto, esta é a equação do movimento de Heisenberg da Função de Green $\langle \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle \rangle_E$ que será uma ferramenta importante no desenvolvimento de nossos estudos. Note que, realizamos uma substituição no primeiro termo do lado esquerdo da equação (A.27) dos "colchetes" (que representam as propriedades comutativas) para "chaves", cujas propriedades obedecem às regras anti-comutativas, pois, estamos tratando com partículas que obedecem as estatísticas de Fermi-Dirac. As funções de Green de tempo duplo (segundo termo lado direito) são de ordens superiores. De um modo mais explicativo, as Funções de Green dão possibilidades na criação de uma cadeia de equações do movimento acopladas, cuja condição de contorno são dadas por representações espectrais.

A.2 Representação Espectral

Seja $|\nu\rangle$ o autovalor da Hamiltoniana \mathcal{H} e E_ν seu correspondente autovalor, então:

$$\mathcal{H}|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle \quad (\text{A.28})$$

Como já definimos as funções de correlação temporal, sendo elas:

$$F_{AB}(t-t') \equiv \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle \quad (\text{A.29})$$

$$F_{BA}(t' - t) \equiv \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle \quad (\text{A.30})$$

Assim, surge a ideia de que podemos substituir a equação (A.9) em (A.30), logo:

$$\begin{aligned} F_{BA}(t' - t) &\equiv \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Tr}(e^{\beta \mathcal{H}} \hat{B}(t') \hat{A}(t)) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{\beta \mathcal{H}} \hat{B}(t') \hat{A}(t) | \nu \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Substituindo a equação (A.7) em (A.31), teremos:

$$\begin{aligned} F_{BA}(t' - t) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta \mathcal{H}} e^{i \mathcal{H} t'} \hat{B} e^{-i \mathcal{H} t'} e^{i \mathcal{H} t} \hat{A} e^{-i \mathcal{H} t} | \nu \rangle \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{i \mathcal{H} t'} \hat{B} e^{-i \mathcal{H} t'} e^{i \mathcal{H} t} \hat{A} e^{-i \mathcal{H} t} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

O que fizemos no processo acima foi escrever os operadores $\hat{A}(t)$ e $\hat{B}(t')$ na representação de Heisenberg, igualmente, a equação (A.7), lembrando que Ξ é a grand função de partição do sistema. A seguir, iremos aplicar o princípio de completeza na equação (A.32),

$$\begin{aligned} F_{BA}(t' - t) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | e^{i \mathcal{H} t'} \hat{B} e^{-i \mathcal{H} t'} | \mu \rangle \langle \mu | e^{i \mathcal{H} t} \hat{A} e^{-i \mathcal{H} t} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{i E_{\nu} t'} e^{-i E_{\mu} t'} e^{i E_{\mu} t} e^{-i E_{\nu} t} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{i E_{\nu} (t' - t)} e^{-i E_{\mu} (t' - t)} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{-i (E_{\nu} - E_{\mu}) (t' - t)} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

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

$$F_{BA}(t' - t) = \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) e^{i \omega (t' - t)} d\omega \quad (\text{A.34})$$

onde J_{BA} é a chamada **intensidade espectral**, e está definida em termos de ω , sendo que $E_{\mu} - E_{\nu} = \omega$. O que fica evidente é que, essas informações são dadas sobre as energias de excitações do sistema, vejamos:

$$J_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{BA}(t' - t) e^{i \omega (t' - t)} d(t' - t) \quad (\text{A.35})$$

Substituindo (A.34) e (A.35) em (A.34), teremos as representações espectrais das funções de Green,

$$J_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(E_\nu - E_\mu - \omega)(t-t')} d(t-t')$$

em que, $\langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle = \hat{B}_{\nu\mu}$ $\langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle = \hat{A}_{\mu\nu}$, assim:

$$\begin{aligned} J_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \hat{B}_{\nu\mu} \hat{A}_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(E_\nu - E_\mu - \omega)(t-t')} d(t-t') \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \hat{B}_{\nu\mu} \hat{A}_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i[(E_\mu - E_\nu) - \omega](t-t')} d(t-t') \end{aligned}$$

Lembrando que a equação (A.22) a Função Delta de Dirac por definição é dada como:

$$\delta(E_\mu - E_\nu - \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i[(E_\mu - E_\nu) - \omega](t-t')} d(t-t') \quad (\text{A.36})$$

Onde, finalmente, temos:

$$J_{BA}(\omega) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\nu, \mu} \hat{B}_{\nu\mu} \hat{A}_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} \delta(E_\mu - E_\nu - \omega) \quad (\text{A.37})$$

De forma análoga,

$$F_{AB}(t-t') = \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{A.38})$$

Portanto, as equações (A.34) e (A.36) são as representações espectrais para as funções de correlação temporal.

A.3 Representações espectrais para as Funções de Green Avançada e Retardada

Introduzindo as componentes de Fourier para as Funções de Green retardada, teremos:

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E) e^{-iE(t-t')} dE \quad (\text{A.39})$$

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(t-t') e^{iE(t-t')} d(t-t') \quad (\text{A.40})$$

Inserindo (A.1) em (A.40),

$$G_r(E) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{iE(t-t')} \theta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle_T$$

$$G_r(E) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{iE(t-t')} \theta(t-t') (\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle - \eta \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle_T) \quad (\text{A.41})$$

Substituindo as representações espectrais (A.34) e (A.38) e fazendo $t' = 0$, a expressão (A.41) tornar-se-á,

$$G_r(E) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d(t) e^{iE(t)} \theta(t) \left(J_{BA}(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega t} d\omega - \eta \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \right)$$

Portanto, a expressão acima torna-se:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E-\omega)t} \theta(t) \quad (\text{A.42})$$

Podemos escrever a Função de Heaviside $\theta(t)$ da seguinte maneira:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t} \delta(t) \iff \varepsilon \rightarrow 0 \quad ; (\varepsilon > 0) \quad (\text{A.43})$$

ou ainda,

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixt} dx \quad (\text{A.44})$$

Reescrevendo a função de Heaviside na forma integral,

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ixt}}{x + i\varepsilon} dx \quad ; \quad \varepsilon \rightarrow 0^+ \quad (\text{A.45})$$

Realizando as devidas substituições, ou seja, substituindo (A.44) em (A.42), resultará em,

$$G_r(E) = \frac{i}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x + i\varepsilon} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(E-\omega-x)t} dt \quad (\text{A.46})$$

Relembrando que, a função delta pode ser escrita como:

$$\delta(E - \omega - x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(E-\omega-x)t} dt$$

Deste modo, a equação (A.46) irá se configurar,

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{BA}(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x + i\varepsilon} \delta(E - \omega - x) \quad (\text{A.47})$$

Da propriedade da função delta de Dirac, a equação (A.47) pode ser reescrita:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{BA}(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{E - \omega + i\varepsilon} \quad (\text{A.48})$$

De forma análoga, a Função de Green avançada é dada por:

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{BA}(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{E - \omega - i\varepsilon} \quad (\text{A.49})$$

Devido a similaridade entre (A.48) e (A.49), consideraremos E como sendo uma variável complexa, deste modo, estenderemos os resultados das funções de Green sejam analíticas no plano complexo E. Por esse motivo, assumimos que E é uma variável complexa. Portanto, os resultados obtidos reduzindo essas funções,

$$G(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{BA}(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega} \begin{cases} G_r(E), & \text{se } \text{Im}E > 0 \\ G_a(E), & \text{se } \text{Im}E < 0 \end{cases} \quad (\text{A.50})$$

Com isso, possibilita-se mostrar que $G_r(e)$ pode ser analiticamente contínua no semiplano superior do plano complexo e $G_r(e)$ contínua no semiplano inferior do mesmo plano complexo, ambas, singulares sobre o eixo real, ou seja, em $\text{Im}(E) = 0$ cuja representação é baseada nas excitações do sistema. Assim, podemos considerar $G_r(e)$ e $G_a(e)$ como componentes de uma mesma função de variável E. Sabendo quem é $G(E)$, há a possibilidade em determinar a densidade espectral $J(\omega)$ da relação,

$$2\pi i \delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{x - i\varepsilon} - \frac{1}{x + i\varepsilon} \right)$$

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = -i(e^{\beta\omega - \eta})J(E) \quad (\text{A.51})$$

onde ω é real. De fato, a diferença entre (A.48) e (A.49), temos:

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) \left(\frac{1}{E - \omega + i\varepsilon} - \frac{1}{E - \omega - i\varepsilon} \right) d\omega \quad (\text{A.52})$$

Realizando algumas substituições, onde,

$$\delta(E - \omega) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{E - \omega - i\varepsilon} - \frac{1}{E - \omega + i\varepsilon} \right\} \quad (\text{A.53})$$

podendo ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{E - \omega \pm i\varepsilon} = P \left(\frac{1}{E - \omega} \right) \mp i\pi\delta(E - \omega) \quad (\text{A.54})$$

P é o valor principal da integral, onde $\varepsilon \rightarrow 0$ e $\varepsilon > 0$. Mediante a esses resultados, finalmente a expressão (A.51) pode ser comprovada. Portanto,

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = -i \int_{-\infty}^{i\infty} J(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta)\delta(E - \omega)d\omega = -i(e^{\beta\omega} - \eta)J(E) \quad (\text{A.55})$$

A densidade espectral pode ser obtida realizando alguns pequenos procedimentos matemáticos na equação (A.55), vejamos:

$$\begin{aligned} G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) &= -i(e^{\beta\omega} - \eta)J(E) * \begin{pmatrix} i \\ i \end{pmatrix} = \frac{-i^2}{i}(e^{\beta\omega} - \eta)J(E) = \\ &= \frac{1}{i}(e^{\beta\omega} - \eta)J(E) \end{aligned}$$

Reescrevendo esta equação em função da frequência, o resultado é:

$$J(\omega) = i \frac{G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta} \quad ; \quad \varepsilon \rightarrow 0^+ \quad (\text{A.56})$$

Substituindo esse resultado na expressão (A.34),

$$F_{BA}(t' - t) = \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle_T = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta} e^{i\omega(t'-t)} d\omega \quad (\text{A.57})$$

Portanto, tendo conhecimento de quem é a Função de Green, esta nos dá há possibilidade na obtenção da função de correlação. Em nosso sistema, consideramos o fato de $t = t'$ e $G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = \text{Im}(G(\omega))$, a função de correlação dada pela equação (A.57), será reescrita na forma:

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\omega) \text{Im}(\langle \langle \hat{B}; \hat{A} \rangle \rangle_{\omega}) \quad (\text{A.58})$$

A equação (A.58) é conhecida como *Teorema do Salto*.

Referência Bibliográfica

- [1] REGAL, C.; GREINER, M.; JIN, D. S. “Observation of resonance condensation of fermionic atom pairs”, *Physical review letters*, APS, vol. 92, no. 4, p. 040403, 2004.
- [2] M. W. Zwierlein, J. R. Abo-Shaeer, A. Schirotzek, C. H. Schunck et. al. “Vortices and super uidity in a strongly interacting fermi gas,”*Nature*, Nature Publishing Group, vol. 435, no. 7045, pp. 1047-1051, 2005.
- [3] L. N. Cooper, “Bound electron pairs in a degenerate fermi gas,”*Physical Review*, APS, vol. 104, no. 4, p. 1189, 1956.
- [4] H. K. ONNES, “The discovery of superconductivity,”*Commun. Phys. Lab*, vol. 12, p. 120, 1911.
- [5] V. L. GINZBURG, “Superconductivity: the day before yesterday-yesterday-today-tomorrow,”*Physics-Uspekhi*, IOP Publishing, vol. 43, no. 6, p. 573, 2000.
- [6] H. K. ONEES, “Experiments on the possible influence of contact with as ordinary conductor upon the superconductivity of mercury,”*Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)*, vol. 14, pp. 113-813, 1911.
- [7] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. “Ein neuer effekt bei eintritt der supra-leitfähigkeit,”*Naturwissenschaften*, Springer-Verlag, vol. 21, no. 44, p. 787-788, 1933.
- [8] W. BUCKEL and R. KLEINER, *Superconductivity: fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, 2008.
- [9] J. KONDO, Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of theoretical physics*, Oxford University Press, vol. 32, no. 1, p. 37-49, 1964.
- [10] T. HERRMANSDÖRFER, V. Heera, O. Ignatchik, M. Uhlarz, A. Mücklich,

- M. Posselt, H. Reuther, B. Schmidt, K. H. Heinig, W. Skopura, et al., “Superconducting state in a gallium-doped germanium layer at low temperatures”. *Physical review letters*, vol. 102, no. 21, p. 217003, 2009.
- [11] Y. SAITO, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, et al. “Superconductivity protected by spin valley locking in ion-gated Mos 2,” *Nature Physics*, vol.12, no. 2, p. 144-149, 2016.
- [12] CHOI, S. et al. Switching magnetism and superconductivity with spin-polarized current in iron-based superconductor. *Physical review letters*, APS, v. 119, n. 22, p. 227001, 2017.
- [13] ABRIKOSOV, A. A.; GOR'KOV, L. P. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Zhur. Eksptl'. i Teoret. Fiz., Inst. of Problems in Physics, Academy of Sciences, USSR*, v. 39, 1960.
- [14] JACCARINO, V.; PETER, M. Ultra-high-eld superconductivity. *Physical Review Letters*, APS, v. 9, n. 7, p. 290, 1962.
- [15] MEUL, H. et al. Observation of magnetic-eld-induced superconductivity. *Physical review letters*, APS, vol. 53, no. 5, p. 497, 1984.
- [16] M. H. Anderson, et al. Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor. *Science* 269, 198-201 (1995).
- [17] K. B. Davis, et al. Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.* 75, 3969-3973 (1995).
- [18] C. Regal, et al. Observation of Resonance Condensation of Fermionic Atom Pairs. *Phys. Rev. Lett.* 92, 040403 (2004).
- [19] M. Zwierlein, et al. Vortices and superfluidity in a strongly interacting Fermi gas. *Nature* 435, 1047-1051 (2005).
- [20] [5] L. N. Cooper. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Phys. Rev.* 104, 1189-1190 (1956).
- [21] REGAL, C.; JIN, D. Experimental realization of bcs-bec crossover physics with a fermi gas of atoms. *arXiv preprint cond-mat/0601054*, 2006.

- [22] J. BARDEEN, "Cooper In and schrieffer jr," *Phys. Rev*, vol. 108, p. 1175, 1957.
- [23] F. WANG, D. H. LEE, "The electron-pairing mechanism of iron-based superconductors," *Science*, American Association for the Advancement of Science, vol. 332, no. 6026, pp. 200-204, 2011.
- [24] M. TAUPIN, *Study of the magnetic heavy fermions UCoGe and YbRh2Si2 by transport measurements*, PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2013.
- [25] NOMURA, Y.; ARITA, R. Ab initio downfolding for electron-phonon coupled systems: constrained density-functional perturbation theory (cdfpt). arXiv preprint arXiv:1509.01138, 2015.
- [26] Navinder Singh. Thermodynamical phase transitions, the mean-field theories, and the renormalization (semi)group: A pedagogical introduction. ArXiv, 2014.
- [27] GASKELL, D. R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973; capítulo 7: Phase Equilibria in a one-component system, item 7.4 - Free energy as a function of temperature and pressure, p. 164-167.
- [28] DeHOFF, R. T. Thermodynamics in Materials Science, McGraw-Hill, New York, 1993, p.143.
- [29] Moises Fabiano Pereira da Silva Junior. Comparação de métodos computacionais para o estudo da termodinâmica de sistemas com interações de longo alcance. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, 2016.
- [30] Herbert B. Callen. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Singapura, John wiley and sons, 1985.
- [31] Oliver L. I. Brown, Journal of Chemical Education, American Chemical Society, August 1, 1951.
- [32] REX, A.; FINN, C. Finn's Thermal Physics. [S.l.]: CRC Press, 2017.
- [33] Moore, W. J.; Físico-química, EDUSP/Edgar Blucher: São Paulo, 1976, vol. 1; Tinoco, I.; Sauer, K.; Wang, J.; Physical Chemistry: principles and applications in biological science, 3rd ed., Prentice-Hall: New Jersey, 1995; Alberty, R. A.; Physical Chemistry, 7th ed., John Wiley: New York, 1987; Eggers, D. F.; Gregory, N. W.; Halsey, G. D.; Rabinovitch, B. S.; Physical Chemistry,

Wiley Interscience: New York, 1964; Pilla, L.; Físico-química, LTC: Rio de Janeiro, 1979, vol. 1; Rowlinson, J. S.; Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths: London, 1959; Chagas, A. P.; Termodinâmica Química, Ed. da UNICAMP: Campinas, 1999; Castellan, op. cit..

[34] M. Iavarone, G. Karapetrov, J. Fedor, D. Rosenmann, T. Nishizaki, and N. Kobayashi, "The local effect of magnetic impurities on superconductivity in Co_xNbSe_2 and Mn_xNbSe_2 single crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, vol. 22, no. 1, p. 015501, 2009.

[35] ABRIKOSOV, A.; GORKOV, L. Zhetf, 39, 1781,(1961). Sov. Phys. JETP, v. 12, p. 1243, 1961.

[36] J. KONDO, Resistance minimum in dilute magnetic alloys. Progress of theoretical physics, Oxford University Press, vol. 32, no. 1, p. 37-49, 1964.

[37] T. KASUYA, A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on zener's model. Progress of theoretical physics, Oxford University Press, v. 16, n. 1, p. 45-57, 1956.

[38] JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. Rare earth magnetism. [S.l.]: Clarendon Press Oxford, 1991.

[39] HEWSON, A. C. The Kondo problem to heavy fermions. [S.l.]: Cambridge university press, 1997. v. 2.

[40] ZUBAREV, D. Double-time green functions in statistical physics. Sov. Phys. Usp, v. 3, n. 3, p. 320-345, 1960.

[41] CONTINENTINO, M.; TAVARES, I. Interior gap superconductivity in heavy fermions. Physica B: Condensed Matter, Elsevier, v. 403, n. 5-9, p. 764-765, 2008.

[42] TINKHAM, M. Introduction to superconductivity. [S.l.]: Courier Corporation, 2004.

[43] SALMON, O. D. R. et al. First-order phase transition by a spin-flip potential in BCS superconductivity. Physica C: Superconductivity and its Applications, Elsevier, v. 564, p. 75-79, 2019.

[44] CRISANTI, A.; LEUZZI, L. Stable solution of the simplest spin model for inverse freezing. Physical review letters, APS, v. 95, n. 8, p. 087201, 2005.

- [45] G. M. Japiassú, M. A. Continentino, and A. Troper, Mean-field treatment of the hybridization influence on narrow-band superconductivity, *Physical Review B*, vol. 45, no. 6, p. 2986, 1992.
- [46] S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno, First-order superconducting transition Sr_2RuO_4 , *Physical review letters*, vol. 110, no. 7, p. 077003, 2013.
- [47] P. Fulde and R. A. Ferrell, Superconductivity in a strong spin-exchange field, *Physical Review*, vol. 135, no. 3A, p. A550, 1964.
- [48] H. N. Nazareno, *Mecânica estatística e funções de Green*. Ed. da Universidade de Brasília, 1986.
- [49] A. J. Fischer e M. E. J. Newman J. J. Binney, N. J. Dowrick. *The theory of Critical Phenomena*. Oxford, Oxford University Press, 1992.