

Capítulo 19

Sistemas de muitos férmions

O ferramental introduzido no capítulo 18 nos capacita tratar de problemas de muitos corpos em M.Q. que não podem ser reduzidos a problemas efetivos de uma partícula. Até aqui apenas aplicações da M.Q. para problemas de uma única partícula, ou em problemas que poderiam ser reduzidos a uma única partícula efetiva tinham sido considerados. Trataremos neste capítulo de alguns modelos que descrevem sistemas de muitos férmions, com ampla aplicação em estrutura eletrônica de moléculas e sólidos.

19.1 Troca

O termo troca (do inglês “exchange”) é usado para as propriedades de sistemas de muitos férmions que são consequências diretas da antissimetria da função de estado mediante a permutação de partículas. Como exemplo, consideremos um hamiltoniano de dois elétrons livres: $H = -(\hbar^2/2M)(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)$. Na ausência de interação, esse problema é completamente separável e a autofunção de H terá a forma de produto: $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}_2}$. Se o postulado de simetrização puder ser ignorado, o produto dessas duas autofunções irá descrever estados estacionárias do sistema e a distribuição de probabilidade em posição, $|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2$, não exibirá qualquer correlação entre a posição das duas partículas.

Porém o postulado de simetrização exige que a função de estado total de sistemas fermiônicos deve mudar de sinal perante a permutação dos elétrons. Isso nos obriga a construir uma função de onda que é uma combinação linear

simetrizada:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_1} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}_2} \pm e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_2} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}_1} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \left[e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}/2} \pm e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}/2} \right],\end{aligned}\quad (19.1)$$

em que $\mathbf{R} = (\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2)/2$ é a coordenada do centro de massa e $\mathbf{r} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ é a separação entre os elétrons. O termo de sinal positivo ($\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ simétrico) é usado para o estado antissimétrico de singleto e o termo de sinal negativo ($\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ anti-simétrico) é usado para o termo simétrico de tripleto, de forma que os estados de 2 elétrons é sempre anti-simétrico quando considerando suas distribuições espaciais e de spin.

A densidade de probabilidade em posição para cada caso, singleto e tripleto, respectivamente, são dadas por: $|\Psi_+(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = 2|\cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}/2]|^2$ e $|\Psi_-(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = 2|\sin[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}/2]|^2$. Note que ambas posições estão correlacionadas mesmo que não exista interação entre os elétrons. Essa é uma consequência direta da indistinguibilidade dos elétrons e do postulado da simetria.

19.1.1 O mar de Fermi

Consideremos um número arbitrário N de elétrons não interagentes. Para não acrescentar mais dificuldade ao problema, consideremos que os elétrons estão ligados por um potencial externo $W(\mathbf{x})$, tal que temos um conjunto de autofunções de energia, $\{\phi_j(\mathbf{x})\}$, chamados de “orbitais”. Esses orbitais é que serão usados como funções da base. Denotaremos o rótulo $\alpha = (j, \sigma)$ em que j indica a componente do orbital e $\sigma = \pm 1$ indica um dos autovalores da componente de spin. O estado fundamental desse sistema é chamado **mar de Fermi** e consiste dos N elétrons ocupando os estados de menor energia:

$$|F\rangle = \prod_{\alpha \leq N} C_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle. \quad (19.2)$$

Podemos calcular a correlação usando o operador de densidade número (ver §18.4.2). Definindo-o para estados de spin, chamado de **operador densidade de spin**, temos:

$$n_{\sigma}(\mathbf{x}) = \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{x}), \quad (19.3)$$

onde definimos um operador de campo que depende do spin de acordo com (18.36):

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{x}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{x}) C_{j\sigma}. \quad (19.4)$$

Para o estado fundamental do mar de Fermi, a distribuição de partícula única é dada por $\langle F|n_\sigma(\mathbf{x})|F\rangle$ enquanto que a distribuição de pares é $\langle F|n_\sigma(\mathbf{x}_1)n_{\sigma'}(\mathbf{x}_2)|F\rangle$, que podem ser calculados utilizando o teorema de Wick (§18.4.5).

A forma mais simples de fazer esse cálculo é definir as **transformações de partícula/buraco**. Definimos o novo conjunto de operadores criação e aniquilação fermiônicos:

$$b_\alpha^\dagger = C_\alpha, \quad b_\alpha = C_\alpha^\dagger, \quad \text{cria e destroi buracos se } \alpha \text{ está ocupado,} \quad (19.5)$$

$$b_\alpha^\dagger = C_\alpha^\dagger, \quad b_\alpha = C_\alpha, \quad \text{cria e destroi partículas se } \alpha \text{ está vazio,} \quad (19.6)$$

ou seja, dizemos que b_α^\dagger cria um buraco se α está ocupado no mar de Fermi e cria uma partícula em α se o estado está fora do mar de Fermi. Esses novos operadores satisfazem:

$$b_\alpha|F\rangle = 0, \quad \forall \alpha, \quad (19.7)$$

estando α ocupado ou não, ou seja, o mar de Fermi faz o papel do estado de vácuo para os operadores de aniquilação e criação usuais. Isso torna possível a aplicação do teorema de Wick para simplificar as expressões. No caso atual, a ordem normal será tomada em relação aos operadores de partícula/buraco e a contração será em relação ao estado $|F\rangle$.

O único termo não nulo é da forma $\langle b_\alpha b_\alpha^\dagger \rangle_F$. É mais simples expressá-lo em termos dos operadores originais, logo temos duas possibilidades

$$\langle C_\alpha^\dagger C_\alpha \rangle_F = 1, \quad \text{se } \alpha \leq N \text{ (} \alpha \text{ está no mar de Fermi),} \quad (19.8)$$

$$\langle C_\alpha C_\alpha^\dagger \rangle_F = 1, \quad \text{se } \alpha > N \text{ (} \alpha \text{ está fora do mar de Fermi).} \quad (19.9)$$

Com isso, a **função distribuição de partícula única** será dada por:

$$\begin{aligned} \langle F|n_\sigma(\mathbf{x})|F\rangle &= \langle F|\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{x})\Psi_\sigma(\mathbf{x})|F\rangle \\ &= \sum_j \sum_k \phi_j^*(\mathbf{x})\phi_k(\mathbf{x})\langle F|C_{j\sigma}^\dagger C_{j\sigma}|F\rangle = \sum_{j \leq N/2} |\phi_j(\mathbf{x})|^2, \end{aligned} \quad (19.10)$$

por simplicidade, assumimos N par e somamos apenas até o orbital $j = N/2$ uma vez em cada orbital pode-se colocar dois elétrons de spins opostos. Já a **função de distribuição de duas partículas** será:

$$\langle F|n_\sigma(\mathbf{x}_1)n_{\sigma'}(\mathbf{x}_2)|F\rangle = \langle F|\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{x}_1)\Psi_\sigma(\mathbf{x}_1)\Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{x}_2)\Psi_{\sigma'}(\mathbf{x}_2)|F\rangle. \quad (19.11)$$

Esse cálculo pode ser muito simplificado com o teorema de Wick (veja equação (18.57)), pois o valor esperado de ordenamentos normais são nulos.

Isso significa que o resultado desse cálculo envolverá apenas todas as possíveis contrações:

$$\begin{aligned} \langle F | n_\sigma(\mathbf{x}_1) n_{\sigma'}(\mathbf{x}_2) | F \rangle &= \left\langle \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{x}_1) \Psi_\sigma(\mathbf{x}_1) \right\rangle_F \left\langle \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{x}_2) \Psi_{\sigma'}(\mathbf{x}_2) \right\rangle_F \\ &\quad - \left\langle \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{x}_1) \Psi_{\sigma'}(\mathbf{x}_2) \right\rangle_F \left\langle \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{x}_2) \Psi_\sigma(\mathbf{x}_1) \right\rangle_F, \end{aligned} \quad (19.12)$$

as interações de spin diferente $\sigma \neq \sigma'$ não podem ocorrer (o segundo termo de (19.12) é nulo). Para os termos de spin opostos $\sigma = -\sigma'$, calculando os termos da equação (19.12) encontramos:

$$\begin{aligned} \langle F | n_\uparrow(\mathbf{x}_1) n_\downarrow(\mathbf{x}_2) | F \rangle &= \sum_{j \leq N/2} \sum_{k \leq N/2} \left\{ |\phi_j(\mathbf{x}_1)|^2 |\phi_k(\mathbf{x}_2)|^2 \right. \\ &\quad \left. - [\phi_j(\mathbf{x}_1)]^* \phi_j(\mathbf{x}_2) [\phi_k(\mathbf{x}_2)]^* \phi_k(\mathbf{x}_1) \right\}. \end{aligned} \quad (19.13)$$

Neste caso, vê-se que a anti-simetria leva a uma correlação entre partículas não interagentes.

Embora toda discussão tenha sido feita para elétrons, ela também vale para qualquer partícula de spin 1/2 desde que a interação entre as partículas possa ser desprezada.

19.1.2 A interação de troca

Consideremos dois átomos, cada um deles com um elétron. Por simplicidade, os núcleos dos átomos serão considerados como centros de força fixos nas posições \mathbf{R}_A (orbitado pelo elétron 1, de coordenada \mathbf{x}_1) e \mathbf{R}_B (orbitado pelo elétron 2, de coordenada \mathbf{x}_2). O hamiltoniano do sistema é:

$$H = \sum_{j=1}^2 \left\{ \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_j^2 + W(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_A) + W(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_B) \right\} + V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2), \quad (19.14)$$

onde $W(\mathbf{x}_j - \mathbf{R}_{A,B})$ é a interação entre o elétron j e o núcleo em $\mathbf{R}_{A,B}$ e $V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = e^2/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ é o potencial de interação entre os elétrons.

Excluindo-se os termos de interação entre os átomos vizinhos $H' = W(\mathbf{x}_2 - \mathbf{R}_A) + W(\mathbf{x}_1 - \mathbf{R}_B) + V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)$, o Hamiltoniano que sobra (H_0) teria como solução o produto de autofunções atômicas:

$$H_0 \phi_j(\mathbf{x}_1 - \mathbf{R}_A) \phi_k(\mathbf{x}_2 - \mathbf{R}_B) = (\epsilon_j + \epsilon_k) \phi_j(\mathbf{x}_1 - \mathbf{R}_A) \phi_k(\mathbf{x}_2 - \mathbf{R}_B). \quad (19.15)$$

Poderíamos, a princípio, pensar em resolver o problema usando teoria de perturbação, considerando que o hamiltoniano não perturbado H_0 são os termos que correspondem a dois átomos de hidrogênio, e a perturbação é

dada por H' . Entretanto, esse método gera complicações técnicas pois H_0 não é invariante à permutação dos elétrons, ou seja, uma autofunção simetrizada não é autofunção de H_0 .

Como alternativa, podemos usar o método variacional. Considerando a função teste:

$$\psi_{\pm}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_B(1)\phi_A(2), \quad (19.16)$$

e considerando a normalização usual dos estados atômicos: $\langle \phi_A | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | \phi_B \rangle = 1$, temos $\langle \Psi_{\pm} | \Psi_{\pm} \rangle = 2(1 \pm |\langle \phi_A | \phi_B \rangle|^2)$ e a energia será dada por:

$$E_{\pm} = \frac{\langle \phi_A(1)\phi_B(2) | H | \phi_A(1)\phi_B(2) \rangle \pm \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | H | \phi_B(1)\phi_A(2) \rangle}{1 \pm |\langle \phi_A | \phi_B \rangle|^2}. \quad (19.17)$$

No caso limite de uma sobreposição pequena entre as funções de onda, podemos desprezar $|\langle \phi_A | \phi_B \rangle| \ll 1$, e obtemos a seguinte diferença entre energia dos estados simétrico e antissimétrico:

$$E_+ - E_- = 2K, \quad (19.18)$$

tal que:

$$\begin{aligned} K &= \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | V | \phi_B(1)\phi_A(2) \rangle \\ &= \iint \phi^*(\mathbf{x}_1 - \mathbf{R}_A) \phi^*(\mathbf{x}_2 - \mathbf{R}_B) V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \phi(\mathbf{x}_1 - \mathbf{R}_B) \phi(\mathbf{x}_2 - \mathbf{R}_A) d^3x_1 d^3x_2. \end{aligned} \quad (19.19)$$

Essa diferença de energia, que é consequência da simetria de permutação da função de estado, é chamada de **interação de troca**. Não é nenhum tipo de interação nova, apenas uma manifestação da interação Coulombiana devido à diferença no formato das funções de onda de ψ_{\pm} , consequência da simetria de permutação. As formas simétrica e anti-simétrica dos vetores ψ_+ e ψ_- exigem que as componentes de spin sejam anti-simétrica (singleto) e simétrica (tripletto), respectivamente, para garantir que os vetores de espaço neste subespaço de quatro dimensões seja anti-simétrico. Assim sendo, o Hamiltoniano (19.14) pode ser utilizado para encontrar os estados fundamentais de spin ferro- ou anti-ferromagnético, mesmo que H não inclua o spin explicitamente. Efetivamente, a interação de troca, que é responsável pela presença do magnetismo na matéria, não tem origem em interações magnéticas.

19.2 O método de Hartree-Fock

Nas seções anteriores apresentamos o estado de N férmions descrito pelo vetor da forma:

$$|\Psi\rangle = C_1^\dagger C_2^\dagger \cdots C_N^\dagger |0\rangle, \quad (19.20)$$

que é o estado mais simples que respeita o postulado de simetrização para férmions, ou seja, o estado final é antissimétrico. Note que $C_\alpha^\dagger|0\rangle = |\phi_\alpha\rangle$, que representa o estado de 1 partícula, dá conta do efeito de campos externos. Não existe, por tanto, nesta expressão, nenhuma correlação de outra natureza que não seja a simetria de troca. O método de Hartree-Fock consiste no uso do princípio variacional, partindo do estado (19.20), para encontrar a base de vetores que minimiza a energia do sistema onde existe um potencial de interação entre as partículas.

Os vetores de base $|\phi_\alpha\rangle$ podem ser substituídos por $|\Psi\rangle = \sum_\beta |\phi_\beta\rangle u_{\beta\alpha}$, e uma transformação unitária infinitesimal da forma $u_{\beta\alpha} = \delta_{\beta\alpha} + i\eta_{\beta\alpha}$ em $|\Psi\rangle$ pode ser operada pela substituição dos operadores:

$$C_\alpha^\dagger \rightarrow C_\alpha^\dagger + i \sum_\beta C_\beta^\dagger \eta_{\beta\alpha}, \quad (19.21)$$

em que $\eta_{\beta\alpha}$ é uma matriz hermitiana de quantidades pequenas. Até primeira ordem em $\eta_{\beta\alpha}$ vale que a variação do estado é:

$$|\delta\Psi\rangle_{\beta\alpha} = i\eta_{\beta\alpha} C_\beta^\dagger C_\alpha |\Psi\rangle, \quad (19.22)$$

uma vez que este termo substitui, em (19.20), um operador C_α^\dagger por $iC_\beta^\dagger \eta_{\beta\alpha}$.

O método variacional exige que $\langle H \rangle$ seja estacionário até primeira ordem em $|\delta\Psi\rangle$. Por causa disso, a condição variacional será $\langle \Psi | H | \delta\Psi \rangle = 0$ e isso nos dará o seguinte conjunto de condições:

$$\langle \Psi | H C_\nu^\dagger C_\mu | \Psi \rangle = 0, \quad (19.23)$$

de tal forma que $|\Psi\rangle$ é o mesmo da equação (19.20), μ indica um estado ocupado por um férmion e ν indica um estado vazio de um férmion. Nesse caso o hamiltoniano será dado por (ver §18.4.4):

$$H = \sum_\alpha \sum_\beta T_{\alpha\beta} C_\alpha^\dagger C_\beta + \frac{1}{4} \sum_\alpha \sum_\beta \sum_\gamma \sum_\delta V_{\alpha\beta,\gamma\delta} C_\alpha^\dagger C_\beta^\dagger C_\delta C_\gamma, \quad (19.24)$$

em que $T_{\alpha\beta}$ é um elemento de matriz de operadores aditivos de um corpo, $T = P^2/2M + W$, e $V_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ são elementos de matriz de interação aditiva entre dois corpos com vetores não-simetrizados.

A equação (19.23) pode ser avaliada com o uso do teorema de Wick, teorema 17, mas agora com as contrações sendo avaliadas com respeito a $|\Psi\rangle$. Pode-se averiguar que as únicas contrações não nulas são: $\langle C_\mu^\dagger C_\mu \rangle_\Psi = 1$, se μ estiver ocupado, ou $\langle C_\nu C_\nu^\dagger \rangle_\Psi = 1$, se ν estiver vazio. Substituindo essas

contrações não nulas e usando o teorema de Wick na equação (19.23), com H dado em (19.24), encontramos:

$$T_{\mu\nu} + \sum_{\lambda \leq N} (v_{\lambda\mu, \lambda\nu} - v_{\lambda\mu, \nu\lambda}) = 0, \quad (19.25)$$

onde utilizamos (18.51), e a soma λ é sobre apenas estados de uma partícula, com N o número total de partículas. Essa condição adquire a forma mais simples quando trabalhamos com um hamiltoniano efetivo de partícula única:

$$H^{HF} = T + V^{HF}, \quad (19.26)$$

onde o potencial efetivo de Hartree-Fock (HF) é um potencial efetivo, definido por:

$$V_{\mu\nu}^{HF} = \sum_{\lambda \leq N} (v_{\lambda\mu, \lambda\nu} - v_{\lambda\mu, \nu\lambda}). \quad (19.27)$$

A condição variacional (19.25) assegura que o hamiltoniano efetivo não tenha elementos de matriz conectando estados com um férmion com estados vazios. Isso pode ser visto diagonalizando H^{HF} , isto é, resolvendo a equação de autovalores:

$$H^{HF}|\phi_\alpha\rangle = \epsilon_\alpha|\phi_\alpha\rangle, \quad (19.28)$$

que é uma equação não-linear pelo fato de H^{HF} depender dos seus próprios autovetores através da soma de interações. Essa equação precisa ser resolvida de forma autoconsistente.

A energia de um estado HF de N férmions pode ser também avaliada usando o teorema de Wick e a transformação de partícula/buraco:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\lambda \leq N} T_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \leq N} \sum_{\lambda \leq N} (v_{\mu\lambda, \mu\lambda} - v_{\mu\lambda, \lambda\mu}), \quad (19.29)$$

e portanto a autoenergia de uma partícula pela equação (19.28) é dada por:

$$\epsilon_\alpha = \langle \phi_\alpha | H^{HF} | \phi_\alpha \rangle = T_{\alpha\alpha} + V_{\alpha\alpha}^{HF} = T_{\alpha\alpha} + \sum_{\lambda \leq N} (v_{\alpha\lambda, \alpha\lambda} - v_{\alpha\lambda, \lambda\alpha}), \quad (19.30)$$

e a relação entre a energia total E e os autovalores de energia para partícula única são:

$$E = \sum_{\mu \leq N} \left(\epsilon_\mu - \frac{1}{2} V_{\mu\mu}^{HF} \right), \quad (19.31)$$

o segundo termo dessa equação serve para cancelar as interações que contamos duas vezes quando somamos todas as energias de partícula única. É possível

expressar a equação (19.28) em uma representação de spin. Essa representação nos levará a uma equação íntegro-diferencial:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla^2 + W(x) \right] \phi_{k\sigma}(\mathbf{x}) + \sum_{j\sigma'} \int v(\mathbf{x} - \mathbf{x}') |\phi_{j\sigma'}(\mathbf{x}')|^2 d^3x' \phi_{k\sigma}(\mathbf{x}) \\ & - \sum_j \phi_{j\sigma}(\mathbf{x}) \int [\phi_{j\sigma}(\mathbf{x}')]^* v(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi_{k\sigma}(\mathbf{x}') d^3x' = \epsilon_k \phi_{k\sigma}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (19.32)$$

Apesar da equação ser complicada, é possível resolvê-la iterativamente. O método consiste em “adivinhar” uma solução plausível que possa ser integrada. A equação de autovalores é, então, resolvida e as novas funções obtidas a partir da solução da equação diferencial são usadas para calcular as integrais novamente. O procedimento é repetido até atingir um grau de convergência pré-estabelecido. Muito do que é a química quântica moderna consiste em desenvolver e utilizar programas de computador sofisticados para resolver essa classe de problemas para átomos e moléculas.

Este tratamento pode ser utilizado para descrever o estado fundamental do He, que conta com 2 elétrons e não pode ser resolvido analiticamente. Falha, entretanto, para descrever o estado fundamental de elétrons em um metal, prevendo, por exemplo, ser nula a densidade de estados no nível de Fermi. Este é um exemplo em que o princípio variacional, que oferece o melhor que pode ser oferecido dadas certas condições, falha brutalmente.

Finalmente, pode-se dizer que a equação de Schrödinger é o limite da equação de HF quando $N = 1$. Isto exemplifica o que foi discutido em §4.2, sobre a inadequação de se pensar na solução Ψ da equação de Schrödinger como um campo associado a uma partícula. Se a Eq. de Schrödinger representasse uma partícula, para N partículas deveríamos ter N equações de onda, e não apenas uma. Entretanto, a função de onda Ψ deve ser interpretada como uma função de estatística do estado, de onde podemos calcular probabilidades de distribuição.

19.3 Teoria BCS de supercondutividade

O assunto dessa seção é, provavelmente, a aplicação mais importante e surpreendente do tratamento quântico-mecânico de sistemas de muitos corpos. É essa teoria que explica o fenômeno da **supercondutividade**: a sustentação de corrente elétrica sem que haja qualquer resistência elétrica.

A ideia original é de 1957 devido a J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer (BCS). Ela consiste na interação atrativa entre elétrons que faz o sistema condensar em pares correlacionados que possuem energia menor do que

os estados fundamentais fracamente correlacionados do sistema fermiônico. O estado BCS é estável porque é separado por um gap de energia entre os estados de pares e de partículas independentes. Estes conceitos serão introduzidos nessa seção.

19.3.1 Estado fundamental BCS

O estado fundamental da teoria BCS é descrito por:

$$|BCS\rangle = \prod_{\alpha>0} (u_{\alpha} + v_{\alpha}C_{\alpha}^{\dagger}C_{-\alpha}^{\dagger})|0\rangle. \quad (19.33)$$

Aqui α significa os números quânticos de um estado de um elétron (\mathbf{k}, σ) e $-\alpha$ significa o estado a tempo reverso: $(-\mathbf{k}, -\sigma)$. Os parâmetros u_{α} e v_{α} são reais e devem satisfazer:

$$u_{\alpha}^2 + v_{\alpha}^2 = 1, \quad (19.34)$$

para satisfazer a condição de normalização $\langle BCS|BCS\rangle = 1$. O valor dos parâmetros u_{α} e v_{α} são determinados pelo método variacional. Seu significado será discutido na próxima subseção, entretanto, fica explícito aqui que no limite em que $u_{\alpha} = 0$ e $v_{\alpha} = 1$ se $k_{\alpha} < k_F$, ou se $u_{\alpha} = 1$ e $v_{\alpha} = 0$ se $k_{\alpha} > k_F$, o estado BCS se reduz ao estado de Hartree-Fock (HF) da equação (19.20).

O número de partículas no estado emparelhado BCS (pares de Cooper) não é definido, pois há uma superposição de componentes que têm vários números de pares de elétrons. Usar um estado com número variável de componentes é semelhante ao uso do ensemble grão-canônico da mecânica estatística. Entretanto, o número médio de elétrons $\langle N \rangle$ deve ser mantido constante, fornecendo assim uma restrição ao sistema, de forma que a minimização da energia, no caso da teoria BCS, envolve o uso de um multiplicador de Lagrange.

19.3.2 Transformações de Bogoliubov

O cálculo da energia do estado fundamental e o espectro de excitações é simplificado ao se introduzir a transformação canônica (chamada de transformação de Bogoliubov):

$$b_{\alpha} = u_{\alpha}C_{\alpha} - v_{\alpha}C_{-\alpha}^{\dagger}, \quad b_{\alpha}^{\dagger} = u_{\alpha}C_{\alpha}^{\dagger} - v_{\alpha}C_{-\alpha}. \quad (19.35)$$

Para que essa transformação seja canônica, no sentido de preservar as relações de anticomutação, deve valer que:

$$u_{\alpha} = u_{-\alpha}, \quad v_{\alpha} = -v_{-\alpha}, \quad (19.36)$$

e com isso as transformações de Bogoliubov completas são:

$$b_\alpha = u_\alpha C_\alpha - v_\alpha C_{-\alpha}^\dagger, \quad b_{-\alpha} = u_\alpha C_{-\alpha} + v_\alpha C_\alpha^\dagger, \quad (19.37)$$

$$b_\alpha^\dagger = u_\alpha C_\alpha^\dagger - v_\alpha C_{-\alpha}, \quad b_{-\alpha}^\dagger = u_\alpha C_{-\alpha}^\dagger + v_\alpha C_\alpha. \quad (19.38)$$

Esses operadores criam e aniquilam um tipo de excitação de quasipartícula. O seu caráter não é intuitivo, mas evidencia uma combinação linear de excitações de partícula/buraco. As transformações de Bogoliubov inversas são úteis, dadas por:

$$C_\alpha = u_\alpha b_\alpha + v_\alpha b_{-\alpha}^\dagger, \quad C_{-\alpha} = u_\alpha b_{-\alpha} - v_\alpha b_\alpha^\dagger, \quad (19.39)$$

$$C_\alpha^\dagger = u_\alpha b_\alpha^\dagger + v_\alpha b_{-\alpha}, \quad C_{-\alpha}^\dagger = u_\alpha b_{-\alpha}^\dagger - v_\alpha b_\alpha. \quad (19.40)$$

Usando as definições (19.33) e (19.37), pode-se demonstrar que o estado BCS satisfaz: $b_\alpha |BCS\rangle = 0$, ou seja, esse é o estado de zero quasipartículas. Isso permite adaptar o teorema de Wick, teorema 17, para o estado BCS:

- O ordenamento normal é tomado em respeito com os operadores de quasipartículas de Bogoliubov, ou seja, b_α^\dagger são mantidos à esquerda de b_α .
- A contração de dois operadores X e Y é definida como os elementos de matriz no estado BCS.

A única contração não nula dos operadores de quasipartículas é $\langle b_\alpha b_\alpha^\dagger \rangle_{BCS} = 1$. Voltando para os operadores originais, usando as transformações inversas das equações (19.39) e (19.40), teremos:

$$\langle C_\alpha C_\beta \rangle_{BCS} = u_\alpha v_\beta \langle b_\alpha b_{-\beta}^\dagger \rangle_{BCS} = u_\alpha v_\beta \delta_{-\alpha\beta} = -u_\alpha v_\alpha \delta_{-\alpha\beta}, \quad (19.41)$$

$$\langle C_\alpha^\dagger C_\beta^\dagger \rangle_{BCS} = u_\alpha v_\beta \langle b_{-\alpha} b_\beta^\dagger \rangle_{BCS} = v_\alpha u_\beta \delta_{-\alpha\beta} = u_\alpha v_\alpha \delta_{-\alpha\beta}, \quad (19.42)$$

$$\langle C_\alpha C_\beta^\dagger \rangle_{BCS} = u_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}, \quad (19.43)$$

$$\langle C_\alpha^\dagger C_\beta \rangle_{BCS} = v_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}. \quad (19.44)$$

Da equação (19.44) segue que:

$$n_\alpha \equiv \langle C_\alpha^\dagger C_\alpha \rangle = v_\alpha^2, \quad (19.45)$$

que é o número médio de elétrons no estado $\alpha = (\mathbf{k}, \sigma)$. Com isso temos uma interpretação para os parâmetros: v_α^2 é o valor médio de ocupação do estado α e $u_\alpha^2 = 1 - v_\alpha^2$ é o valor médio da vacância do estado α .

19.3.3 Minimização da energia

O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} C_{\alpha}^{\dagger} C_{\beta} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} V_{\alpha\beta,\gamma\delta} C_{\alpha}^{\dagger} C_{\beta}^{\dagger} C_{\delta} C_{\gamma}, \quad (19.46)$$

onde o primeiro termo descreve a energia das partículas não interagentes e o segundo a interação entre duas partículas, similar ao procedimento realizado no método de Hartree-Fock (ver (19.24)). Podemos fazer o cálculo da energia no estado fundamental BCS, $\langle BCS|H|BCS\rangle$, através do uso do teorema de Wick. Somente os termos com todas as contrações contribuirão para a energia, pois os valores esperados de produtos normais são nulos por definição. Usando as relações (19.41)-(19.44) encontramos:

$$\begin{aligned} \langle BCS|H|BCS\rangle &= \sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha} v_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \alpha\beta|V|\alpha\beta\rangle v_{\alpha}^2 v_{\beta}^2 \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} \langle \alpha, -\alpha|V|\gamma, -\gamma\rangle u_{\alpha} v_{\alpha} u_{\gamma} v_{\gamma}, \end{aligned} \quad (19.47)$$

os dois primeiros termos são idênticos à aproximação HF nos limites mencionados. O terceiro e último termo é o termo novo e que vai a zero no limite para o estado HF. Esse termo é a energia de correlação de pares no modelo BCS.

A expressão (19.47) é a expressão, via princípio variacional, para a energia do estado fundamental BCS usando o teorema de Wick. Para proceder com o método, temos que minimizar essa energia com respeito a um dos parâmetros (escolheremos v_{α}) e temos que subtrair $\mu\langle N\rangle$, sendo μ um multiplicador de Lagrange, pelo fato do número de partículas variar, mas restrito a $\langle N\rangle = \sum_{\alpha} v_{\alpha}^2$. Assim teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle H - \mu N \rangle}{\partial v_{\alpha}} &= 2v_{\alpha}(T_{\alpha\alpha} - \mu) + 2v_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \alpha\beta|V|\alpha\beta\rangle v_{\beta}^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \frac{\langle \alpha, -\alpha|V|\gamma, -\gamma\rangle u_{\gamma} v_{\gamma} (u_{\alpha}^2 - v_{\alpha}^2)}{u_{\alpha}}, \end{aligned} \quad (19.48)$$

e a solução de $\frac{\partial \langle H - \mu N \rangle}{\partial v_{\alpha}} = 0$ garante a condição de minimização. Para simplificar os cálculos, definimos duas grandezas. A primeira delas é:

$$\Delta_{\alpha} = - \sum_{\gamma>0} \langle \alpha, -\alpha|V|\gamma, -\gamma\rangle u_{\gamma} v_{\gamma}. \quad (19.49)$$

Esse parâmetro, chamado de **parâmetro de gap**, caracteriza a intensidade da energia de correlação de pares, que é a característica mais importante do estado BCS. A segunda definição é:

$$\epsilon_\alpha = T_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta} \langle \alpha\beta | V | \alpha\beta \rangle v_\beta^2, \quad (19.50)$$

que é o análogo da energia de partícula única no modelo HF (19.30). Essa quantidade será um autovalor do hamiltoniano efetivo de um elétron, se escolhermos os vetores da base de partícula única como sendo aqueles que diagonalizam a matriz:

$$(H_1)_{\alpha\beta} \equiv T_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \langle \alpha\gamma | V | \beta\gamma \rangle v_\gamma^2 = \epsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \quad (19.51)$$

O operador H_1 é o análogo do operador hamiltoniano efetivo H^{HF} e os vetores da base que o diagonalizam são os melhores vetores de partícula única para esse problema. O autovalor ϵ_α é usualmente interpretado como a energia de partícula única no estado **normal** (não-supercondutor) porque isso exclui o termo de energia proporcional à correlação de pares. Essa interpretação está apenas parcialmente correta pois v_γ^2 depende implicitamente de Δ_α , o parâmetro de medida de intensidade da correlação de pares de elétrons.

Usando essas duas definições ((19.49) e (19.50)), a condição de minimização (19.48) fica dada por:

$$2u_\alpha v_\alpha (\epsilon_\alpha - \mu) - \Delta_\alpha (u_\alpha^2 - v_\alpha^2) = 0. \quad (19.52)$$

A partir da condição de normalização $u_\alpha^2 + v_\alpha^2 = 1$ e da relação acima é possível obter:

$$u_\alpha^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\epsilon_\alpha - \mu}{[(\epsilon_\alpha - \mu)^2 + \Delta_\alpha^2]^{1/2}} \right] \quad (19.53)$$

$$v_\alpha^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_\alpha - \mu}{[(\epsilon_\alpha - \mu)^2 + \Delta_\alpha^2]^{1/2}} \right], \quad (19.54)$$

o potencial químico μ é escolhido tal que $\langle N \rangle = \sum_{\alpha} v_\alpha^2$ é o número de elétrons no sistema. Por fim, podemos expressar o mínimo de energia do estado BCS em termos dos parâmetros Δ_α e ϵ_α e assim encontraremos:

$$E_0 = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (T_{\alpha\alpha} + \epsilon_\alpha) v_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha>0} \frac{\Delta_\alpha^2}{[(\epsilon_\alpha - \mu)^2 + \Delta_\alpha^2]^{1/2}}. \quad (19.55)$$

É possível construir uma equação recursiva para obter o parâmetro Δ_α . Primeiramente, expressamos o produto $u_\alpha v_\alpha$ em termos desse parâmetro, da seguinte forma:

$$u_\alpha v_\alpha = \frac{\frac{1}{2}\Delta_\alpha}{[(\epsilon_\alpha - \mu)^2 + \Delta_\alpha^2]^{1/2}}, \quad (19.56)$$

e substituindo esse resultado na equação (19.49) encontramos:

$$\Delta_\alpha = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma>0} \frac{\langle \alpha, -\alpha | V | \gamma, -\gamma \rangle \Delta_\gamma}{[(\epsilon_\gamma - \mu)^2 + \Delta_\gamma^2]^{1/2}}. \quad (19.57)$$

Essa equação precisa ser resolvida de forma auto-consistente para Δ_α . A solução de (19.57) é geralmente obtida numericamente e é procurada tal que a interação seja atrativa, ou seja, $\langle \alpha, -\alpha | V | \gamma, -\gamma \rangle > 0$.

19.3.4 Um modelo simples

Apesar da dificuldade numérica de se computar a equação (19.57), é possível construir um modelo simples que nos permite calculá-la analiticamente. Considere que o potencial é da forma:

$$\langle \alpha, -\alpha | V | \gamma, -\gamma \rangle = \begin{cases} -V_0, & \text{se } |\epsilon_\alpha - \mu| < \omega, \\ 0, & \text{se } |\epsilon_\alpha - \mu| > \omega. \end{cases} \quad (19.58)$$

Aqui V_0 é alguma constante positiva que caracteriza a intensidade da interação atrativa. Substituindo esse resultado na equação (19.57) encontramos $\Delta_\alpha = \Delta_0$ no primeiro caso e $\Delta_\alpha = 0$ no segundo. O valor de Δ_0 é definido pela condição:

$$1 = \frac{1}{2} V_0 \int_{-\omega}^{\omega} \frac{n(x)}{(x^2 + \Delta_0^2)^{1/2}} dx, \quad (19.59)$$

em que $x = \epsilon_\alpha - \mu$ é a energia relativa ao potencial químico. Convertemos a soma da equação (19.57) em uma integral ao introduzir uma densidade contínua de estados, $n(x)$. Supondo que essa densidade é constante $n(x) = n(0)$ então, resolvendo a integral:

$$1 = n(0) V_0 \sinh^{-1} \left(\frac{\omega}{\Delta_0} \right), \quad (19.60)$$

e o parâmetro de gap, portanto, será:

$$\Delta_0 = \frac{\omega}{\sinh[1/n(0)V_0]}. \quad (19.61)$$

Se V_0 é pequeno, ou seja, a interação é pouco intensa, temos:

$$\Delta_0 \approx 2\omega \exp\left(\frac{-1}{n(0)V_0}\right). \quad (19.62)$$

Apesar de o modelo ser simples, ele fornece um resultado analítico interessante. O parâmetro de gap, Δ_0 , diverge no limite $V_0 = 0$. Portanto, para o caso onde V_0 se anula, o parâmetro de gap não é analítico. Isso mostra que os resultados da teoria BCS não poderiam ser obtidos ao se tratar a interação via teoria de perturbação. Existem alguns fenômenos, a supercondutividade sendo um exemplo, que não podem ser estudados pela teoria de perturbação, mesmo se a calcularmos até uma ordem arbitrariamente alta.

19.4 Exercícios

Exercício 19.1 *Prove as equações (19.36).*

Exercício 19.2 *Prove as equações (19.41)-(19.44)*

Exercício 19.3 *Resolva o problema de minimização da energia, através do método variacional, para a teoria BCS. Isto é desenvolva os cálculos seção 19.3.3 com grandes detalhes e prove todos os resultados e equações ali contidos.*

Exercício 19.4 *Conforme comentamos ao final da seção 19.3.4 a teoria BCS não pode ser estudada por vias da teoria de perturbação. Encontre outro exemplo de teoria física, baseada em mecânica quântica, que não pode ser estudada via teoria de perturbação e justifique o por quê dessa impossibilidade.*

Exercício 19.5 *Resolva os exercícios do livro do Ballentine, [2].*