

Capítulo 2

Propriedades Gerais dos Supercondutores

2.1 Instabilidade do Estado Normal

Um gás de elétrons livres possui como estado fundamental um completo preenchimento dos níveis de energia $\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m}$ até o nível de Fermi, ou seja, até $\varepsilon_F = \frac{k_F^2}{2m}$ (daqui em diante faremos $\hbar = 1$). No entanto, na presença de uma interação atrativa, por mais fraca que seja, esse estado fundamental torna-se instável [20]. Para entendermos esse efeito, consideremos dois elétrons acima do nível de Fermi. Suponhamos que o único efeito dos demais elétrons seja o de proibir a ocupação dos estados com $k < k_F$. Seja $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ a função de onda dos dois elétrons localizados em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . A equação de Schrödinger para o sistema é

$$-\frac{1}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\Delta + \frac{k_F^2}{m} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.1)$$

(Repare que Δ é o valor da energia medido a partir de $2\varepsilon_F$, ou seja, a partir do estado onde ambos os elétrons estão no nível de Fermi.) Se utilizarmos as coordenadas de centro-de-massa $\frac{(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{2}$ e as coordenadas relativas $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ e assumirmos que o centro-de-massa do par está em repouso (o que equivale a dizer que ambos os elétrons possuem momentos opostos), podemos reescrever a equação de Schrödinger da seguinte forma:

$$-\frac{1}{m}\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) + V(r)\varphi(\mathbf{r}) = \left[\Delta + \frac{k_F^2}{m} \right] \varphi(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Utilizando a função de onda φ na representação de momento

$$g(\mathbf{k}) = \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

nós obtemos

$$\frac{1}{m}k^2g(\mathbf{k}) + \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k' V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')g(\mathbf{k}') = \left[\Delta + \frac{k_F^2}{m} \right] g(\mathbf{k}). \quad (2.4)$$

Como o potencial de interação na representação de momento,

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \int d^3r e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} V(r), \quad (2.5)$$

é uma função apenas de $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ [o que decorre do fato de que $V = V(|\mathbf{r}|)$], ele pode ser unicamente expandido da seguinte forma:

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{4\pi} V_l(k, k') P_l(\cos \theta),$$

onde

$$V_l(k, k') = \int d\Omega V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') P_l(\cos \theta).$$

Utilizando o teorema da adição dos harmônicos esféricos,

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}'),$$

obtemos então

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \sum_{l=0}^{\infty} V_l(k, k') \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}'). \quad (2.6)$$

É possível mostrar que se a interação V for atrativa podem existir soluções de estados ligados com $\Delta < 0$. Suponha, por exemplo, que $V_l(k, k') = -V_l$ na camada de largura ε_l em torno da superfície de Fermi $\varepsilon_F < \frac{k^2}{2m}, \frac{k'^2}{2m} < \varepsilon_F + \varepsilon_l$ e $V_l(k, k') = 0$ fora dela (onde $\varepsilon_l \ll \varepsilon_F$). Substituindo as Eqs. (2.5) e (2.6) em (2.4) e utilizando a mudança de variáveis

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \int \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int k^2 \frac{dk}{d\xi} d\xi d\Omega \approx N_0 \int d\xi \int \frac{d\Omega}{4\pi}$$

(onde $N_0 = \frac{mk_F}{2\pi^2}$ é a densidade de estados na superfície de Fermi para uma orientação de spin e $\xi = \frac{k^2}{2m} - \varepsilon_F$) obtemos

$$\left[\frac{1}{m}(k^2 - k_F^2) - \Delta \right] g(\mathbf{k}) - N_0 \int_0^{\varepsilon_l} d\xi' \int \frac{d\Omega'}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} V_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}') g(\mathbf{k}') = 0. \quad (2.7)$$

A partir da Eq. (2.7) observa-se que a cada valor do momento angular l corresponde uma solução $\{g_l(\mathbf{k}), \Delta_l\}$. Substituindo-se a expansão $g_l(\mathbf{k}) = \sum_{m=-l}^l a_{lm}(k) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$ e utilizando a propriedade de ortogonalidade entre os harmônicos esféricos Y_{lm} ,

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'},$$

obtemos

$$\left[\frac{1}{m} (k^2 - k_F^2) - \Delta \right] g_l(\mathbf{k}) - N_0 V_l \int_0^{\varepsilon_l} d\xi g_l(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.8)$$

que pode ser reescrita como

$$g_l(\mathbf{k}) = \frac{N_0 V_l}{2\xi - \Delta_l} \int_0^{\varepsilon_l} d\xi g_l(\mathbf{k}). \quad (2.9)$$

Integrando ambos os lados da Eq.(2.9) e utilizando o limite de interações fracas $N_0 V_l \ll 1$ obtemos

$$\Delta_l = -2\varepsilon_l e^{-\frac{2}{N_0 V}}, \quad (2.10)$$

ou seja, existe um estado ligado dependente do momento angular l para interações arbitrariamente fracas entre os elétrons.

Deve-se observar que essa é solução não é óbvia. Em geral, estados ligados requerem um valor mínimo do potencial de interação. Esse aspecto não-trivial é consequência do Princípio de Pauli. Ou seja, dentro de um metal, a presença de um mar de Fermi de elétrons condutores bloqueia o decaimento do par de Cooper e acarreta a formação de pares estáveis.

Pode-se mostrar que a extensão da função de onda $\varphi(\mathbf{r})$ do par de elétrons é dada por $\xi_0 \simeq \frac{\hbar v_F}{\Delta}$ [21]. Esse valor pode chegar a centenas de angstroms, o que impede que os pares de Cooper possam ser tratados como partículas isoladas (gás de bósons). Conclui-se então que supercondutividade é essencialmente um problema de muitos corpos.

2.2 Natureza da Função de Onda

Pares de Cooper são em geral compostos por dois férmions. No caso dos metais supercondutores, os pares são formados por elétrons e no caso do ^3He superfluido, por átomos de hélio-3, que contém dois elétrons, dois prótons e um só nêutron (spin total $S_{\text{total}} = 1/2$). A componente de spin da respectiva

função de onda do par pode ser caracterizada pelo valor do spin total do mesmo, que pode ser $S = 0$ (estado singlete) ou $S = 1$ (estado tripleto). A função de onda orbital no espaço de momento $g(\mathbf{k})$ é par para valores pares do momento angular orbital l e ímpar para valores ímpares de l :

$$g_l(-\mathbf{k}) = (-1)^l g_l(\mathbf{k}). \quad (2.11)$$

(Essa simetria da função de onda do par pode ser facilmente demonstrada a partir das propriedades de simetria dos harmônicos esféricos Y_{lm} .) Contudo, devemos lembrar ainda que pelo Princípio da Exclusão de Pauli, a função de onda total do par deve ser globalmente antissimétrica perante a troca dos dois férmions. Obtemos então a seguinte relação:

$$g_l(-\mathbf{k})\chi_{21} = -g_l(\mathbf{k})\chi_{12}, \quad (2.12)$$

onde χ_{12} é a componente de spin da função de onda das partículas 1 e 2. Conclui-se então que a componente de spin de um estado emparelhado de momento angular orbital par (ímpar) deve ser antissimétrica (simétrica) perante a permutação de duas partículas. Utilizando a notação de Pauli podemos escrever as funções de onda de spin fermiônicas da seguinte forma:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle$$

e

$$\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle,$$

onde α_λ e β_λ são autoestados dos operadores \hat{S}^2 e \hat{S}_z ,

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

e

$$\hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

A autofunção no espaço de spin que corresponde ao estado tipo singlete do par (antissimétrica na permutação das partículas) tem a seguinte forma:

$$\alpha_{1\lambda}\beta_{2\mu}^T - \beta_{1\lambda}\alpha_{2\mu}^T = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = i\sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle),$$

onde σ_y é uma das matrizes de Pauli e T indica o vetor transposto. Pode-se então escrever a função de onda total do par com $S = 0$ da seguinte maneira

$$\Psi_l = g_l(\mathbf{k})i\sigma_y = \sum_{m=-l}^l a_{lm}(k)Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})i\sigma_y. \quad (2.13)$$

Os coeficientes a_{lm} dessa expansão, denominados parâmetros de ordem do supercondutor, são idênticos para todos os pares de Cooper de um determinado estado supercondutor (estado coerente). Para um supercondutor convencional tipo onda s ($S = 0$ e $l = 0$), a expansão possui apenas o termo a_{00} . Em geral, um supercondutor com momento angular orbital l par genérico possui parâmetro de ordem com dimensão $2l+1$. Repare que a dimensão $2l+1$ refere-se a componentes complexas. Conseqüentemente, em termos de componentes reais, o parâmetro de ordem possui dimensão $2(2l+1)$.

No caso de supercondutores com spin total $S = 1$ as duas partículas podem ocupar qualquer um dos três estados que correspondem aos autovalores da componente z do spin total: $S_z = -1, 0, 1$. Utilizando novamente a notação de Pauli, pode-se escrever as funções de onda correspondentes aos três valores de S_z :

$$\begin{aligned} S_z = 1, \quad \alpha_{1\lambda}\alpha_{2\mu}^T &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\uparrow\rangle, \\ S_z = 0, \quad \alpha_{1\lambda}\beta_{2\mu}^T + \beta_{1\lambda}\alpha_{2\mu}^T &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\ S_z = -1, \quad \beta_{1\lambda}\beta_{2\mu}^T &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\downarrow\rangle. \end{aligned}$$

A função de onda do par nesse caso é escrita como

$$\Psi_l = g_1(\mathbf{k})|\uparrow\uparrow\rangle + g_2(\mathbf{k})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + g_3(\mathbf{k})|\downarrow\downarrow\rangle, \quad (2.14)$$

ou seja

$$\Psi_l = \begin{pmatrix} g_1(\mathbf{k}) & g_2(\mathbf{k}) \\ g_2(\mathbf{k}) & g_3(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Analogamente ao caso singlete, cada uma das componentes $g_\alpha(\mathbf{k})$ dos subestados pode ser expandida em termos dos harmônicos esféricos Y_{lm} :

$$g_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{m=-l}^l a_{lm}^\alpha(k) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}), \quad (2.16)$$

onde $\alpha = 1, 2, 3$ correspondem aos estados com $S_z = -1, 0, 1$ respectivamente. Os estados correspondentes aos valores de $l = 1, 3, 5, \dots$ da Eq. (2.16) são denominados estados supercondutores p, f, h, \dots . Para esse caso nós podemos escrever a função de onda do par de uma forma alternativa utilizando a notação de Balian e Werthamer [18]:

$$\Psi_l = i [\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}] \sigma_y = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

onde as componentes de $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ estão relacionadas com as amplitudes $g_\alpha(\mathbf{k})$ através das seguintes relações:

$$g_1 = -d_x + id_y,$$

$$g_2 = d_z,$$

$$g_3 = d_x + id_y.$$

Assim como os $g_\alpha(\mathbf{k})$, as componentes de $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ podem ser expandidas em termos dos harmônicos esféricos Y_{lm} :

$$d_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{m=-l}^l b_{lm}^\alpha(k) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}). \quad (2.18)$$

Os coeficientes b_{lm}^α fazem o papel dos parâmetros de ordem, analogamente ao caso dos supercondutores tipo singleto.

É importante lembrar que, como os pares de Cooper estão em geral restritos às proximidades da superfície de Fermi, a dependência de $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ [assim como a de $g(\mathbf{k})$] na direção $\hat{\mathbf{k}}$ é mais importante do que a dependência no módulo. Pode-se em geral utilizar a seguinte aproximação para o módulo de \mathbf{k} correspondente à um par de Cooper: $k \approx k_F$. A interpretação física do parâmetro de ordem vetorial vem da seguinte observação:

$$\frac{1}{2} |\Psi_l|^2 = \frac{1}{2} \left[|g_1(\mathbf{k})|^2 + 2 |g_2(\mathbf{k})|^2 + |g_3(\mathbf{k})|^2 \right] = |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2. \quad (2.19)$$

A partir dessa equação concluímos que a magnitude de $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ é uma medida da amplitude de condensação do par de Cooper num ponto \mathbf{k} da superfície de Fermi.

A análise feita nesta seção omitiu o tratamento das propriedades translacionais do par de Cooper. Pode-se mostrar que para sistemas com invariância translacional no estado normal, o estado do par de Cooper mais estável (frente à interação atrativa) corresponde àquele que possui momento linear do centro de massa nulo. Ou seja, o movimento translacional do par com relação ao gás de Fermi reduz a energia de ligação do par [2]. Além disso, mesmo na presença da rede cristalina, pode-se tratar o sistema como invariante translacional. Isso pode ser feito devido ao fato do comprimento típico dos pares de Cooper ser, em geral, muito maior do que o parâmetro de rede, de modo que o meio supercondutor pode ser considerado uniforme.

2.3 Energia de Excitações num Supercondutor

Consideremos a hamiltoniana efetiva de um sistema supercondutor onde o potencial V descreve uma interação de emparelhamento no espaço de momento, ou seja, uma transição de um estado como $(\mathbf{k}\alpha, -\mathbf{k}\beta)$ para outro estado como $(\mathbf{k}'\lambda, -\mathbf{k}'\mu)$,

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\alpha\beta, \lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') a_{-\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\beta}^+ a_{\mathbf{k}'\lambda} a_{-\mathbf{k}'\mu}, \quad (2.20)$$

onde $\xi_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m} - \varepsilon_F$ é a energia medida a partir do nível de Fermi. Os operadores $a_{\mathbf{k}\alpha}^+$ e $a_{\mathbf{k}\alpha}$ são, respectivamente, os operadores fermiônicos de criação e aniquilação de elétrons (ou quasepartículas) com momento \mathbf{k} e spin α . Para simplificar a análise, será considerado um gás de Fermi com superfície de Fermi esférica e serão ignorados efeitos de simetria da rede sobre o espectro. A quantidade $V_{\alpha\beta, \lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, a qual denota o elemento de matriz

$$\langle -\mathbf{k}, \alpha; \mathbf{k}, \beta | \hat{V} | -\mathbf{k}', \mu; \mathbf{k}', \lambda \rangle,$$

descreve uma interação efetiva entre os elétrons que é atrativa numa estreita faixa em torno da superfície de Fermi. Sua origem varia dependendo do tipo de supercondutor analisado. Nos supercondutores convencionais, a atração entre elétrons (que é mais intensa que sua repulsão coulombiana direta para $|\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}| > \omega_q$, onde $\omega_q \approx \omega_D$ e ω_D é frequência de Debye), é devida à interação entre os elétrons e as vibrações da rede cristalina (fônons).

Essa interação gera um excesso de carga positiva ao redor do elétron. Já no caso do ${}^3\text{He}$ superfluido, o emparelhamento é devido basicamente a flutuações da magnetização do líquido (troca de paramagnons - vide Apêndice C). Essa interação é essencialmente anisotrópica, levando à formação de pares com momento angular $l = 1$. Como foi previamente mostrado, essa interação atrativa torna o gás de Fermi degenerado instável (em geral a baixas temperaturas, ou seja, $k_B T \ll E_F$). Para calcular o espectro de excitações elementares num supercondutor deve-se diagonalizar essa hamiltoniana. Vale lembrar ainda que o elemento de matriz do potencial $V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ possui algumas simetrias, a saber

$$V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V_{\beta\alpha,\lambda\mu}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V_{\alpha\beta,\mu\lambda}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}') = V_{\lambda\mu,\beta\alpha}(\mathbf{k}', \mathbf{k}). \quad (2.21)$$

Essas relações podem ser demonstradas utilizando-se as propriedades de antissimetria da estatística fermiônica.

Tanto os metais supercondutores metálicos como o ${}^3\text{He}$ são descritos em sua fase normal como líquidos de Fermi fortemente interagentes e seus estados de baixa energia são descritos em termos de quasepartículas de Landau, ao invés de serem tratados como partículas reais. Pode-se descrever a função de onda do par de Cooper na fase supercondutora como uma combinação linear de estados de quasepartículas de Landau. Estima-se que a extensão espacial de uma quasipartícula seja um pouco maior do que alguns parâmetros de rede, porém muito menor do que o comprimento típico de um par de Cooper. É razoável então, para analisar a formação de pares, assinalar às quasipartículas coordenadas espaciais, exatamente como partículas reais. Conseqüentemente, todas as equações até agora derivadas continuam válidas, contanto que em todas as elas a massa m da partículas seja substituída pela massa efetiva m^* .

A propriedade de instabilidade do gás de Fermi degenerado descrita por essa hamiltoniana foi levada em conta pela teoria BCS expressando-se o estado fundamental supercondutor da seguinte forma [22]

$$\Psi = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+) |0\rangle. \quad (2.22)$$

As amplitudes $v_{\mathbf{k}}$ e $u_{\mathbf{k}}$ correspondem, respectivamente, às amplitudes de probabilidade do estado do par ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) estar ou não ocupado. Além disso, essas amplitudes satisfazem à seguinte condição de normalização:

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad (2.23)$$

Pode-se mostrar, utilizando-se o princípio variacional diretamente [22], que a energia do estado condensado descrito pela Eq. (2.22) é, de fato, mais baixa do que a energia do estado normal. Como a função do estado supercondutor é uma combinação linear de estados com número variável de partículas (diferente número de pares de Cooper), a probabilidade de ocupação de qualquer estado \mathbf{k} é finita. Isso não chega a constituir nenhum absurdo devido ao fato do sistema supercondutor não ser isolado, podendo seus elétrons migrarem para dentro e para fora do mesmo constantemente [21]. No entanto, verifica-se que se decomposermos a função de onda do par em uma base Ψ_N de estados com número fixo de partículas,

$$\Psi = \sum \lambda_n \Psi_n,$$

onde

$$\Psi_n = A \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \chi_{1,2} \dots \varphi(\mathbf{r}_{n-1} - \mathbf{r}_n) \chi_{n-1,n}$$

(A denota o operador de antisimetrização), verifica-se que os coeficientes da expansão são funções de N com um pico bastante concentrado num valor médio N^* [22].

Uma das conseqüências dessa forma de construção da função de onda do estado fundamental supercondutor é que as médias anômalas $F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ não são nulas:

$$F_{\mathbf{k}} = \langle \Psi | a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} | \Psi \rangle \neq 0, \quad (2.24)$$

$$F_{\mathbf{k}}^+ = \langle \Psi | a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ | \Psi \rangle \neq 0. \quad (2.25)$$

As médias anômalas podem também ser definidas a temperaturas arbitrárias utilizando-se, além da média quântica, uma média térmica,

$$F_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \langle a_{\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\beta} \rangle = \frac{\text{tr}[F e^{-(\beta H)}]}{\text{tr}[e^{-(\beta H)}]}. \quad (2.26)$$

A função $F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ possui propriedades bastante similares à função de onda do problema de Cooper descrito na Seção 2.1. Logo, ela tem o significado de uma espécie de função de onda dos pares de Cooper. Por exemplo, para o caso singlete, a transformada inversa de Fourier de $F_{\mathbf{k}}$ é dada por

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Pode-se mostrar que essa função comporta-se de forma bastante parecida com a função de onda de Cooper no caso singlete [21].

Para diagonalizar a hamiltoniana na aproximação de campo médio supomos que

$$a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{-\mathbf{k}\beta}^+ - F_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+ \ll 1$$

e substituímos $a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{-\mathbf{k}\beta}^+$ na hamiltoniana por

$$F_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+ + (a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{-\mathbf{k}\beta}^+ - F_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+).$$

Negligenciando essas flutuações em ordens superiores a $O(1)$, podemos reescrever a hamiltoniana da seguinte forma:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (-F_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+ F_{\mathbf{k}',\lambda\mu}^+ + F_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+ a_{\mathbf{k}'\alpha} a_{-\mathbf{k}'\mu} + F_{\mathbf{k}',\lambda\mu}^+ a_{-\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\beta}^+). \quad (2.27)$$

Definimos então uma função de campo médio, usualmente chamada função do gap, pelas expressões

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') F_{\mathbf{k}',\lambda\mu}^+, \quad (2.28)$$

e

$$\Delta_{\mathbf{k},\lambda\mu}^+ = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\alpha\beta,\mu\lambda}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) F_{\mathbf{k}',\alpha\beta}^+. \quad (2.29)$$

Substituindo as funções $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ na hamiltoniana podemos reescrevê-la novamente como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} - a_{-\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha}^+) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{-\mathbf{k}\beta}^+ + \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+ a_{-\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\beta} + \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} F_{\mathbf{k},\beta\alpha}^+) \quad (2.30)$$

Como a função $F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ possui as mesmas simetrias da função de onda do par, temos obviamente que $F_{\mathbf{k},\alpha\beta} = -F_{-\mathbf{k},\beta\alpha}$. Utilizando as propriedades de simetria do potencial [Eq. (2.21)], concluímos que a função $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$, assim como $F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$, também é antissimétrica perante a permuta dos dois elétrons:

$$\Delta_{-\mathbf{k},\beta\alpha} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\beta\alpha,\lambda\mu}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}') F_{\mathbf{k}',\lambda\mu} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') F_{\mathbf{k}',\lambda\mu} = -\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta},$$

o que pode ser escrito, utilizando notação matricial, como

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = -\hat{\Delta}^T(-\mathbf{k}). \quad (2.31)$$

Pela Eq. (2.28) verificamos que para um potencial de interação e uma função $F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ pares no espaço de momento, ou seja,

$$F_{-\mathbf{k},\alpha\beta} = F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$$

e

$$V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}'),$$

a função $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ deve também ser par. Esse caso corresponde ao emparelhamento no estado singlete, que pode ser descrito por única função par $g(\mathbf{k})$:

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \Delta g(\mathbf{k})[i\sigma_y]_{\alpha\beta}, \quad (2.32)$$

onde escolhemos a função $\Delta = \Delta(T)$ de modo que $g(\mathbf{k})$ seja normalizada como

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} |g(\mathbf{k})|^2 = 1.$$

Repare, naturalmente, que a matriz é antissimétrica.

No caso de uma interação ímpar, as funções $F_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ e $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ são também ímpares e descrevem o emparelhamento tipo tripleto. A função gap pode ser convenientemente expressa nesse caso pela notação vetorial de Balian e Werthamer [18] como

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = i\Delta[(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma})\sigma_y]_{\alpha\beta}, \quad (2.33)$$

onde, da mesma forma,

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 = 1.$$

Utilizando uma notação mais compacta através de operadores vetoriais

$$A_{\mathbf{k},i}^+ \equiv (a_{\mathbf{k}\uparrow}^+, a_{\mathbf{k}\downarrow}^+, a_{-\mathbf{k}\uparrow}, a_{-\mathbf{k}\downarrow}), \quad (2.34)$$

podemos reescrever novamente a hamiltoniana da seguinte maneira,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k},i}^+ \varepsilon_{\mathbf{k},ij} A_{\mathbf{k},j} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} F_{\mathbf{k},\beta\alpha}^+), \quad (2.35)$$

onde a matriz $\varepsilon_{\mathbf{k},ij}$ é dada por

$$\varepsilon_{\mathbf{k},ij} = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} & \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} \\ \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}^+ & -\xi_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} \end{pmatrix}.$$

Para diagonalizar essa hamiltoniana devemos utilizar uma transformação unitária canônica de Bogoliubov, a qual não afeta as propriedades de anticomutação, ou seja, transforma operadores fermiônicos em novos operadores fermiônicos:

$$A_{\mathbf{k},i}^+ = U_{ij} B_{\mathbf{k},j}, \quad (2.36)$$

onde

$$U_{ij} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k},\alpha\beta} & v_{\mathbf{k},\alpha\beta} \\ v_{-\mathbf{k},\alpha\beta}^* & u_{-\mathbf{k},\alpha\beta}^* \end{pmatrix}$$

e

$$B_{\mathbf{k},j} = (b_{\mathbf{k}\uparrow}^+, b_{\mathbf{k}\downarrow}^+, b_{-\mathbf{k}\uparrow}, b_{-\mathbf{k}\downarrow}).$$

O significado físico das transformações de Bogoliubov é o seguinte: os operadores $(b_{\mathbf{k}\uparrow}^+$ e $b_{\mathbf{k}\uparrow}^-)$ estão associados a excitações elementares aproximadamente independentes e o estado fundamental do sistema supercondutor age como o vácuo para essas quasepartículas [2].

As matrizes $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ podem ser classificadas em dois tipos distintos: a matriz $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ é unitária quando o produto $(\Delta\Delta^\dagger)_{\alpha\beta} \propto \delta_{\alpha\beta}$; caso contrário, ela é denominada não-unitária. As matrizes $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ referentes aos estados tipo tripleto podem ser não-unitárias,

$$\Delta\Delta^\dagger = |\Delta|^2 (|\mathbf{d}|^2 \hat{\sigma}_0 + \mathbf{q} \cdot \hat{\sigma}) \quad (2.37)$$

onde

$$\mathbf{q} = i(\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*).$$

Repare que o valor de \mathbf{q} é finito apenas quando $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ não é invariante por reversão temporal. Isso ocorre porque a atuação do operador K de reversão temporal [que no caso do vetor $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ corresponde meramente à operação de conjugação complexa] sobre estados que não quebram essa simetria equivale à multiplicação por uma fase global. Repare que essa condição para não-unitariedade é apenas necessária e não suficiente. A fase A (definida na próxima seção) por exemplo, cujo vetor $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ é dado por

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \hat{z}(\hat{k}_x + i\hat{k}_y),$$

não possui simetria de reversão temporal, ou seja, $\hat{K}\mathbf{d}(\mathbf{k}) \neq e^{i\phi}\mathbf{d}(\mathbf{k})$, mas é unitária, ou seja, $\mathbf{d} \times \mathbf{d}^* = 0$. Além disso, é fácil se mostrar que o valor esperado do spin do par é dado por

$$\mathbf{S} = i|\Delta|^2 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \mathbf{d}^*(k) \times \mathbf{d}(k). \quad (2.38)$$

No entanto, \mathbf{S} não é necessariamente finito sempre que \mathbf{q} o for. Em geral, estados não-unitários podem ser classificados em dois tipos: estados bipolares e não-bipolares. Nos estados bipolares, as partes imaginária e real são descritas por funções orbitais distintas e a média dada pela Eq. (2.38) na

superfície de Fermi se anula. Já nos estados não-bipolares, ambas as partes possuem a mesma dependência orbital e a média na superfície de Fermi é não nula. O estado

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{x} k_x + \hat{y} i k_x,$$

por exemplo, é não-bipolar e possui $\langle \mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \rangle = -\frac{4\pi i}{3} \hat{z}$. Como o momento magnético macroscópico médio de spin é dado por

$$\langle \mathbf{m} \rangle \sim \langle i \mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \rangle,$$

estados não-bipolares possuem uma magnetização global não nula, ou seja, nesses estados os números de elétrons com projeções de spin opostas são diferentes.

Para diagonalizar a hamiltoniana no caso unitário devemos escolher os coeficientes $u_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ e $v_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ da seguinte forma,

$$u_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \frac{(E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}) \delta_{\alpha\beta}}{\sqrt{(E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}})^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} = u_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.39)$$

e

$$v_{\mathbf{k},\alpha\beta} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}}{\sqrt{(E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}})^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} = -v_{-\mathbf{k},\beta\alpha}, \quad (2.40)$$

onde

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}.$$

e $\Delta_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \text{tr} \Delta \Delta^T$. Como resultado, podemos reescrever o primeiro termo da hamiltoniana:

$$\sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k},i}^+ \varepsilon_{\mathbf{k},ij} A_{\mathbf{k},j} = \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k},i}^+ E_{\mathbf{k},ij} B_{\mathbf{k},j}, \quad (2.41)$$

onde

$$E_{\mathbf{k},ij} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

No estado unitário, pode-se facilmente verificar que o vetor $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ deve ser um vetor real a menos de uma fase que depende de $\hat{\mathbf{k}}$. Dessa forma, podemos associar a ele uma única direção no espaço de spin para cada \mathbf{k} . Se a função de onda do par de Cooper é dada pela Eq. (2.14), a seguinte relação é válida,

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{S} \Psi_l = 0, \quad (2.43)$$

ou seja, em estados unitários os pares em qualquer ponto da superfície de Fermi são condensados em um estado de spin que é autoestado da projeção do spin ao longo de $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ com autovalor zero.

A escolha dos coeficientes $u_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ e $v_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ no caso não-unitário é bastante mais complicada. Sua forma exata não é tão importante no presente contexto. No entanto, no caso não-unitário, a degenerescência da energia é quebrada,

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta \mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm \Delta^2 |\mathbf{q}(\mathbf{k})|}. \quad (2.44)$$

Logo, existem duas superfícies de Fermi (uma para cada direção de spin) e, conseqüentemente, dois gaps no espectro de energia das excitações. Essa separação, que é usual para materiais magnéticos tradicionais, pode ser entendida como conseqüência da quebra de simetria de reversão temporal (local, ou seja, para cada direção de \mathbf{k}). O gap do segundo ramo $E_{\mathbf{k},-}$ (que corresponde aos elétrons de spin para cima) é menor do que no primeiro ramo $E_{\mathbf{k},+}$, e pode se anular sobre toda superfície de Fermi, dando origem a uma alta e finita densidade de estados mesmo na fase supercondutora. Em alguns casos, aproximadamente metade do sistema (metade dos elétrons) pode encontrar-se sem gap, ou seja, na superfície de Fermi dos elétrons com spin para cima ou para baixo, pode não haver gap formado, o que deixaria o sistema em parte normal. De fato, pode-se demonstrar [23] que, para alguns parâmetros de ordem não-unitários, o coeficiente γ da parte linear do calor específico (que é proporcional à densidade de estados na superfície de Fermi) na fase supercondura e na fase normal relacionam-se da seguinte forma:

$$\gamma_s = \frac{\gamma N}{2}.$$

Isso demonstra que metade dos elétrons do sistema mantém-se sem gap.

Utilizando os coeficientes dados pelas Eq. (2.39) e (2.40) podemos obter a dependência com a temperatura da função gap. Para isso, basta escrevermos $a_{\mathbf{k}\alpha}^+$ e $a_{\mathbf{k}\alpha}$ em função de $b_{\mathbf{k}\alpha}^+$ e $b_{\mathbf{k}\alpha}$ e calcularmos a média anômala utilizando as seguintes relações,

$$\langle b_{-\mathbf{k}\alpha} b_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \langle b_{\mathbf{k}\alpha}^+ b_{-\mathbf{k}\beta}^+ \rangle = 0$$

e

$$\langle b_{\mathbf{k}\alpha}^+ b_{\mathbf{k}\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} - \langle b_{\mathbf{k}\beta} b_{\mathbf{k}\alpha}^+ \rangle = f_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta},$$

onde

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{(E_{\mathbf{k}}/T)} + 1} \quad (2.45)$$

ou seja, $f_{\mathbf{k}}$ é a função distribuição para excitações (quasepartículas) com energia $E_{\mathbf{k}}$. O resultado expresso na última equação pode ser obtido

minimizando-se a energia livre F com respeito aos coeficientes $u_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ e $v_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ e com respeito a $f_{\mathbf{k}}$ [22]. A função gap é escrita então da seguinte forma [vide Eqs. (2.26) e (2.28)],

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1 - 2f_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \Delta_{\mathbf{k}',\lambda\mu}^+. \quad (2.46)$$

Essa equação é válida no entanto apenas para estados unitários. Para o caso não-unitário a expressão é bastante mais complexa e no presente trabalho não é suficientemente relevante [24].

Para o caso de emparelhamento tipo singlete, a Eq. (2.46) assume a forma

$$g(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1 - 2f_{\mathbf{k}'}}{2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 |g(\mathbf{k}')|^2}} g(\mathbf{k}'). \quad (2.47)$$

Para temperaturas próximas de T_c o gap do espectro torna-se praticamente nulo, o que nos permite linearizar a equação. Dessa forma, todas as combinações de Y_{lm} com dado l [Eq. (2.13)] são soluções da mesma:

$$\sum_m \left[a_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1 - 2f_{\mathbf{k}'}}{2|\xi_{\mathbf{k}}|} a_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}') \right] = 0,$$

ou seja,

$$a_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1 - 2f_{\mathbf{k}'}}{2|\xi_{\mathbf{k}}|} a_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}') = 0.$$

Dessa forma, todos os estados supercondutores que correspondam à mesma representação irredutível (nesse caso, representações irredutíveis são caracterizadas pelo autovalor l) possuem a mesma temperatura crítica T_c que pode ser obtida através da Eq. (2.47),

$$1 = N_0 V_i \int_0^{\varepsilon_l} d\xi \frac{\tanh(|\xi|/2T_c)}{|\xi|} = N_0 V_i \left(\ln \frac{\varepsilon_l}{2T_c} \right) - \int_0^{\varepsilon_l} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x}, \quad (2.48)$$

ou seja

$$T_c = \frac{2\gamma}{\pi} \varepsilon_l e^{-\frac{1}{N_0 V_i}},$$

onde foi utilizado

$$\int_0^{\varepsilon_l} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} = \ln \frac{\pi}{4\gamma}$$

O valor de $\ln \gamma$ é aproximadamente 0.577.

A função gap para estados com emparelhamento tipo tripleto no caso unitário assume a seguinte forma:

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1 - 2f_{\mathbf{k}'}}{2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 |\mathbf{d}(\mathbf{k}')|^2}} \mathbf{d}(\mathbf{k}'). \quad (2.49)$$

Assim como no caso singlete, soluções $\mathbf{d}(\mathbf{k}')$ com mesmo momento angular l conduzem a uma mesma temperatura crítica T_c . A Eq. (2.48) também é válida neste caso.

Para temperaturas próximas de T_c , a Eq. (2.46) linearizada para um potencial genérico pode ser escrita como

$$v\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = -\langle V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta_{\mathbf{k}',\lambda\mu}^+ \rangle, \quad (2.50)$$

onde

$$v^{-1} = N_0 \int_0^{\varepsilon_c} d\varepsilon \frac{\tanh\left[\frac{\beta_c \varepsilon(k)}{2}\right]}{\varepsilon(k)} = \ln(1.14\beta_c \varepsilon_c)$$

e $\langle \dots \rangle_k$ denota a média sobre a superfície de Fermi com densidade de estados N_0 . Esta é uma equação de autovalores para $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$. O maior autovalor v define T_c e a forma do estado, $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$.

No entanto, para determinar a solução exata da Eq. (2.50) para qualquer forma do potencial $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ é necessário o conhecimento da forma precisa do mesmo. Ainda assim, pode-se obter informações relevantes sobre as soluções $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ através de uma análise das propriedades de simetria da Eq. (2.50) [que correspondem às propriedades de simetria da hamiltoniana (2.20) do sistema]. Isto será feito com detalhes no Capítulo 3.

2.4 Propriedades de Supercondutores

Em geral, a densidade de estados de excitações de quasepartículas é definida por

$$\rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}), \quad (2.51)$$

onde $E_{\mathbf{k}}$ está definida pela Eq. (2.40). Consideremos alguns exemplos. Num supercondutor convencional completamente isotrópico podemos escrever a Eq. (2.51) como

$$\rho(\omega) = N(0) \int d\xi \delta\left(\omega - \sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}\right),$$

onde foi utilizada a mesma mudança de coordenadas da Eq. (2.7). Fazendo uma nova mudança de variáveis, obtemos finalmente

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= N(0) \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_0^2}} \int d\xi \left[\delta\left(\xi - \sqrt{\omega^2 - \Delta_0^2}\right) + \delta\left(\xi + \sqrt{\omega^2 - \Delta_0^2}\right) \right] \\ &= 2N(0) \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_0^2}}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Repare que essa equação é válida apenas para $\omega > \Delta_0$. Para $\omega < \Delta_0$ o argumento da função δ nunca se anula, de modo que $\rho(\omega) = 0$. Pode-se calcular o respectivo calor específico utilizando-se

$$C_s = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} E_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial T}, \quad (2.53)$$

onde $f_{\mathbf{k}}$ é dada pela Eq. (2.45). No caso do supercondutor tipo onda s , a Eq. (2.52) nos fornece

$$C_s = 2N(0) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}/T} + 1} \right). \quad (2.54)$$

No limite $T \rightarrow 0$ não é difícil mostrar que $C_s \sim e^{-\Delta(0)/T}$. Outro exemplo importante são os estados tipo onda- p no espaço rotacionalmente simétrico. No caso do ^3He , duas dessas fases ocorrem para diferentes pressões. A pressões mais baixas o estado de menor energia do sistema é denominado estado Balian-Werthamer (BW) e a fase é denominada B. Neste caso o vetor $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ é dado por

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto \mathbf{k}. \quad (2.55)$$

A função gap nesse caso é dada por

$$\Delta_{k, \alpha\beta} \propto \begin{pmatrix} -\hat{k}_x + i\hat{k}_y & \hat{k}_z \\ \hat{k}_z & \hat{k}_x + i\hat{k}_y \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

e o produto $\Delta\Delta^\dagger \propto 1$. Dessa forma, conclui-se que a forma da densidade de estados é idêntica à do caso anterior. Conseqüentemente, as propriedades termodinâmicas de equilíbrio do estado BW e do estado tipo onda s são idênticas.

A pressões mais altas, a superfluidez do ^3He se manifesta através da fase A, descrita pelo estado Anderson-Brinkman-Morel (ABM), que possui nós no gap em $\theta = 0$ e π . Nesse caso vetor $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ é dado por

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto (\hat{k}_x + i\hat{k}_y, 0, 0) \quad (2.57)$$

e a função gap é dada por

$$\Delta_{\mathbf{k}, \alpha\beta} \propto \begin{pmatrix} -\hat{k}_x - i\hat{k}_y & 0 \\ 0 & \hat{k}_x + i\hat{k}_y \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Neste caso, podemos escrever a parte angular da Eq. (2.51) como (Δ_0 é a constante de proporcionalidade)

$$-\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \delta \left(\omega - \sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2 \sin^2 \theta} \right) = -\frac{1}{\Delta_0} \frac{\omega}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2 - \omega^2}},$$

onde a integral foi feita por substituição ($u = \Delta_0 \sin \theta$). Os limites da integração angular impõem restrições aos limites da integral em ξ :

$$\omega > \xi,$$

que corresponde a $\cos \theta = 1$ e

$$\omega < \sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2},$$

que corresponde a $\cos \theta = -1$. Além disso, a integral em ξ depende da relação entre ω e Δ_0 . Para $\omega < \Delta_0$ a integral é dada por

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \omega}{\Delta_0} \int_0^\omega \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2 - \omega^2}} = \frac{N_0 \omega}{2\Delta_0} \ln \left(\frac{\Delta_0 + \omega}{\Delta_0 - \omega} \right).$$

Para $\omega > \Delta_0$ a integral é

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \omega}{\Delta_0} \int_{\sqrt{\omega^2 - \Delta_0^2}}^\omega \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2 - \omega^2}} = \frac{N_0 \omega}{2\Delta_0} \ln \left(\frac{\Delta_0 + \omega}{\omega - \Delta_0} \right).$$

Para baixas energias essa função se comporta como ω^2 . Além disso, possui uma divergência em $\omega = \Delta_0$. Pode-se mostrar que neste caso, o calor específico varia como T^3 para $T \rightarrow 0$. Mais genericamente, supercondutores cujos gaps possuem nós em pontos isolados da superfície de Fermi apresentam esse comportamento algébrico para o calor específico a baixas temperaturas.

O terceiro caso usual de estado tipo onda- p é o estado polar. Seu parâmetro de ordem é dado por

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto (0, 0, \hat{k}_z), \quad (2.59)$$

ou seja, $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ possui linhas nodais no equador. A função gap é dada por

$$\Delta_{k,\alpha\beta} \propto \begin{pmatrix} \hat{k}_z & 0 \\ 0 & \hat{k}_z \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

O cálculo da densidade de estados neste caso segue o mesmo roteiro do caso anterior. Para $\omega < \Delta_0$, $\rho(\omega)$ é dada por

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \pi}{2} \frac{\omega}{\Delta_0} \quad (2.61)$$

e para $\omega > \Delta_0$ é dada por

$$\rho(\omega) = N_0 \frac{\omega}{\Delta_0} \arcsin \frac{\Delta_0}{\omega}. \quad (2.62)$$

Logo, para baixas energias $\rho(\omega)$ é linear.

O ponto mais importante dessa análise é que a forma de $\rho(\omega)$ para baixas energias depende unicamente da topologia dos nós do gap espectral. Se são linhas nodais, o comportamento é linear; para pontos nodais o comportamento é quadrático. Como já foi ilustrado, essa propriedade possui conseqüências importantes sobre o calor específico do material.

Um outro caso que será relevante nesse trabalho é o seguinte

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = k_z(\eta_1 \hat{\mathbf{x}} + \eta_2 \hat{\mathbf{y}}), \quad (2.63)$$

onde η_1 e η_2 são números complexos. Este estado é não-unitário e o respectivo gap (elevado ao quadrado) é dado por

$$k_z^2 \left(|\eta_1|^2 + |\eta_2|^2 \pm |\eta_1 \eta_2^* - \eta_2 \eta_1^*| \right). \quad (2.64)$$

O gap é proporcional a k_z^2 . Se o termo que multiplica k_z for não-nulo, a densidade de estados é idêntica ao último caso.