

Tese de Doutorado

**PROPRIEDADES DE TRANSPORTE E DE
SUPERCONDUTIVIDADE EM SISTEMAS
METÁLICOS: APLICAÇÕES E LIGAS DILUÍDAS E
SISTEMAS COM ALTA TEMPERATURA CRÍTICA**

Viviana Patrícia Ramunni

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Novembro de 2001

Aos meus queridos Pais, Ernesto e Argentina.

Agradecimentos

Ao *Professor* Amós Troper, pela orientação, amizade e permanente incentivo. Especialmente as nossas discussões frutíferas e todo aquele carinho, alegria e dedicação que contagiam o nosso grupo.

À *Professora* Glória Miguel Japiassú, por me ensinar a entender as dificuldades desta tese com tranquilidade e persistência, amizade e carinho. A sua colaboração permanente.

Ao *Professor* Nilson Antunes, pela valorosa colaboração e dinamismo de trabalho.

À *Professora* Elisa Baggio Saitovitch, pelo incentivo à colaboração com grupos experimentais do **CBPF**. Em particular, aos doutores Jorge Luis Gonzalez Alfonso e Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, entusiastas companheiros de pesquisa.

Ao *Professor* Anibal Omar Caride, na sua incansável tarefa de ajudar aos alunos da pós-graduação do **CBPF**.

Às imprescindíveis e fantásticas secretárias do DMF, Luzia Amaral e Vanda Wood. A Ivanilda Gomes Ferreira e Myriam Simões Coutinho pelos mesmos motivos. A Gisella.

Aos *Estudantes-Amigos* da pós-graduação: Ervin, Fulvio, Ernesto, em particular a Rafael e Juan, por me divertir tanto com a sua simpatia. Ao amigo de "mateadas" Roberto Guibert.

A Alexandre L. de Oliveira pela permanente colaboração e ajuda incondicional du-

rante estes anos.

Ao **CNPq**, a **FAPERJ** e ao **PRONEX** (projeto nº:66201998-9) pelo financiamento desta tese.

Ao Dr. Alejandro M. F. Rivas pela continuação do financiamento com juros razoáveis!. Obrigada Ale!!. A Ale, meu irmão Ernesto, Antonella, Juan Manuel e Camila.

Aos meus "amigos" argentinos: Cynthia e Roberto (atualmente morando em Londres indo para Miami), Marina (em Oxford indo para Marseille), Bernardo (em Londres), Mónica (na Suécia indo para Filadélfia), Matilde e Nicolas (em Boston), Ariel (em Paris), Marina Rivas (em Montpellier), Moira (na Espanha), Marcelo (em Harrisburg), Celia (no Rio de Janeiro), Sergio e as suas *excelentes Pizzas* (no Rio), Isabel (no Rio), Ricardo (no Rio), Milva (no Rio), Raul (no Rio), Mario (casualmente, e por enquanto, morando em Buenos Aires), Gustavo, Fede, Núria, Gladys, Cristian, Constanza e Marcela (Idem).

Aos meus amigos peruanos: Ana Maria, Pablo, Johana e Gino por tudo!, e por sempre.

Aos meus amigos brasileiros: Rui, Paula, Pedro, Glaucia, Tereza e Remy.

A minha Regina, pelo bom humor permanente, amizade e contagiosa alegria.

A Piazzola, Ziegler, Sexteto Mayor, Pixinginha, Jobim, Miles, Gal, Atahualpa...

Ao Carro Abre Alas da "Viradouro" naquele Carnaval do '97 representando *as Trevas e a escuridão*. À genialidade do carnavalesco Joãozinho Trinta.

Resumo

Na primeira parte desta tese, estudamos a resistividade independente da temperatura de sistemas de impurezas s - p e terras raras em matrizes de metais nobres, empregando a formulação da matriz T . Levamos em consideração a quebra da simetria de translação para o sistema de banda única, no qual obtemos um potencial de carga não local, calculado através da regra de soma de Friedel estendida. O efeito da diferença de volume δv , entre a impureza e a matriz, também foi considerado neste trabalho. No caso de impurezas *magnéticas* (praticamente todas as impurezas de terras raras), calculamos a resistividade de desordem de spin e renormalizamos a resistividade de De Gennes - Friedel, $J^2 S_0(S_0 + 1)$, incluindo o potencial de carga. Nossos resultados numéricos descrevem bem os resultados experimentais encontrados na literatura. Dentro do modelo de banda única, calculamos também a resistividade residual de impurezas de transição $nd(n=3,4)$ em matrizes de Cu . Comparamos os resultados obtidos com dados experimentais e outros tratamentos teóricos.

Na segunda parte deste trabalho investigamos o efeito da hibridização (V) na supercondutividade de sistemas físicos, que são descritos por um modelo a duas bandas, adotando um tratamento BCS estendido. Partimos de um modelo tipo Hubbard, apresentando termos de atrações efetivas $U_r < 0$ intrabandas $r = dd$ e interbandas $r = sd$. Adotamos a hipótese de bandas homotéticas: $\epsilon_{dk} = \alpha \epsilon_{sk}$, em que α é um parâmetro fenomenológico e corresponde à relação de massas efetivas entre os elétrons $s(p)$ - d e $\epsilon_{\lambda k}$ é a relação de dispersão dos elétrons λ (com $\lambda = s, d$). Descrevemos os efeitos interbandas através de um termo de hibridização a um corpo, diferentemente da abordagem usual de muitos corpos. Consideramos a hibridização descrita em duas aproximações: uma independente de k ($V = V_0$) e outra dependente do vetor de onda \mathbf{k} ($V = V_k$). Analisamos nosso modelo em duas situações diferentes considerando, (i) **Sistema desacoplado**, onde temos a possibilidade de formar pares de Cooper

$d-d, s-d$ não interagentes e (ii) **Sistema acoplado** onde consideramos simultaneamente a formação de ambos os pares de Cooper.

Empregamos o método das funções de Green para obter expressões analíticas para a energia das quasipartículas do sistema e calculamos auto-consistentemente o parâmetro de ordem Δ_r e a temperatura crítica $T_{c,r}$.

Para o sistema desacoplado nossos resultados se afastam consideravelmente dos correspondentes à teoria BCS, sendo que, quando a hibridização é dependente de k , é possível obter expressões analíticas para $T_{c,r}$. Verificamos a existência de um valor crítico de hibridização que depende unicamente do parâmetro α e no qual $T_{c,r}$ e $\Delta_r(T=0)$ se anulam. Quando a hibridização é considerada independente de k , esse valor crítico de V depende da energia e de α . Em todos os casos de hibridização estudados, obtivemos $T_{c,dd} \gg T_{c,sd}$ e $\Delta_{dd}(0) \gg \Delta_{sd}(0)$. Calculamos o valor do quociente $\epsilon_r = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_c$, em função de V , e observamos que, em determinadas circunstâncias, ele difere do valor $\epsilon_{BCS} = 3,55$ (BCS).

Obtemos expressões exatas do coeficiente isotópico γ_r diretamente da equação do "gap" para densidades de estado arbitrárias. Observamos que, quando a hibridização é dependente de k , o valor de γ_r diminui, afastando-se do valor BCS à medida que V aumenta. Nas vizinhanças de V_c , obtemos $\gamma_r \sim 0.25\gamma_{BCS}$. Quando a hibridização é independente de k , observamos comportamentos exóticos desta propriedade.

Discutimos também o efeito de V no salto do calor específico na temperatura crítica supercondutora para o acoplamento $d-d$, considerando expressões analíticas exatas, obtidas a partir da equação do parâmetro de ordem. Quando consideramos $V = V_k$, verificamos a existência de um valor crítico de V , que depende unicamente

do parâmetro α e acima do qual o salto é nulo consistentemente com a temperatura crítica $T_{c,dd}$ associada ao acoplamento intrabandas $d-d$. Também observamos que o parâmetro α no modelo de bandas homotéticas desempenha um papel importante no salto do calor específico, sendo que a interação repulsiva tipo-Hubbard não desempenha grande importância no intervalo de temperaturas onde a supercondutividade ocorre. No caso $V = V_0$, observamos um comportamento similar ao anterior, sendo que o valor crítico de hibridização acima do qual o salto é nulo, depende de α e também da frequência de corte θ_D .

Ao considerarmos o sistema acoplado, calculamos o parâmetro de ordem $\bar{\Delta}_r(0)$ e a temperatura crítica supercondutora \bar{T}_c . Observamos que, para ambos os tipos de hibridização, o par relevante do sistema é o $d-d$, quando $|U_{sd}| < |U_{dd}|$. Deste modo, a possibilidade de formar ambos os tipos de acoplamento no sistema conduz à instabilidade do par $s-d$, quando a hibridização é ligada. Conseqüentemente, $\bar{T}_c \simeq T_{c,dd}$, onde $T_{c,dd}$ corresponde à temperatura do acoplamento $d-d$ do sistema desacoplado. Em situações menos realísticas, isto é, $|U_{sd}| > |U_{dd}|$, encontramos mudanças no regime do sistema no que diz respeito a $\bar{\Delta}_r(0)$. Em todas as situações estudadas, verificamos que na ausência de hibridização, nossos cálculos reproduzem os resultados da teoria BCS.

Finalmente, repetimos todos os nossos cálculos numa aproximação em primeira ordem em V^2 , válida para $V/|U_r| < 1$, e observamos que as expressões são mais simples, bem como o cálculo numérico a elas associado. Encontramos algumas limitações na dependência das novas expressões com o parâmetro α no que diz respeito à existência de um potencial crítico de hibridização em que várias das propriedades do sistema supercondutor se anulam.

Abstract

In this work, we study the temperature independent resistivity of s - p impurities and rare earth impurities diluted in noble hosts, using a T -matrix formulation. We take into account the translational symmetry breaking and therefore a non local charge potential is obtained, which can be self-consistently calculated *via* an extended Friedel sum rule. The effect of volume difference between impurity and host elements is also considered in the calculation. In the case of “magnetic” impurities (e.g, almost all rare earth impurities) one calculates the spin disorder resistivity, obtaining a charge potential renormalized De Gennes - Friedel spin disorder resistivity $J^2 S_0(S_0 + 1)$. Our numerical results describe quite well the available experimental data. The residual resistivity of $3d$ and $4d$ transition metal impurities in a Cu host is calculated. The results are compared with experimental information and some other theoretical treatments.

We also investigate the hybridization effect on a superconducting material described by a two-band model, within an extended BCS picture. In the absence of Coulomb repulsion we consider a broad $s - p$ conduction band hybridized with a narrow d -band, assuming that the pairing occurs in the d -band (*singlet* $d - d$ pairing) and in the mixed band (*singlet* $s - d$ pairing), including both $d - d$ pairing and exotic hybrid $s - d$ interband pairing[13]. We adopted the homothetic band picture: $\epsilon_{dk} = \alpha \epsilon_{sk}$, ϵ_λ denoting the λ -electron band energy ($\alpha < 1$, is a phenomenological parameter denoting the ratio of the effective band masses). We describe the interband effects through a one-body mixing term differently from standard many-body approaches. We consider two kinds of mixtures, the first one of local character ($V = V_0$) and the other one depending on the wave vector \mathbf{k} ($V = V_k$). Our model is analyzed in two different situations: (i) **Decoupled system**, where we can only form Cooper pairing of one kind $d - d$, $s - d$ and (ii) **Coupled system**, we then consider

the formation of both Cooper pairings simultaneously in the system.

The Green's function method is employed to obtain analytic expressions for the quasiparticles energy and we calculate self-consistently the BCS type order parameter Δ_r and the critical temperature $T_{c,r}$ associated to both type of couplings.

For the decoupled system the results are considerably different from those of the corresponding BCS theory. When the mixture term depends on the energy, it is possible to obtain analytical expressions for $T_{c,r}$. We verify the existence of critical a value for the hybridization, only depending on α , for which $T_{c,r}$ and $\Delta_r(T = 0)$ vanish. For a local hibridization the critical value of V depends on α and also on the energy. In all of the studied cases we obtain that $T_{c,dd} \gg T_{c,sd}$ and $\Delta_{dd}(0) \gg \Delta_{sd}(0)$.

We calculate $\epsilon_r = 2\Delta_r(0)/k_B T_{c,r}$ as a function of V and observe that under certain circumstances it is different from the BCS value ($\epsilon_{BCS} = 3.55$). We obtain exact expressions for the isotope coefficient γ_r directly from the gap equation, and showing that one can obtain values which differ considerably from standard BCS results for both Cooper pairings. When we consider the V_k case close to V_c we obtain $\gamma_r \sim 0.25\gamma_{BCS}$. For constant hybridization (V_0) we observe an exotic behavior for γ_r .

We discuss the effect of hybridization on the specific heat jump ΔC_r at the superconducting critical temperature $T_{c,r}$, considering an exact analytical expression obtained from the extended BCS gap equation. We consider a broad $s-p$ conducting band, hybridized with a narrow d -band, assuming that: (i) electron - electron repulsion U_C , formulated *via* the Hubbard model and (ii) electron - electron attraction due to electron - "fonon" interaction U_{dd} , treated in a BCS framework, both occuring in the narrow d -band. One observes that there is a critical value V_c for the hybridization depending on α , above which there is no ΔC jump. Moreover, one observes: (i) the

ratio α of the effective band masses in a homothetic band picture plays an important role in the jump, and (ii) the Hubbard like repulsive interaction is very small and therefore plays no significant role in the range of temperatures where superconductivity occurs.

We calculate the order parameter for the coupled system and we observe that for both kinds of hybridizations the $d-d$ pairing is the relevant one when $|U_{sd}| < |U_{dd}|$. Hence the $s-d$ pairing is unstable when the hybridization is turned on. For a less realistic case where $|U_{sd}| > |U_{dd}|$, we find different regimes of the system depending on the value of the rate $|U_{sd}|/|U_{dd}|$. Finally, we verified that in the absence of V our results reproduce the ones predicted by the usual BCS theory.

Finally, we repeat our calculations for a first order approximation in V^2 (which is valid for $V/|U_r| < 1$), observing that both, the analytical expressions and the numerical analysis, are simpler than in the exact case. We find some limitations for the α dependency of our new expressions concerning the existence of a critical value of the hybridization potential, for which several superconducting properties of the system vanish.

<i>Sumário</i>	x
----------------	---

Sumário

Resumo	iv
---------------	-----------

Abstract	vii
-----------------	------------

Sumário	x
----------------	----------

Trabalhos publicados/submetidos/aceitos	xii
--	------------

Índice de figuras	xiii
--------------------------	-------------

Índice de tabelas	xvii
--------------------------	-------------

1 Introdução	1
---------------------	----------

2 Resistividade de impurezas diluídas em matrizes metálicas	7
--	----------

2.1 Impurezas <i>sp</i> e Terras raras diluídas em matrizes de metais nobres . . .	7
--	---

2.1.1 Introdução:	7
-----------------------------	---

2.1.2 O modelo:	8
---------------------------	---

2.2 Resultados:	20
---------------------------	----

2.2.1 <u>Impurezas <i>sp</i> e Terras raras</u>	20
---	----

2.2.2 <u>Impurezas <i>3d</i> e <i>4d</i></u> :	34
--	----

2.3 Conclusões	42
--------------------------	----

2.4 Futuros desenvolvimentos	43
--	----

3 Supercondutividade em sistemas de duas bandas	52
--	-----------

3.1 Introdução:	52
---------------------------	----

3.2 O problema:	55
---------------------------	----

3.3 O modelo:	59
-------------------------	----

3.4 Equação de movimento do sistema supercondutor:	62
--	----

3.5 Espectro de energia das quasipartículas	65
---	----

3.6	Solução auto-consistente para o problema sob efeito de hibridização	66
3.6.1	Determinação do parâmetro de ordem $\Delta_r^*(T)$	66
3.6.2	Determinação da temperatura crítica $T_{c,r}$	70
3.6.3	O "gap" de energias das quasipartículas $\Delta_{qp,r}^\pm$	77
3.7	Propriedades termodinâmicas do sistema a duas bandas	79
3.7.1	Introdução	80
3.7.2	Cálculo da razão $\varepsilon_r = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_{c,r}$ e do coeficiente isotópico γ_r	83
3.7.3	Salto do calor específico ΔC	87
3.8	Aproximação para V pequeno: $V \rightarrow 0$	95
3.9	Resultados	102
3.9.1	Resultados numéricos para o problema de hibridização V_k	104
3.9.2	Resultados numéricos para o problema de hibridização V_0	133
3.10	Possíveis conexões com dados experimentais	151
3.11	Conclusões	154
Apêndices		160
A O Método das funções de Green:		160
B Regra de soma de Friedel estendida:		162
C Parâmetros dos "phase-shift":		164
D Desacoplamento Nagaoka:		167
Referências		170

- [1] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú and A. Troper, "Some properties of two-band superconductors: Role of k -dependent hybridization". Physica C, **341-348**, 137 (2000).
- [2] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú and A. Troper, "Role of intraband and interband pairings in two-band superconductors: Deviation of BCS results.", Journal of Magnetism and Magnetics Materials, **226-230**, 376 (2001).
- [3] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú and A. Troper, "Specific heat jump in two-band superconductors". Physica C, **364-365**, 190 (2001).
- [4] V.P. Ramunni, N.A. de Oliveira and A. Troper, "On the temperature independent resistivity of impurities diluted in noble hosts". Submetido ao Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- [5] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú and A. Troper, "Isotope effect and specific heat jump in two-band superconductors: role of one-body hybridization". Submetido a Physical Review B (2001).
- [6] V.P. Ramunni, N.A. de Oliveira and A. Troper, "Residual resistivity of $n - d$ impurities diluted in noble hosts". Submetido ao Solid state communication (2001).

Outros trabalhos:

- [7] A.L. de Oliveira, V.P. Ramunni, M.V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira and A. Troper, "Theoretical study of hyperfine fields at impurity nuclei in GdX ($X = Zn, Cd$) compounds: A two-center Model". Journal of Applied Physics **83**, 11, 1 (1998).

Índice de figuras

2.1	Resistividade reduzida independente e dependente de spin em função do potencial da impureza.	18
2.2	Resistividade renormalizada para impurezas $4sp$ e $5sp$ diluídas na matriz de Cu	23
2.3	Resistividade renormalizada para impurezas $4sp$ e $5sp$ diluídas na matriz de Ag	24
2.4	Resistividade renormalizada de impurezas de terras raras diluídas na matriz de Ag	25
2.5	Resistividades de impurezas de terras raras diluídas na matriz de Ag , renormalizadas pela resistividade do Lu	26
2.6	Densidades de estados locais das impurezas de $Ge(4sp)$ e $Sn(5sp)$ diluídas em matrizes de Ag e Cu	27
2.7	Densidades de estados locais em sítios de impurezas de terras raras diluídas em matriz de Ag	28
2.8	Densidade de estados local de impurezas de Sn e Cd diluídas na matriz de Cu	29
2.9	Quocientes $Cu(4sp)/Cu(5sp)$ e $Cu(4sp)/Ag(4sp)$ calculados, a partir dos dados experimentais e resultados teóricos das resistividades residuais, para impurezas sp diluídas no Cu e na Ag . Os triângulos correspondem aos nossos cálculos, os círculos aos resultados do Blatt[4] e os quadrados aos dados experimentais obtidos por Linde[1].	31
2.10	Técnicas "ab-initio" vs "Tight Binding" para impurezas $4sp$ e $5sp$ diluídas na matriz de Ag	33
2.11	Resistividade residual renormalizada para impurezas de transição $3d$ diluídas em Cu . Cálculos empregando os modelos "Tight Binding" e primeiros princípios, este último correspondente ao modelo 1 de Mertig.	34

2.12 Resistividade residual renormalizada para impurezas de transição $4d$ diluídas em Cu . Cálculos empregando os modelos "Tight Binding" e primeiros princípios, este último correspondente ao modelo 1 de Mertig.	35
2.13 Resistividade residual renormalizada para impurezas de transição $3d$ diluídas em Cu . Cálculos empregando os modelos "Tight Binding" e primeiros princípios, este último correspondente ao modelo 2 de Mertig.	36
2.14 Resistividade residual renormalizada para impurezas de transição $4d$ diluídas em Cu . Cálculos empregando os modelos "Tight Binding" e primeiros princípios, este último correspondente ao modelo 2 de Mertig.	37
2.15 Comparação das resistividades residuais calculadas a partir da eq.(2.56) para impurezas $3d$ e $4d$ diluídas na matriz de Cu	38
2.16 Densidade de estado local de impurezas $3d$ e $4d$ diluídas em Cu em presença de impurezas $3d$ e $4d$.	39
2.17 Ajuste do parâmetro $\delta v/\Omega$, no cálculo da resistividade residual para as impurezas de transição $4d$ ($Y \rightarrow Tc$) diluídas na matriz de Cu . Em linhas sólidas nossos cálculos e em linhas tracejadas os cálculos de Mertig (modelo 2). Os triângulos abertos correspondem aos dados experimentais[35, 36].	41
3.1 $T_{c,r}$ vs V_0 para os pares intra ($r = dd$) e inter ($r = sd$) -bandas no caso de hibridização dependente da energia.	106
3.2 Comparação da temperatura crítica $T_{c,r}$ vs V_0 calculada a partir das expressões de auto-consistência e das analíticas.	108
3.3 As raízes ω_{0n} como função de V_0 para $V = V_k$.	109
3.4 $\Delta_r(0)$ vs V_0 no caso $V = V_k$.	110
3.5 Influência dos parâmetros $ U_{dd} $, W_s e α no máximo observado em $\Delta_{dd}(0)$ em função da hibridização V_0 .	111
3.6 Comparação de $\Delta_r(0)$ em função de V_0 , para $r = dd$ e $r = sd$ no caso $V = V_k$.	112

3.7	$\epsilon_r^* = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_{c,r}$, como função da hibridização V_0	113
3.8	$\Delta_{dd}(T)/\Delta_{dd}(0)$ vs T/θ_D no caso $V = V_k$	114
3.9	Influência da frequência de corte θ_D e do parâmetro α no valor de $\Delta_{dd}(T)/\Delta_{dd}(0)$ como função da temperatura renormalizada T/θ_D para $V_0 = 0(V = V_k)$	115
3.10	$\Delta_{sd}(T)/\Delta_{sd}(0)$ vs T/θ_D no caso $V = V_k$	116
3.11	Influência da frequência de corte θ_D e do parâmetro α no valor de $\Delta_{sd}(T)/\Delta_{sd}(0)$ como função da temperatura renormalizada T/θ_D para $V_0 = 0(V = V_k)$	117
3.12	Comportamento das quasipartículas para o par $d - d$	119
3.13	Comportamento das quasipartículas do emparelhamento $s - d$	121
3.14	$\Delta_{qp}(0)$ vs V_0 para o par $d - d$, obtido diretamente dos gráficos $\omega(k)$ vs k quando $k = 0$	122
3.15	$\Delta_{qp}(0)$ vs V_0 para o par $s - d$, obtido diretamente dos gráficos $\omega(k)$ vs k quando $k = 0$	123
3.16	O coeficiente isotópico renormalizado γ_r/γ_{BCS} vs V_0 no caso $V = V_k$	124
3.17	O salto do calor específico renormalizado $\Delta C_{dd}/T_{c,dd}$ vs $T_{c,dd}/\theta_D$ e $U_C = 0$ para $V = V_k$	126
3.18	O salto do calor específico renormalizado $\Delta C_{dd}/T_{c,dd}$ versus V_0 , para diferentes valores do parâmetro α no caso $V = V_k$	127
3.19	\bar{T}_c vs V_0 para o sistema acoplado e $V = V_k$	128
3.20	Solução de auto-consistência (3.49) do sistema acoplado para $ U_{sd} / U_{dd} = 1/2$	129
3.21	Solução auto-consistente (3.49) do sistema acoplado para $ U_{sd} > U_{dd} $	132
3.22	$T_{c,r}$ vs $V_0/ U_r $ para os pares intra ($r = dd$) e inter ($r = sd$) -bandas no caso no caso $V = V_0$	134
3.23	$\Delta_r(0)$ vs $V_0/ U_r $ para os pares inter ($r = dd$) e intra ($r = sd$)-bandas.	136

3.24	$\epsilon_r^* = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_{c,r}$ ($r = sd, dd$) como função da hibridização renormalizada $V_0/ U_r $	138
3.25	Comportamento das quasipartículas para o acoplamento $d-d$, através do seu espectro $\omega(k)$, para diferentes valores de $V_0/ U_{dd} $ no caso $V = V_0$. 140	
3.26	Comportamento das quasipartículas para o acoplamento $s-d$, através do seu espectro $\omega(k)$, para diferentes valores de $V_0/ U_{sd} $ no caso $V = V_0$. 141	
3.27	Os "gaps" das quasipartículas ($\Delta_{qp,r}^\pm$) para $r = dd$ e $r = sd$	143
3.28	O coeficiente isotópico renormalizado γ_r/γ_{BCS} vs $V_0/ U_r $ ($V = V_0$).	145
3.29	\bar{T}_c vs $V_0/ U_{dd} $ para o sistema acoplado e $V = V_0$	146
3.30	Solução auto-consistente do sistema acoplado para $ U_{sd} / U_{dd} = 1/2$ e $V = V_0$	147
3.31	Solução auto-consistente do sistema acoplado para $ U_{sd} > U_{dd} $ e $V = V_0$. 148	

Índice de tabelas

1	Valores experimentais do parâmetro $\delta v/\Omega$, $R_0^{exp.}$ e $R_0^{calc.}$ para impurezas das séries $4sp$ e $5sp$ no cobre.	21
2	Valores experimentais do parâmetro $\delta v/\Omega$, $R_0^{exp.}$ e $R_0^{calc.}$ para impurezas das séries $4sp$ e $5sp$ na prata.	22
3	Ajuste do parâmetro $\delta v/\Omega$ para impurezas $4d$ diluídas na matriz de Cu	40
4	Materiais com T_c que se ajustam aos nossos resultados teóricos, segundo os valores considerados dos parâmetros considerados no modelo.	152

1 Introdução

Este trabalho tem por objetivo estudar: (i) a resistividade independente da temperatura em sistemas com impurezas magnéticas e não magnéticas diluídas em metais nobres; (ii) e o efeito de hibridização eletrônica na supercondutividade em sistemas físicos que podem ser descritos por duas bandas superpostas na região próxima ao nível de Fermi.

No que se segue, faremos uma breve apresentação do tema, uma vez que dotamos cada capítulo com uma primeira parte introdutória, procurando torná-los auto-suficientes.

A resistividade residual resultante da diluição de impurezas $s - p$ em metais nobres foi estudada inicialmente por Linde[1]. Os resultados de Linde mostraram que, para concentrações muito pequenas de impurezas (c), a resistividade residual é proporcional à concentração c . Linde também demonstrou que o aumento da resistividade associado a uma concentração de impureza de 1% pode ser representado pela expressão $\Delta\rho = a + b\Delta Z^2$, onde a e b são constantes que dependem da impureza e da série da tabela periódica na qual se encontra. ΔZ representa a diferença de carga entre o átomo de impureza e o átomo do metal hospedeiro. Os resultados de Linde mostram que impurezas da série $5sp$ diluídas tanto na matriz de prata ($5sp$), quanto na matriz de cobre ($4sp$), produzem uma resistividade menor que as impurezas $4sp$ diluídas na mesma matriz. Este comportamento sistemático é denominado *dependência do período*.

Os resultados de Linde foram estudados teoricamente por Mott[2]. Mott assumiu que o potencial espalhador associado à impureza de valência Z' , diluída num metal nobre, corresponde ao potencial de uma carga pontual $Z'e$. Deste modo, a

seção eficaz de espalhamento dos elétrons de condução pode ser calculada de maneira simples. Mott empregou o potencial de espalhamento tipo Thomas-Fermi

$$V(r) = \frac{Z'e}{r} \exp(-r/r_0), \quad (1.1)$$

onde o raio (r) pode ser determinado usando-se a estatística de Fermi. Na aproximação de Born, empregada por Mott, a seção diferencial de espalhamento é proporcional ao quadrado do elemento de matriz $V(r)$ entre os estados inicial e final do elétron e a dependência em ΔZ^2 da resistividade $\Delta\rho$ é uma consequência imediata desta análise. Mott encontrou que na aproximação de Thomas-Fermi, r_0 gera valores de resistividade muito maiores que os obtidos por Linde.

Posteriormente, Friedel[3] mostrou que, se a seção eficaz de espalhamento for calculada pelo tratamento dos "phase-shift", δ_l , devem satisfazer à seguinte condição:

$$\frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \delta_l = N, \quad (1.2)$$

para uma pequena concentração de impurezas, sendo N o excesso de carga associado à impureza. A grandes distâncias, N deve ser blindada completamente pelo rearranjo dos elétrons nas vizinhanças da impureza. Empregando o potencial (1.1), Friedel obteve resultados teóricos melhores do que os obtidos por Mott. A aproximação de Born utilizada nos cálculos de Mott não são válidas neste tipo de cálculo. Friedel e outros investigadores[3] sempre consideraram $N = Z$, deste modo não distinguem entre impurezas de igual valência em diferentes períodos na tabela periódica.

Em 1957, Blatt[4] estudou, fenomenologicamente, os dados experimentais obtidos por Linde, levando em consideração a deformação introduzida pela impureza no metal hospedeiro, $\delta v/\Omega$, sendo δv a diferença entre o volume do átomo de impureza e o volume do átomo da matriz Ω . Este termo é diferente, segundo o tipo de impureza e deste modo o efeito período é considerado.

Quando no sistema são introduzidas impurezas magnéticas (ex., terras raras), além do termo de resistividade residual, obtemos um termo adicional, podendo deste modo estudar a influência combinada dos efeitos de potenciais de carga e de spin, na resistividade total da liga diluída.

De Gennes e Friedel[5] calcularam a resistividade de spin independente da temperatura, assumindo que a condução é devida aos elétrons s , num modelo a uma banda, sem levar em conta o potencial de carga. O espalhamento dos elétrons s é inteiramente efetuado pelo spin localizado $4f$ através do acoplamento de troca convencional. Uma teoria mais completa, baseada no formalismo das funções de Green, foi dada por Blackman e Elliot[7], que calcularam a resistividade devida a uma pequena concentração de impurezas magnéticas num modelo a uma banda s , levando em conta o efeito da diferença de carga introduzida pela impureza.

Resaltamos que o espalhamento dependente de spin tem sido atribuído, desde o trabalho de Kondo[8] ao grau de liberdade interna de spin. Kondo[8] calculou a resistividade devida à interação de troca, em terceira ordem nos parâmetros de troca, mostrando a existência de um comportamento singular da resistividade com a temperatura. Neste trabalho, não discutimos os sistemas Kondo, e nos limitamos a estudar teoricamente sistemas com impurezas magnéticas que não apresentam, em princípio, as anomalias tipo Kondo.

Assim, no capítulo 2, pretendemos ampliar o trabalho de Blackman e Elliot levando em consideração simultaneamente a quebra de simetria de translação e o efeito da diferença de volume *matriz-impureza* introduzidos pela impureza. Consideramos uma matriz tipo metal nobre, onde a condução e a blindagem são completamente efetuadas pelos elétrons $s - p$. Resolvemos a equação geral tipo Dyson para o propagador a um elétron s e em segunda ordem no parâmetro de troca $J^{(s)}$. Esta solução

permite calcular a resistividade independente da temperatura, em função do acoplamento de troca e dos "phase shifts" introduzidos pelo potencial de carga. Numa primeira parte deste capítulo, aplicaremos este modelo para sistemas de impurezas *sp* diluídas em matrizes de metais nobres, como por exemplo: *Cu* e *Ag*. A seguir, estudaremos impurezas de terras raras diluídas na matriz de *Ag* e comparamos as contribuições à resistividade provenientes do potencial de carga e do potencial de spin (que é renormalizado pelo potencial de carga).

Ademais, estudamos o caso de impurezas de elementos de transição *nd* ($n = 3, 4$), diluídas em matriz de *Cu* calculando a sua resistividade residual, a fim de ressaltar ainda mais o efeito de período, comparando os resultados da teoria aí desenvolvida com dados experimentais.

Na segunda parte desta Tese discutimos alguns problemas envolvendo a supercondutividade. Uma descrição a duas bandas, numa extensão à teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS)[9] foi primeiramente proposto por Suhl, Matthias e Walker (SMW)[10] para estudar a supercondutividade em metais de transição. Através deste modelo, a supercondutividade pode ser descrita em duas bandas distintas que se superpõem junto ao nível de Fermi. Posteriormente, Kondo[11] usou o modelo SMW e obteve, um efeito isotópico cujo valor era bem abaixo daqueles previstos na teoria BCS, e compatíveis com supercondutores de metais de transição em sistemas físicos que podem ser descritos como sendo de duas bandas híbridas de condução.

G.M Japiassú, M. A. Continentino e A. Troper[43, 44, 45] estudaram o efeito da hibridização em sistemas metálicos a duas bandas, introduzindo - diferentemente de Kondo - uma hibridização a um corpo e obtendo a expressão de T_c , bem como o espectro das quasipartículas.

Fomos motivados a estudar o efeito da hibridização sobre a supercondutividade em sistemas de duas bandas com vistas à sua aplicação a sistemas de metais de transição e possivelmente a supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC). Observou-se que, associa-se o efeito da hibridização a um corpo com a aplicação de pressão externa ou à dopagem de um sistema, o que possibilita um estudo comparativo com medidas disponíveis de diversas magnitudes físicas em função da pressão. Nossa intenção não é propor um novo mecanismo para descrever o fenômeno da supercondutividade em metais de transição e HTSC, mas, ao assumir interações atrativas efetivas intrabanda $d-d$ na banda mais estreita (modelo Hubbard atrativo $\rightarrow U < 0$) e outra intrabandas $s-d$, verificar como a hibridização afeta o espectro das excitações de energia, a temperatura crítica supercondutora, o parâmetro de ordem e o "gap" das quasipartículas.

Neste trabalho, discutiremos: (i) o papel dos pares de Cooper híbridos em comparação com os pares de Cooper intrabandas discutidos nas Refs.[43, 44, 45]. (ii) Discutiremos propriedades termodinâmicas, por ex.: o coeficiente isotópico γ , a razão $\epsilon = 2\Delta(0)/k_B T_c$, onde T_c é a temperatura crítica e $\Delta(0)$ o parâmetro de ordem a $T = 0K$, que nas teorias BCS usuais toma o valor $\epsilon = 3,55$ e o salto do calor específico ΔC .

Por tanto, no capítulo 3, estudamos a influência da hibridização na supercondutividade através de um modelo de duas bandas s (ou p) e d numa extensão à teoria BCS[13, 12, 14]. Descrevemos os efeitos interbandas através de um termo de hibridização a um corpo diferentemente da abordagem padrão de muitos corpos[11]. Inicialmente, tratamos o termo de hibridização fenomenologicamente dependente do vetor de onda \mathbf{k} , o que lhe confere um caráter não local (V_k), a seguir o tratamos como constante (V_0). Neste último caso, só a parte eletrônica da expressão que dá a temperatura de transição supercondutora T_c fica modificada por um parâmetro α

de estreitamento da banda d e que está associado a uma relação entre as massas efetivas[21]. Enquanto que para V_k , tanto a parte fonônica quanto a eletrônica ficam renormalizadas por α e se estabelece uma condição de criticalidade com $V_c = \sqrt{\alpha}$ para a qual, e dependendo do tipo de interação ($r=sd, dd$), a temperatura crítica, o parâmetro de ordem e as propriedades termodinâmicas por nós estudadas, se anulam. Esta criticalidade surge também quando consideramos a hibridização independente de k , embora neste caso, além de depender do parâmetro α , depende também da energia.

Em seguida, estudamos algumas propriedades termodinâmicas relevantes ao sistema físico supercondutor, descrito pelo nosso modelo a duas bandas. Desta maneira, adotando o formalismo empregado por Kishore e colaboradores[15, 16] no estudo de sistemas supercondutores a uma banda, estendemos estes cálculos para o sistema de duas bandas hibridizadas para ambos os tipos de hibridização e de acoplamentos($d-d, s-d$). Apresentamos no final do capítulo uma análise numérica das diversas grandezas obtidas, comparando nossos resultados com medidas disponíveis na literatura[17, 18, 19] em função da pressão e investigamos uma possível aplicação deste modelo a metais de transição e materiais supercondutores de alta temperatura crítica. Finalmente no capítulo 4, apresentamos as conclusões deste trabalho e discutimos possíveis extensões.

2 Resistividade de impurezas diluídas em matrizes metálicas

2.1 Impurezas *sp* e Terras raras diluídas em matrizes de metais nobres

2.1.1 Introdução:

Como já dissemos no Capítulo 1, estudamos a influência combinada dos efeitos dos potenciais de carga e de spin, na resistividade devida à diluição de uma impureza *s – p*, de transição ou de terra rara em uma matriz tipo metal nobre.

De Gennes e Friedel[5] calcularam a resistividade para impurezas de terras raras magnéticas a altas temperatura assumindo que a condução é devida aos elétrons *s*, num modelo a uma banda, sem levar em conta o potencial de carga introduzido pela impureza. O espalhamento dos elétrons *s* é inteiramente efetuado pelo spin localizado *4f*, através do acoplamento de "exchange" convencional. Uma teoria mais completa, baseada no formalismo das funções de Green foi dada por Nagaoka, Hamann e Bloomfield[6] e Blackman e Elliot[7], calcularam a resistividade tipo Kondo, levando em conta o efeito da diferença de carga introduzida pela impureza.

Recentemente, o problema de impurezas em metais foi revisitado por Zeller e colaboradores[23] que estabeleceram a correspondência entre modelos Hamiltonianos e cálculos de primeiros princípios. Essas aproximações foram estendidas por Oliveira, Gomes e Troper[24] no estudo de magnetismo local e campos hiperfinos em matrizes de Fe. Nos cálculos[23, 24] foram obtidas soluções exatas, empregando tratamento de Hartree-Fock para as correlações Coulombianas.

Seguindo o tratamento efetuado nas referências[23, 24] neste trabalho, levamos em consideração dois tipos de efeitos de carga introduzidos pelas impurezas, a saber: (i) diferença de carga entre impureza - matriz, e (ii) quebra da simetria de translação, a qual conduz a um potencial de carga não-local, calculado auto-consistentemente via regra de soma de Friedel estendida [23, 24]. Consideramos também, fenomenologicamente o efeito da diferença de volume entre impureza e matriz[25], incorporando desta maneira, o efeito de período. No caso de impurezas de terras raras “magnéticas”, temos também a presença de um potencial dependente de spin, que pode ser considerado em primeira ordem de teoria de perturbações[7], i.e., na abordagem de De-Gennes Friedel da contribuição de spin. Portanto, sistemas diluídos tipo Kondo, não serão aqui tratados.

2.1.2 O modelo:

Descrição do Hamiltoniano:

$$H = H_0 + H_I^c + H_I^r + H_I^{\bar{S}_0}. \quad (2.1)$$

H_0 corresponde ao Hamiltoniano da rede pura, formada pela banda de condução *s-p*

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}. \quad (2.2)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são os operadores de criação e aniquilação respectivamente para elétrons com spin σ no sítio *i*-ésimo na representação de Wannier nessa banda, t_{ij} é a integral de transferência entre os sítios *i* e *j* definida por $t_{ij}^{(s)} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$, onde $\epsilon_{\mathbf{k}}$ é relação de dispersão da banda *s*. Por simplicidade consideramos as subbandas *s-p* sendo idênticas.

Quando introduzimos uma impureza independente de spin temos os seguintes termos:

(i)

$$H_I^c = \sum_{\sigma} V_0 c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma}, \quad (2.3)$$

onde V_0 é o potencial local de carga, determinado auto-consistentemente via regra de soma de Friedel[3].

(ii)

$$H_I^T = \tau \sum_{m \neq 0} (t_{0m}^{(s)} c_{0\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + t_{m0}^{(s)} c_{m\sigma}^\dagger c_{0\sigma}). \quad (2.4)$$

que leva em consideração a diferença de "hopping" entre o sitio da origem (impureza) e os primeiros vizinhos, τ é um fator de proporcionalidade que permite a renormalização do "hopping" da impureza - matriz com relação ao "hopping" matriz - matriz.

Finalmente, se a impureza tem spin, temos que considerar o termo:

$$H_I^{\vec{S}_0} = -2J^{(s)} \vec{S}_0 \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.5)$$

onde $J^{(s)}$ é a integral de intercâmbio considerada, por simplicidade, constante. \vec{S}_0 é o spin local da impureza e as componentes de spin dos elétrons são definidas por:

$$\sigma_i^z = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad \sigma_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad \sigma_i^- = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}. \quad (2.6)$$

Solução da equação de Dyson:

Na aproximação de Born obtemos o propagador $z \ll c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg$ empregando a técnica convencional das funções de Green. Da equação de movimento

$$z \ll c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg = \frac{1}{2\pi} \langle \{ c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \} \rangle + \ll [c_{i\sigma}, H]; c_{j\sigma}^\dagger \gg \quad (2.7)$$

considerando separadamente cada termo do Hamiltoniano (2.1).

$$i) \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{g}_{ij}(\mathbf{z})$$

$$z \ll c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \ll [c_{i\sigma}, H_0]; c_{j\sigma}^\dagger \gg, \quad (2.8)$$

$$z g_{ij}(z) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_l t_{il}^{(s)} g_{lj}(z), \quad (2.9)$$

novamente transformando Fourier $\Rightarrow \sum_l t_{il}^{(s)} G_{lj} g_{lj}(z) \leftrightarrow \tilde{\epsilon}_{sk} g_{kk'}(k)$

$$g_{kk'}(z) = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi (z - \epsilon_{sk})}, \quad (2.10)$$

e, na representação de Wannier

$$g_{ij}(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}}{(z - \varepsilon_{sk})}. \quad (2.11)$$

Logo, $g_{ij}(z)$ é a função de Green associada a H_0 .

$$\text{ii) } \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_I^c \Rightarrow \mathbf{G}_{ij}(z)$$

$$zG_{ij}(z) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_l t_{il}^{(s)} G_{lj}(z) + \delta_{i0} V_0 G_{0j}(z), \quad (2.12)$$

novamente transformando Fourier $\Rightarrow \sum_l t_{il}^{(s)} G_{lj}(z) \leftrightarrow \tilde{\varepsilon}_{sk} G_{kk'}(z)$

$$G_{kk'}(z) = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi(z - \varepsilon_{sk})} + \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(z - \tilde{\varepsilon}_{sk'})} \left\{ \frac{V_0}{(1 - V_0 g_{00}(z))} \right\} \frac{1}{(z - \tilde{\varepsilon}_{sk})}, \quad (2.13)$$

e, na representação de Wannier

$$G_{ij}(z) = g_{ij}(z) + 2\pi g_{i0}(z) T_{00}^{ss}(z) g_{0j}(z), \quad (2.14)$$

sendo que, a matriz de espalhamento para uma impureza (I) no sítio $i = j = 0$ é dada por:

$$T_{00}(z) = \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(z)}. \quad (2.15)$$

$$\text{iii) } \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_I^c + \mathbf{H}_I^r \Rightarrow \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(z)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{ij}(z) &= g_{ij}(z) + g_{i0}(z) V_0 G_{0j}(z) \\ &+ \tau g_{i0}(z) \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(s)} G_{mj}(z) \right\} + \tau \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}(z) t_{m0}^{(s)} \right\} G_{0j}(z). \end{aligned} \quad (2.16)$$

sendo que,

$$\sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(s)} G_{mj}(z) = \frac{1}{(\tau + 1)} \{ (z - \tilde{\varepsilon}_s - \bar{\Delta}_{ss}) G_{0j}(z) - \delta_{0j} \}, \quad (2.17)$$

$$\sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}(z) t_{m0}^{(s)} = (z - \tilde{\varepsilon}_s) g_{i0}(z) - \delta_{i0}, \quad (2.18)$$

e

$$\bar{\Delta}_{ss} = V_0. \quad (2.19)$$

Sustituindo as eqs.(2.17), (2.18) e (2.19) na eq.(2.16), obtemos a seguinte equação em termos das funções de Green para a rede pura $g_{ij}(z)$, considerando que $\tau = \alpha - 1$:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{ij}(z) &= g_{ij}(z) + g_{i0}(z)T_{00}^{ef}(z)g_{0j}(z) - \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)g_{i0}(z)T_{00}^{ef}(z)g_{00}(z)\delta_{0j} \\ &\quad - \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)g_{i0}(z)\delta_{0j} - \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)\frac{\delta_{i0}g_{0j}(z)}{1-V_{ef}(z)g_{00}(z)} \\ &\quad + \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^2\frac{\delta_{i0}g_{00}(z)\delta_{0j}}{1-V_{ef}(z)g_{00}(z)}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde

$$T_{00}^{ef}(z) = \frac{V_{ef}(z)}{\alpha^2 - V_{ef}(z)g_{00}(z)}, \quad (2.21)$$

com

$$V_{ef}(z) = V_0 + (\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_c). \quad (2.22)$$

Ressalta-se que o termo em τ conduz à dependência do potencial de carga com a energia; ε_c correspondendo a energia do centro da banda $s(-p)$. Fazendo a aproximação:

$$\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right) = \frac{\tau}{\tau+1} \sim \tau - \tau^2 + \dots \quad (2.23)$$

e ficando só com o termo de primeira ordem em τ , obtemos a equação completa para o potencial de carga independente de spin:

$$\tilde{G}_{ij}(z) = g_{ij}(z) + g_{i0}(z)T_{00}^{ef}(z)g_{0j}(z) + \theta(\tau). \quad (2.24)$$

Na ordem zero em τ , o termo H_I^r no Hamiltoniano $H = H_0 + H_I^q + H_I^r$, simplesmente renormaliza o potencial de carga V_0 da impureza no sítio $i = j = 0$ pelo potencial dependente da energia V_{ef} .

As eqs.(2.21), (2.22) e (2.24) resolvem **completamente** o problema de espalhamento independente de spin.

Deformação da rede e regra de soma de Friedel:

Como sugerido por Harrison[4] a expansão ou contração da rede nas vizinhanças dos interstícios ou vacâncias pode trazer modificações na regra de soma de Friedel. Em particular, quando introduzimos uma impureza de valência Z' num metal monovalente $Z = 1$, no caso da impureza ocupar um sítio regular da rede sem causar deformações, então a carga extra N blindada pelos elétrons de condução é igual a diferença de valência $Z' - 1$. No caso da impureza deformar a rede, isto causa um deslocamento dos íons do metal hospedeiro nas vizinhanças da impureza. Se o metal é tratado como um meio isotrópico elástico contínuo de extensão infinita, a variação produzida pela incorporação da impureza pode ser clasificada pelas contribuições:

- i) Efeitos de **valência**.
- ii) A variação no tamanho da célula unitária que é ocupada pela impureza.
- iii) A variação na densidade local de carga iônica resultante pela variação do tamanho da célula unitária ocupada pela impureza.

Os dois primeiros efeitos são óbvios, o terceiro pode ser tratado pela aproximação de deformação do potencial[26]. Deste modo a variação na densidade local de carga é considerada na regra de soma de Friedel.

Friedel¹ demonstrou que, no tratamento de ondas para calcular a seção eficaz de espalhamento, os "*phase-shifts*" δ_l , para uma pequena concentração de impurezas, devem satisfazer a relação:

$$\frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \delta_l = N. \quad (2.25)$$

onde N é o excesso de carga associado à impureza. A grandes distâncias a diferença de carga N deve ser completamente blindada pela re-agrupação dos elétrons de condução nas vizinhanças da impureza. Friedel empregou um potencial $V(r)$ (na aproximação

¹No que se segue, diferenciamos nossos cálculos e resultados dos correspondentes a outros autores, destacando seus nomes sublinhados em "negrito".

de *elétron livre*²) do tipo,

$$V(r) = \frac{Z'e}{r} \exp(-r/r_0). \quad (2.26)$$

ajustando r_0 de modo que os "phase-shifts" calculados satisfaçam a eq.(2.25). Os valores de r_0 calculados por Friedel são muito próximos dos previstos no modelo de Thomas-Fermi.

Na aproximação de um meio isotrópico elástico contínuo e de extensão infinita, a densidade de carga iônica permanece inalterada e a energia de Fermi do gas de elétrons não é afetada. Na presença de centros de espalhamento (ex. impurezas) a carga efetiva experimentada pelos elétrons de condução, não é mais $Z' - 1$ mas $Z' - 1 - (\delta v/\Omega)$, onde $\delta v/\Omega$ é a variação no tamanho da célula unitária ocupada pela impureza.

A regra de soma de Friedel é modificada de modo que $N \neq Z' - 1$ e é dada pela condição:

$$N = Z' - 1 - \left(\frac{\delta v}{\Omega} \right), \quad (2.27)$$

deste modo:

$$\frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l = Z' - 1 - \frac{\delta v}{\Omega} = N. \quad (2.28)$$

A diferença de volume entre impureza e matriz é incorporada na diferença efetiva de carga $\Delta Z'$ da seguinte forma[25, 4]:

$$\Delta Z' = \Delta Z - \frac{\Omega_{imp} - \Omega}{\Omega}, \quad (2.29)$$

onde ΔZ é a diferença real de carga entre impureza e matriz e $\Delta Z'$ é a carga efetiva que considera a diferença entre impureza (Ω_{imp}) e matriz (Ω). A deformação local introduzida pela impureza é considerada modificando na eq. (2.22) o potencial local de carga V_0 por um outro potencial efetivo local V'_0 . Logo, o potencial efetivo V' é obtido

²No nosso modelo o potencial de carga é considerado local dentro da aproximação "Tight Binding". Quando incorporamos o termo da quebra de invariancia de translação, introduzida pela impureza, este potencial local se torna dependente da energia.

auto-consistentemente empregando uma regra de soma de Friedel estendida[23, 24] como mostrado nas fórmulas 2.253 e 2.254 do **Apêndice B**.

Solução do problema completo:

$$\text{iv) } \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_I^c + \mathbf{H}_I^f + \mathbf{H}_I^{\vec{S}_0} \Rightarrow \Gamma_{ij}^\sigma(\mathbf{z})$$

Finalmente considerando o termo de spin, obtemos a função de Green correspondente ao problema completo[7]:

$$z\Gamma_{ij}^\sigma(z) = \frac{1}{2\pi}\delta_{ij} + \sum_l t_{il}^{(s)}\Gamma_{lj}^\sigma(z) + \delta_{i0}V_{ef}(z)\Gamma_{0j}^\sigma(z) + J^{(s)}\delta_{i0}\theta_{0j}^\sigma(z), \quad (2.30)$$

a equação de movimento para θ_{ij}^σ ,

$$\begin{aligned} z\theta_{ij}^\sigma &= \frac{1}{2\pi}\sigma \langle S_0^z \rangle \delta_{ij} + \sum_l t_{il}^{(s)}\theta_{lj}^\sigma(z) + \delta_{i0}V_{ef}(z)\theta_{0j}^\sigma(z) \\ &+ \ll \left[\sigma c_{i\sigma}S_0^z + c_{i-\sigma}S_0^{-\sigma}, H_I^{\vec{S}_0} \right], c_{j\sigma}^\dagger \gg, \end{aligned} \quad (2.31)$$

sendo que, para o último termo do segundo membro da equação (2.31), definimos o operador A_{ij} em termos dos operadores de "spin-flip":

$$A_{ij} = \ll \left[\sigma c_{i\sigma}S_0^z + c_{i-\sigma}S_0^{-\sigma}, H_I^{\vec{S}_0} \right], c_{j\sigma}^\dagger \gg, \quad (2.32)$$

onde,

$$\begin{aligned} A_{ij} &= J^{(s)} \left\{ \delta_{i0} \left[\ll c_{0\sigma} (S_0^\sigma S_0^{-\sigma} + \sigma S_0^z S_0^{-z}), c_{j\sigma}^\dagger \gg \right. \right. \\ &+ \left. \left. \sigma \ll c_{0-\sigma} (S_0^{-\sigma} S_0^z - S_0^z S_0^{-\sigma}), c_{j\sigma}^\dagger \gg \right] \right. \\ &+ \ll c_{i\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^\sigma, c_{j\sigma}^\dagger \gg - 2\sigma \ll c_{i-\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^z, c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &+ \left. \left. \ll \left(c_{i-\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} - c_{i-\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} - c_{i\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} \right) S_0^{-\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger \gg \right\}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

com

$$\begin{cases} S_0^\sigma S_0^{-\sigma} + \sigma S_0^z S_0^{-z} &= S_0(S_0 + 1) + S_0^z \\ S_0^{-\sigma} S_0^z - S_0^z S_0^{-\sigma} &= [S_0^{-\sigma}, S_0^z] = \sigma S_0^{-\sigma} \end{cases}, \quad (2.34)$$

e para os valores médios:

$$\langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow} \rangle = 0 \Rightarrow \langle c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \rangle = \alpha_{ij} \neq 0, \quad (2.35)$$

$$\langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\uparrow} S^+ \rangle = \langle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\downarrow} S^- \rangle = 0, \quad (2.36)$$

$$\langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow} S_0^- \rangle = 2 \langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\uparrow} S_0^z \rangle = -2 \langle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\downarrow} S_0^z \rangle \neq 0. \quad (2.37)$$

Admite-se que apenas operadores que conservam o número de partículas e o spin terão medidas diferente de zero. Comutando os operadores e seguindo as prescrições do esquema de desacoplamento, obtemos:

$$\begin{aligned} z\theta_{ij}^{\sigma}(z) &= \frac{1}{2\pi} \sigma \langle S_0^z \rangle \delta_{ij} + \sum_l t_{il}^{(s)} \theta_{lj}^{\sigma}(z) + \delta_{i0} V_{ef}(z) \theta_{0j}^{\sigma}(z) \\ &+ J^{(s)} [S_0(S_0 + 1) \delta_{i0} \Gamma_{0j}^{\sigma}(z) - \delta_{i0} \theta_{0j}^{\sigma}(z) + 2\alpha_{i0} \theta_{0j}^{\sigma}(z) - 3\beta_{i0} \Gamma_{0j}^{\sigma}(z)]. \end{aligned} \quad (2.38)$$

com

$$\beta_{ip}^{\sigma} = \frac{2}{3} (\langle c_{p\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} S_p^{\mp} \rangle \pm \langle c_{p\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} S_p^z \rangle), \quad \alpha_{ip}^{\sigma} = \langle c_{p\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \rangle. \quad (2.39)$$

Finalmente a forma integral em termos de $\theta \Rightarrow \tilde{G}_{ij}$, para Γ_{0j}^{σ} :

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(z) = \tilde{G}_{ij}(z) + 2\pi J^{(s)} \tilde{G}_{i0}(z) \theta_{0j}^{\sigma}(z). \quad (2.40)$$

e para θ_{ij}^{σ} :

$$\begin{aligned} \theta_{ij}^{\sigma}(z) &= \pm \langle S_0^z \rangle \tilde{G}_{ij}(z) \\ &+ J^{(s)} \left\{ S_0(S_0 + 1) \tilde{G}_{i0}(z) \Gamma_{0j}^{\sigma}(z) + 3\tilde{G}_{im}(z) \beta_{m0} \Gamma_{0j}^{\sigma}(z) \right. \\ &\left. + 2\tilde{G}_{im}(z) \alpha_{m0} \theta_{0j}^{\sigma}(z) - \tilde{G}_{i0}(z) \theta_{0j}^{\sigma}(z) \right\}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Na ausência de ordem magnética $\langle S_0^z \rangle = 0$, $\Gamma_{ij}^{\sigma} \Rightarrow \Gamma_{ij}$ e $\theta_{ij}^{\sigma} \Rightarrow \theta_{ij}$ ficam independentes de σ . Após fazer algumas manipulações algébricas, obtemos:

$$\theta_{0j}^{\sigma}(z) = J^{(s)} \left\{ \frac{S_0(S_0 + 1) \tilde{G}_{00}(z) + 3\tilde{G}_{0m}(z) \beta_{m0}}{1 - J^{(s)} [2\tilde{G}_{0m}(z) \alpha_{m0} - \tilde{G}_{00}(z)]} \right\} \Gamma_{0j}^{\sigma}(z), \quad (2.42)$$

substituindo (2.42) em (2.40) obtemos o propagador do problema completo em termos de $\tilde{G}_{ij}(z)$,

$$\Gamma_{ij}(z) = \tilde{G}_{ij}(z) + \tilde{G}_{i0}(z) X(z) \Gamma_{0j}(z), \quad (2.43)$$

onde

$$X(z) = J^2 \left\{ \frac{S_0(S_0 + 1)\tilde{G}_{00}(z) - 3\tilde{G}_{0m}(z)\beta_{m0}}{1 - J(2\tilde{G}_{0m}(z)\alpha_{m0} - \tilde{G}_{00}(z))} \right\}. \quad (2.44)$$

onde fizemos $J^{(s)} = J$. Finalmente, após efetuarmos alguns cálculos, o propagador $\Gamma_{ij}(z)$ se escreve:

$$\Gamma_{ij}(z) = \tilde{G}_{ij}(z) + \tilde{G}_{i0}(z) \left\{ \frac{X(z)}{1 - \tilde{G}_{00}(z)X(z)} \right\} \tilde{G}_{0j}(z), \quad (2.45)$$

que em termos do propagador para a rede pura, obtemos

$$\Gamma_{ij}(z) = g_{ij}(z) + g_{i0}(z)T^R(z)g_{0j}(z), \quad (2.46)$$

onde T^R representa a matriz de espalhamento do problema de uma impureza numa rede periódica, dada por

$$T^R(z) = \frac{V_{ef}(z)}{1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)} + \frac{X(z)}{[1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)]^2 [1 - \tilde{G}_{00}(z)X(z)]}. \quad (2.47)$$

Resistividade Independente da Temperatura em segunda ordem em J :

No caso do limite de De Gennes - Friedel[5], i.e., a resistividade sendo independente da temperatura consideramos os termos até segunda ordem em J . Expandindo em série de Taylor até J^2 na expressão (2.47) e dado que α_{m0} e β_{m0} definem-se como:

$$-\pi\alpha_{m0} = \text{Im} \int \tilde{G}_{00}(z)f(z)dz, \quad (2.48)$$

$$-\frac{3}{2}\pi\beta_{m0} = JS_0(S_0 + 1)\text{Im} \int \tilde{G}_{00}(z)\tilde{G}_{m0}(z)f(z)dz. \quad (2.49)$$

a matriz de espalhamento $T^R(z)$ escreve-se:

$$T^R(z) = \frac{V_{ef}(z)}{1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)} + \frac{J^2 S_0(S_0 + 1)g_{00}(z)}{[1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)]^3}. \quad (2.50)$$

onde podemos definir um J_{eff} como:

$$J_{eff}^2 \rightarrow \frac{J^2}{[1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)]^3}. \quad (2.51)$$

O primeiro termo da eq.(2.50) representa o potencial de espalhamento de carga, dependente da energia de caráter não-local, pelo fato de considerar-se a quebra de simetria translação. O segundo termo corresponde a uma extensão do termo de De Gennes - Friedel $J^2 S_0(S_0 + 1)$, onde aparece explicitamente o intercâmbio entre o potencial de carga com o potencial de spin. A condutividade por unidade de volume (σ), pode ser calculada por:

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3} \int \tau_k v_k \frac{\partial f}{\partial \epsilon(k)} dk, \quad (2.52)$$

onde τ_k é a vida efetiva média de excitação, f é a função distribuição de Fermi-Dirac e v_k a velocidade de grupo do elétron. Para pequenas concentrações c de impurezas distribuídas aleatoriamente, a vida efetiva média de excitação é definida como[7]

$$\frac{1}{\tau_k} = -c \text{Im} [T_{eff}(z)], \quad (2.53)$$

conectamos a vida média τ_k com a matriz de espalhamento $T^R(z)$ definida pela eq.(2.47). Transformando a integral sobre volume no espaço k numa integral sobre superfícies de energia constante, a resistividade pode ser escrita como:

$$R = \frac{A}{\tau_F}. \quad (2.54)$$

No caso de simetria esférica da superfície de Fermi $A = 3\Omega/e^2 v_F \rho_F$, onde ρ corresponde a densidade de estados e Ω é o volume atômico. O sub-índice F indica que as quantidades são calculadas na superfície de Fermi. Introduzindo o conceito de "Phase-shift" (vide eqs. no **Apêndice B**) e usando as eqs.(2.50), (2.53) e (2.54) encontramos na energia de Fermi (ϵ_F) que, em termo dos "Phase-shift" a resistividade se escreve:

$$R(\epsilon_F) = c\pi\rho_F(\epsilon_F)A \times \left\{ \frac{V_{ef}^2(\epsilon_F)}{|1 - V_{ef}(\epsilon_F)g_{00}(\epsilon_F)|^2} + \frac{J^2 S_0(S_0 + 1)}{|1 - V_{ef}(\epsilon_F)g_{00}(\epsilon_F)|^3} \left(\frac{2 \cos 2\eta(\epsilon_F)}{|1 - V_{ef}(\epsilon_F)g_{00}(\epsilon_F)|} - 2 \cos \eta(\epsilon_F) \right) \right\}. \quad (2.55)$$

onde

$$\eta(\epsilon_F) = \text{sen}^{-1} \left[\frac{V_{ef}(\epsilon_F)g_{00}^I(\epsilon_F)}{|1 - V_{ef}(\epsilon_F)g_{00}(\epsilon_F)|} \right], \quad (2.56)$$

e g_{00}^I corresponde à parte imaginária da função de Green g_{00} . Reescrevemos a resistividade como:

$$R(\epsilon_F) = R_0(\epsilon_F) + R_{\bar{S}_0}(\epsilon_F). \quad (2.57)$$

O primeiro termo da eq.(2.57) é a resistividade residual (independente de spin) e o segundo termo corresponde à resistividade dependente de spin. Na figura 2.1, mostramos os termos da eq.(2.57) em função do potencial da impureza V_0 para $\tau = 0$:

$$\bar{R}_0 = V_0^2 / |1 - V_0^2 g_{00}| \quad (2.58)$$

e

$$\bar{R}_{\bar{S}_0} = \frac{1}{|1 - V_0^2 g_{00}|^3} \left(\frac{2 \cos 2\eta + 1}{|1 - V_0^2 g_{00}|} - 2 \cos \eta \right). \quad (2.59)$$

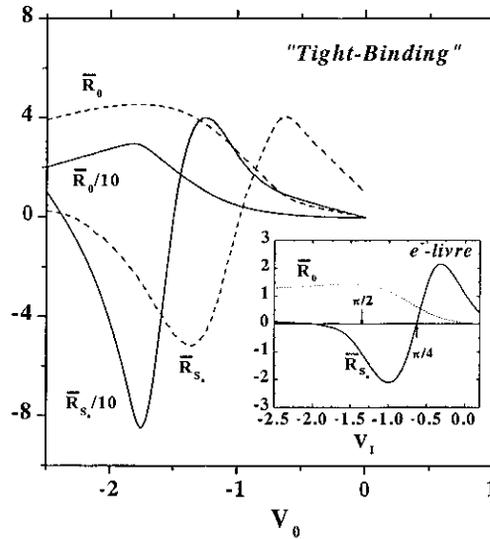


Figura 2.1: Resistividade reduzida \bar{R}_0 e $\bar{R}_{\bar{S}_0}$ em função do potencial da impureza V_0 para $\tau = 0$. Assumimos $\epsilon_F = 0.5$ (em linhas sólidas) e $\epsilon_F = 1.5$ (em linhas tracejada) com a largura de banda de $10eV$ (modelo "Tight Binding"). As posições dos "phase-shift" $\pi/4$ e $\pi/2$, também são mostradas. No gráfico inserido as resistividades do modelo de elétron-livre para $\nu_F = 0.5$ e potencial da impureza $V_I = (\Omega\nu/\pi^2\hbar^2)V_0$.

Resistividade dependente da temperatura: $\langle S_0^z \rangle \neq 0$.

Na presença de ordem magnética a resistividade se torna dependente da temperatura e o resultado mais geral é:

$$T^R(z) = \frac{V_{ef}(z)}{1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)} + \frac{1}{(1 - V_{ef}(z)g_{00}(z))^2} \left\{ J^2 S_0(S_0 + 1) \tilde{G}_{00} \pm J \langle S_0^z \rangle \pm J^2 \langle S_0^z \rangle \left(2\tilde{G}_{0m}\alpha_{m0} - \tilde{G}_{00} \right) \right\}. \quad (2.60)$$

Supomos para o operador α_{lm} a relação $\alpha_{lm} = \alpha_{lm}^{\langle S_0^z \rangle = 0}$. Considerar o termo em $\langle S_0^z \rangle$ produz correções de ordens superiores de J . No caso onde $\rho^\uparrow = \rho^\downarrow = \frac{1}{2}\rho$, a resistividade é calculada como:

$$R = \frac{2A}{\tau_F^\uparrow + \tau_F^\downarrow}. \quad (2.61)$$

Finalmente, em segunda ordem em J obtemos

$$R(\epsilon_F, T, \alpha, V_0) = \pi \hbar \rho_F A c \left\{ \frac{V_{ef}^2}{|1 - V_{ef}g_{00}|^2} + \frac{4J^2 (S_0(S_0 + 1) - \langle S_0^z \rangle^2)}{|1 - V_{ef}g_{00}|^4} \cos^2 \eta_F - \frac{J^2 S_0(S_0 + 1)}{|1 - V_{ef}g_{00}|^3} \left(\frac{1}{|1 - V_{ef}g_{00}|} + 2 \cos \eta_F \right) \right\}. \quad (2.62)$$

A resistividade **Kondo**, cuja principal característica é de produzir um mínimo na resistividade, é calculada expandindo o inverso da vida média τ_F até terceira ordem em J .

⇒ Neste trabalho, o problema Kondo não será considerado.

2.2 Resultados:

Esherley[27] mostrou que a variação relativa no parâmetro de rede devido a introdução de n centros de dilatação por unidade de volume cada um de tamanho ℓ , é dada por:

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{3}{4}\pi n\ell\gamma. \quad (2.63)$$

onde $\gamma = 3(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ com σ o quociente de Poisson. A mudança no volume da célula contendo um centro de dilatação é $4\pi c$, deste modo

$$\frac{\delta v}{\Omega} = \frac{3}{\gamma} \left(\frac{\delta a}{a} \right). \quad (2.64)$$

e $\frac{\delta a}{a}$ é a variação relativa do parâmetro da rede por percentagem atômico de impurezas³. Assim, a correção da regra de soma pode ser determinada a partir dos dados experimentais resumidos nas tabelas 1 e 2 para *Cu* e *Ag* respectivamente.

Empregamos a densidade de estados Moriya dada por:

$$\rho_s(z) = \frac{3}{4W_s} \left[1 - \left(\frac{z}{W_s} \right)^2 \right], \quad (2.65)$$

onde $2W_s$ é a largura da banda s , uma vez que imita muito bem a desidade de estados $s - p$ extraída de cálculos efetuados por primeiros princípios[28]. Asumimos para o parâmetro de troca o valor $J/W_s = 0.1$ sendo $W_s = 10eV$ para o cobre e $W_s = 11.2eV$ no caso da prata.

2.2.1 Impurezas sp e Terras raras

2.a) Impurezas sp :

³Os valores de $\delta a/a$ são obtidos desde o trabalho de G.V. Raynor[31].

Tabela 1: Valores experimentais de $\delta v/\Omega$ e R_0^{exp} em $\mu\text{ohm-cm}/\%at.I$, para impurezas diluídas no $Cu[1]$. ΔZ é a diferença de carga entre a matriz de Cu e as Impurezas. Para Cu : $\sigma = 0.35$ e $\gamma = 1.444$. Os valores de $R_0^{calc.}$, calculados por Blatt[4], também são mostrados.

I	ΔZ	$\delta a/a$	$\delta v/\Omega$	$\Delta Z'$	$R_0^{exp.}$	$R_0^{calc.}$
Cu	0
Zn	1	0.055	0.1142	0.8858	0.335	0.66
Ga	2	0.075	0.156	1.844	1.40	2.09
Ge	3	0.092	0.191	2.809	3.75	4.25
As	4	0.13	0.27	3.73	6.8	6.27
Ag	0	0.155	0.322	-0.322	0.14	<u>0.11</u>
Cd	1	0.22	0.475	0.543	0.21	0.20
In	2	0.26	0.54	1.46	1.10	1.16
Sn	3	0.277	0.575	2.425	2.85	2.91
Sb	4	0.31	0.644	3.356	5.45	4.81

No pé de página os principais aspectos do modelo de Blatt⁴.

⁴**Blatt** calcula $R_0^{calc.}$ a partir de $\Delta\rho = 0.417A/r_s$ em $\mu\Omega\text{-cm}/\%at.imp.$ Para Cu o raio efetivo da célula unitária é $r_s = 2.66$ e para Ag , $r_s = 2.99$ u.at. $A = 4\pi/k^2 \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)\text{sen}^2(\delta_l - \delta_{l+1})$ com \mathbf{k} o vetor de onda do elétron na superfície de Fermi. Para o cobre $4\pi/k^2 = 24.14$ u.at. e $4\pi/k^2 = 30.51$ u.at. para a prata. Nos cálculos numéricos assume "poço quadrado" de potencial e $N = Z' - 1 - \delta v/\Omega$. Não tem parâmetros ajustáveis no modelo a exceção da condição para $r_s \rightarrow r' = r_s[1 + (\delta v/\Omega)]^{1/2}$ sobre o parâmetro $\delta v/\Omega$ que varia segundo a impureza e se ajusta de modo a satisfazer a condição de Friedel para δ_l .

Tabela 2: Valores experimentais de $\delta v/\Omega = (\Omega_{imp} - \Omega)/\Omega$ [4] e $R_0^{exp.}$ em unidades de $\mu\text{ohm-cm / \%at.I}[1]$, para impurezas diluídas na *Ag*. ΔZ è a diferença de carga entre a matriz de *Ag* e as Impurezas. Para *Ag*: $\sigma = 0.38$ e $\gamma = 1.35$. Os valores de $R_0^{calc.}$, calculados por Blatt[4], também são mostrados.

I	ΔZ	$\delta a/a$	$\delta v/\Omega$	$\Delta Z'$	$R_0^{exp.}$	$R_0^{calc.}$
Cu	0	-0.083	-0.1847	0.1847	0.077	<u>0.061</u>
Zn	1	-0.035	-0.078	1.078	0.62	1.18
Ga	2	-0.02	-0.0445	2.0445	2.28	3.13
Ge	3	0.01	0.0223	2.9777	5.52	5.50
As	4	0.037	0.0823	3.9177	8.46	7.81
Ag	0
Cd	1	0.05	0.1113	0.8887	0.382	0.74
In	2	0.078	0.1736	1.8264	1.78	2.27
Sn	3	0.108	0.2404	2.7596	4.32	4.54
Sb	4	0.15	0.334	3.666	7.26	6.71

As resistividades para as impurezas *4sp* e *5sp* não-magnéticas diluídas em matrizes de *Cu* e *Ag* são mostradas nas figuras 2.2 e 2.3 respectivamente.

Os resultados experimentais também são mostrados nestas figuras. Observamos que nossos cálculos teóricos descrevem muito bem as principais características dos dados experimentais[4]. Em particular, notamos que quando vamos da série $4sp$ ($Zn \rightarrow As$) a $5sp$ ($Cd \rightarrow Sb$) sistematicamente obtemos que a resistividade renormalizada devido a impurezas $5sp$ é menor que as isoeletrônicas $4sp$, i.e., $\left(\frac{R}{R_{Sb}}\right)_{5sp} < \left(\frac{R}{R_{Sb}}\right)_{4sp}$.

Isto, deve-se ao fato de que no caso $5sp$, $\Delta Z'_{5sp} < \Delta Z'_{4sp}$, i.e., temos uma diferença de carga efetiva menor em torno da impureza. Deste modo espera-se que $V_{ef}|_{5sp}$ seja menor do que o correspondente ao $V_{ef}|_{4sp}$. O espalhamento das $5sp$ é menor que o das $4sp$, implicando numa menor resistividade.

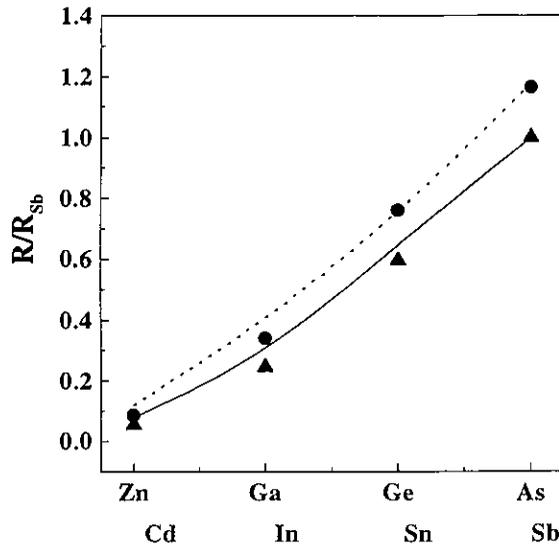


Figura 2.2: Resistividade para impurezas $4sp$ (linha pontilhada) e $5sp$ (linha sólida) diluídas numa matriz de Cu renormalizada pela resistividade do Sb . Os círculos e triângulos são os dados experimentais para as impurezas $4sp$ e $5sp$ [4, 29] respectivamente.

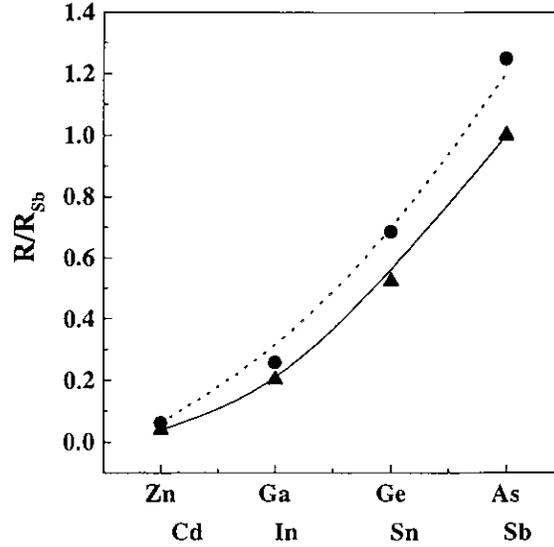


Figura 2.3: Resistividade para impurezas $4sp$ (linha pontilhada) e $5sp$ (sólida) diluídas na matriz de Ag renormalizada pela resistividade do Sb . Os círculos e triângulos correspondem aos dados experimentais das impurezas $4sp$ e $5sp$ [4, 29] respectivamente.

No final deste capítulo reconsideramos o sistema de impurezas sp diluídas na matriz de Ag comparando nossos cálculos empregando o método "Tight Binding" contra cálculos de primeiros princípios (técnica "ab-initio") e submetemos ambos modelos a verificação experimental.

Realizaremos gráficos das resistividades residuais do sistema acima enunciado como função da diferença de valência ao quadrado ΔZ^2 com o propósito de verificar a regra de Linde[1]: $\Delta\rho = a + b\Delta Z^2$, linear em ΔZ^2 .

A seguir, são mostrados os resultados da resistividade total ($R = R_0 + R_{\bar{5}_0}$) para impurezas magnéticas diluídas na matriz de Ag .

2.b) Impurezas magnéticas: Terras raras (TR)

Na figura 2.4, mostramos a resistividade para impurezas magnéticas de terras raras diluídas em Ag. Neste caso, onde ambos termos da eq.(2.56) contribuem para resistividade, obtemos excelente concordância com os dados experimentais[29, 30].

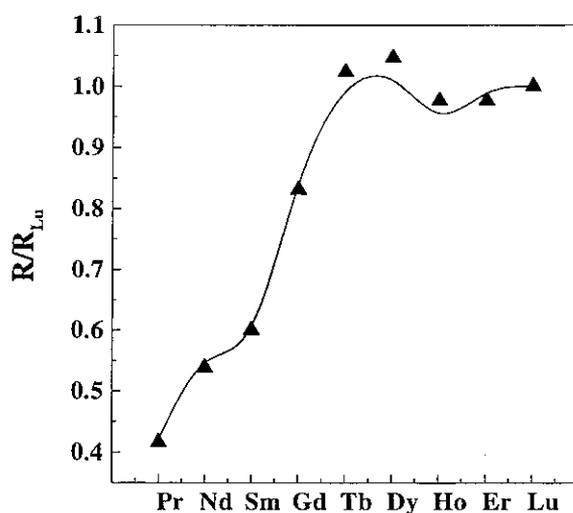


Figura 2.4: Resistividade renormalizada de impurezas de terras raras diluídas na matriz de Ag. As linhas cheias correspondem a nosso cálculo e os triângulos aos dados experimentais[29, 30].

A figura 2.5 mostra ambas as contribuições na resistividade, independente de spin (primeiro termo da eq.(2.56)) e dependente de spin (segundo termo da eq.(2.56)).

Observamos que a resistividade dependente de spin é muito menor quando comparada com a contribuição pura de carga, fato que justifica nossa aproximação perturbativa até segunda ordem em J .

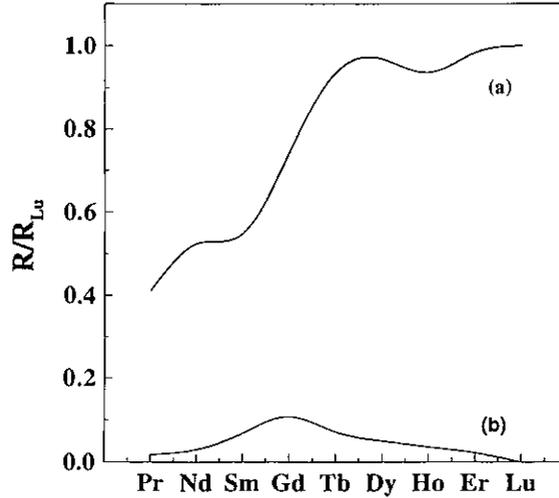


Figura 2.5: Resistividades de impurezas de terras raras diluídas na matriz de *Ag*, renormalizadas pela resistividade do *Lu*. (a) Resistividade independente de spin. (b) Resistividade dependente de spin.

2.c) As densidades de estados locais das impurezas em matrizes de *Cu* e *Ag*:

Na figura 2.6 (a) e (b), mostramos as densidades de estados locais das impurezas de *Ge*(4*sp*) e *Sn*(5*sp*) diluídas em matrizes de *Cu* e *Ag*. Neste caso não consideramos o termo em τ no Hamiltoniano 2.1.

Observamos que as densidades de estados locais são drasticamente modificadas pelas impurezas.

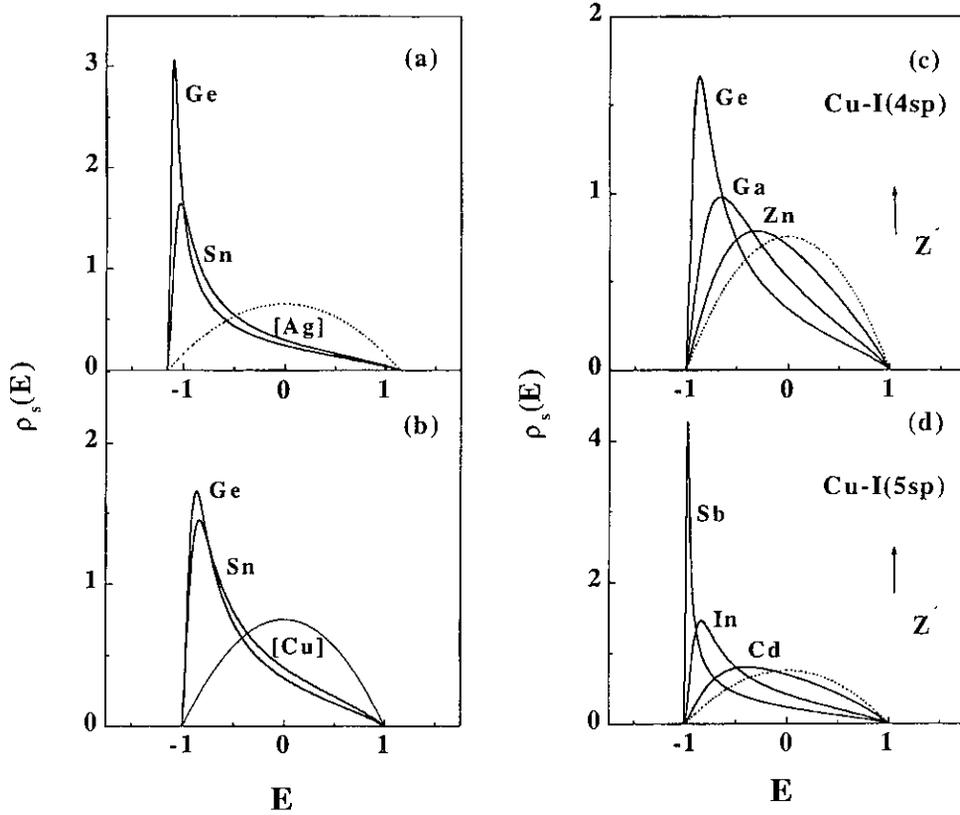


Figura 2.6: Densidades de estados locais das impurezas de $Ge(4sp)$ e $Sn(5sp)$ diluídas em matrizes de (a) Ag e (b) Cu . Em (c) e (d) a densidade de estados local das impurezas das séries $4sp(Ge, Ga$ e $Zn)$ e $5sp(Sb, In$ e $Cd)$ no cobre.

Na figura 2.6 (c) e (d) observamos que a densidade de estados local no cobre é muito deformada a medida que aumentamos ΔZ .

Nos mesmos gráficos a série $5sp$ (ex. Sb) evidencia a possibilidade de arrancar estados ligados da banda para $\Delta Z > 4$. No caso do sistema AgR (R =terras raras), mostrado na figura 2.7, para os casos $\tau = 0$ e $\tau \neq 0$, observamos que a densidade de estados local na prata também é modificada, neste caso de maneira menos drástica.

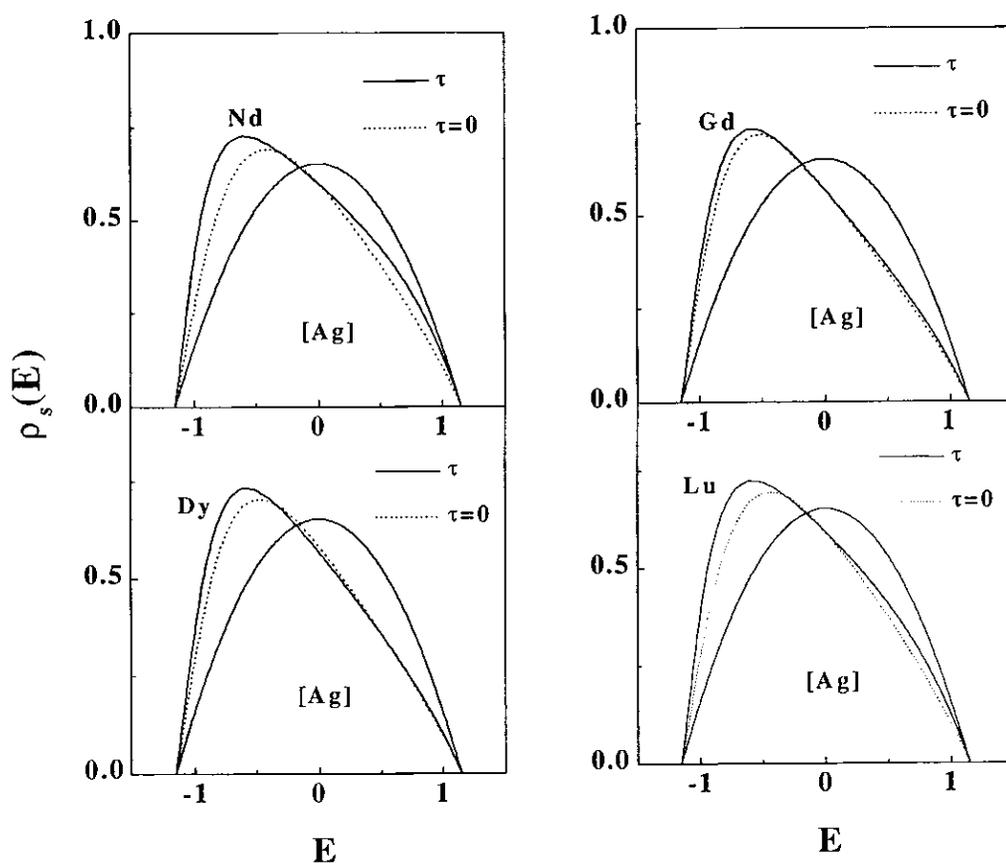


Figura 2.7: Densidade de estados local no sítio das impurezas de terras raras diluídas na matriz de Ag nos casos: $\tau \neq 0$ (linhas sólidas) e $\tau = 0$ (linhas pontilhadas).

Na figura 2.8, mostramos as densidades de estados locais de impurezas Sn e Cd , diluídas no Cu , para os casos $\tau = 0$ e $\tau \neq 0$. Observamos que o parâmetro τ praticamente não deforma a densidade de estados nas vizinhanças do nível de Fermi.

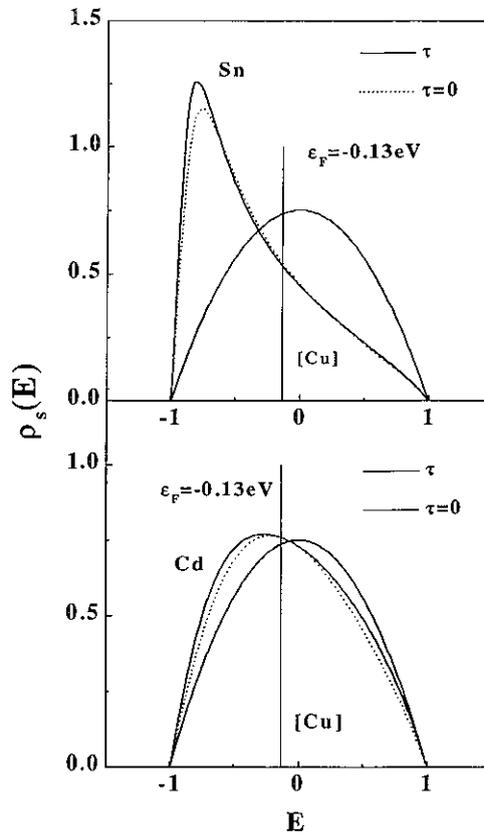


Figura 2.8: Densidade de estados local de impurezas sp (Sn e Cd) diluídas na matriz de Cu para $\epsilon_F = -0.13$. Em linhas sólidas correspondem aos cálculos levando em consideração o efeito de vizinhança ($\tau \neq 0$). O caso $\tau = 0$ está representado pelas linhas pontilhadas.

Lembrando que a resistividade depende do valor da $\rho_s(E)$ no nível de Fermi, podemos concluir que o parâmetro τ não tem grande influência sobre a resistividade, de modo que a nossa aproximação a ordem zero neste parâmetro é apropriada.

2.d) Dependência do período:

A mudança na resistividade residual associada a uma dada impureza diluída na matriz de prata deve ser proporcional à variação na resistividade produzida pela mesma impureza no cobre, com a mesma constante de proporcionalidade para todos os valores de Z' . Em particular, esperamos que a predição de Mott e Friedel:

$$\frac{Cu(Z')}{Ag(Z')} = 0.89. \quad (2.66)$$

seja válida⁵. Os resultados experimentais e os nossos teóricos, não concordam com (2.66). Existe uma pronunciada dependência com o período no cobre e na prata. Esta dependência do período pode ser expressa qualitativamente como:

$$\frac{Cu(4sp)}{Cu(5sp)} > 1 ; \frac{Ag(4sp)}{Ag(5sp)} > 1. \quad (2.67)$$

Os cálculos de Friedel, considerando sempre $N = Z$ (excesso de carga associado à impureza), conduzem ao resultado:

$$\frac{Cu(4sp)}{Cu(5sp)} = \frac{Ag(4sp)}{Ag(5sp)}, \quad (2.68)$$

ou seja, não distinguem impurezas de igual valência ao longo de diferentes períodos da tabela periódica. Os quocientes $Cu(4sp)/Ag(4sp)$ e $Cu(5sp)/Ag(5sp)$ são consistentemente menores que o valor 0.89.

Para apreciar melhor a dependência do período, na parte superior da figura 2.9, mostramos o quociente $Cu(4sp)/Cu(5sp)$. Na parte inferior da mesma figura, mostramos o quociente $Cu(4sp)/Ag(4sp)$. Comparamos os resultados teóricos com as medições da resistividade residual[4]. Observamos que, a concordância entre os cálculos e os resultados experimentais é razoavelmente boa.

⁵Adoptamos a seguinte notação: O símbolo $M(N)$ representa a resistividade residual do metal M devido a presença de 1% atômico de impureza N . Exemplo: notamos $Ag(4sp)$ para representar a resistividade residual da Ag quando as impurezas estão na série do Cu ($Cu \rightarrow As$).

Para finalizar, enfatizamos o interessante comportamento do sistema estudado. Observamos que $Ag(Cu) > Cu(Ag)$ para todos os valores de $Z \geq 1$, embora a resistividade residual da prata contendo 1% atômico de cobre em solução sólida ($R_0^{calc.} = 0.061[4]$ e $R_0^{exp.} = 0.077[1]$) é menor que a resistividade residual do cobre com 1% atômico de prata em solução sólida ($R_0^{calc.} = 0.11[4]$ e $R_0^{exp.} = 0.14[1]$).

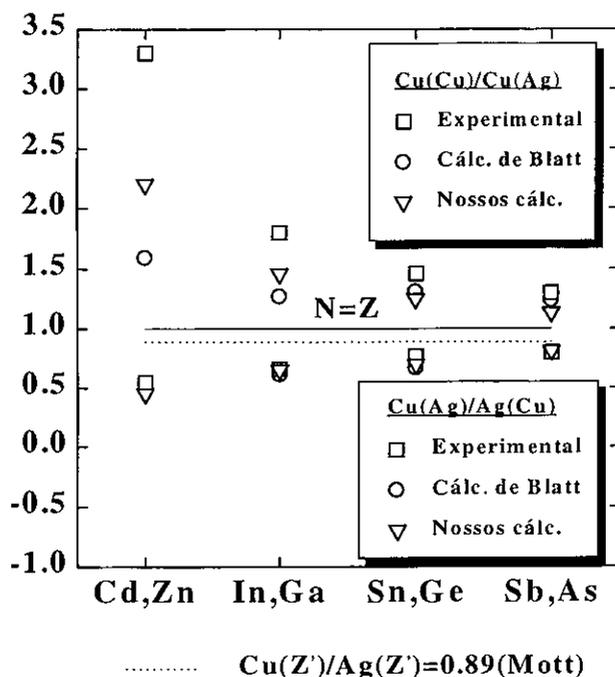


Figura 2.9: Quocientes $Cu(4sp)/Cu(5sp)$ e $Cu(4sp)/Ag(4sp)$ calculados, a partir dos dados experimentais e resultados teóricos das resistividades residuais, para impurezas sp diluídas no Cu e na Ag . Os triângulos correspondem aos nossos cálculos, os círculos aos resultados do Blatt[4] e os quadrados aos dados experimentais obtidos por Linde[1].

A seguir, consideramos o sistema de impurezas sp diluídas na matriz de Ag comparando nossos cálculos empregando o método "Tight Binding" contra cálculos de primeiros princípios (técnica "ab-initio") e submetemos ambos modelos a verificação experimental. Verificamos também a regra de Linde[1]: $\Delta\rho = a + b\Delta Z^2$, linear em ΔZ^2 .

Técnicas "ab-initio" Vs "Tight Binding" para impurezas s – p diluídas na matriz de prata:

Técnicas "ab-initio" foram empregadas por Vojta, Mertig e Zeller[32] no cálculo da resistividade e da potência termoelétrica de impurezas *sp* diluídas numa matriz de *Ag*. Os cálculos destes autores estão baseados na teoria da funcional de densidade e no método das funções de Green de KKR (Korriga-Khon-Rostoker). Resolveram a equação de Boltzman linearizada mediante uma expansão harmônica da superfície de Fermi para calcular a resistividade residual, considerando a anisotropia da função de onda eletrônica da liga.

Na figura 2.10 comparamos nossos resultados com os obtidos via primeiros princípios por Vojta e colaboradores[32]. Estes autores não consideraram o termo de volume nem a quebra de simetria de translação como considerado em nossos cálculos. Verificamos que nossa resistividade calculada como função da diferença de valência ao quadrado, ΔZ^2 , satisfazem a regra de Linde[1] em bom acordo com os dados experimentais.

A dependência do período nos sistemas de impurezas em metais nobres se reflete em outros fenômenos de transporte. Estudos experimentais da sistemática da "potência termoelétrica" de ligas de cobre e prata foram realizados. Esta dependência foi observada em outros sistemas tais como: ligas de magnésio. Nestes sistemas além da dependência da diferença de valencia na *potência termoelétrica*, esta também depende da série na tabela periódica à qual pertence a impureza. Estudos teóricos da potência termoelétrica como da resistividade dependente da temperatura ficam como futuros desenvolvimentos.

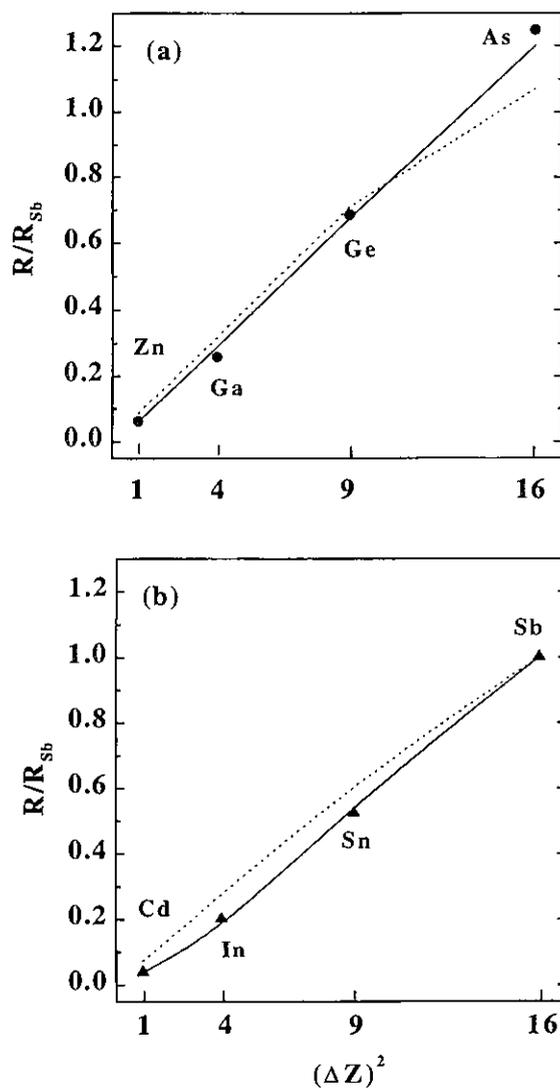


Figura 2.10: Resistividade residual de impurezas da série (a) 4sp (*Zn-As*) e (b) 5sp (*Cd-Sb*), diluídas na matriz de *Ag* renormalizadas pela resistividade da impureza *Sb*. As linhas sólidas representam nossos cálculos e as pontilhadas os de Vojta[32]. Os círculos correspondem aos dados experimentais[4, 29].

2.2.2 Impurezas 3d e 4d:

Para completar o estudo da sistemática de impurezas diluídas em matrizes de metais nobres (ex. *Cu* e *Ag*), estendemos nosso modelo ao cálculo da resistividade independente da temperatura do sistema \underline{CuI} com $I = 3d$ e $4d$.

Nas figuras 2.11 a 2.14, comparamos nossos resultados, via o modelo "Tight Binding", com os resultados obtidos por Mertig e colaboradores[33], via primeiros princípios, empregando os modelos 1 e 2 descritos no pé da página 36. Nas mesmas figuras corroboramos ambas teorias com resultados experimentais[34, 35].

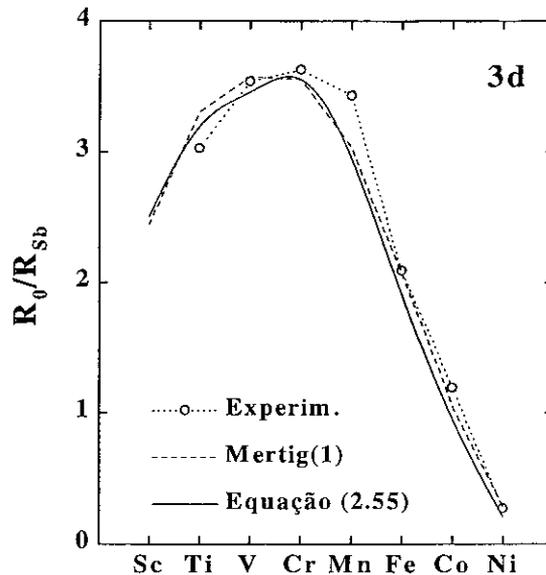


Figura 2.11: Resistividade residual para impurezas de transição 3d diluídas na matriz de *Cu* renormalizadas pela resistividade do *Sb*. As linhas sólidas representam nossos cálculos("Tight Binding"), a linha tracejada os cálculos a partir do modelo 1 de Mertig[34]("primeiros princípios"). Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais[34, 36].

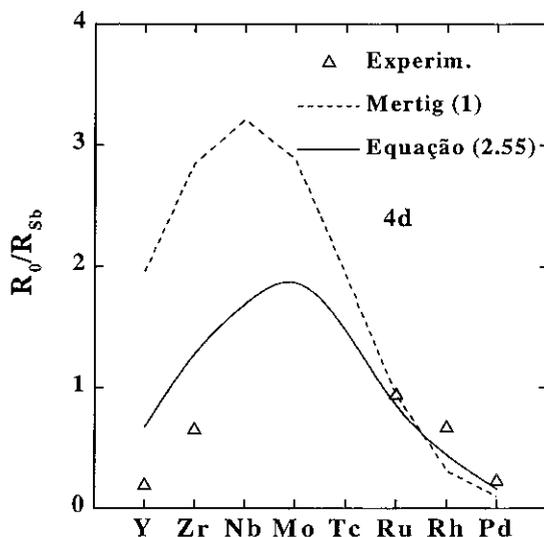


Figura 2.12: Resistividade residual para impurezas de transição $4d$ diluídas na matriz de Cu renormalizadas pela resistividade do Sb . As linhas sólidas representam nossos cálculos ("Tight Binding"), a linha tracejada os cálculos a partir do modelo 1 de Mertig[35] ("primeiros princípios"). Os triângulos abertos correspondem aos dados experimentais[35, 36].

Segundo Mertig a diferença entre os seus dois cálculos teóricos reside na influência da anisotropia da estrutura de banda da matriz⁶, a qual, para estes autores, é desprezada na aproximação de banda esférica.

⁶Solução analítica da equação de Boltzman linearizada. **Modelo 1:** considerando os efeitos de "Backscattering" da função de onda da impureza espalhada pela matriz em termos dos "Phase shift" (δ_l) que incluem efeitos múltiplos de espalhamento. A superfície de Fermi na aproximação de banda esférica: $\rho = c\rho_0 \sum_{l=0} (l+1) \sin^2(\delta_{l+1}(\epsilon_F) - \delta_l(\epsilon_F))$, c é a concentração de impurezas e o prefator ρ_0 incorpora o valor médio da velocidade de Fermi e a densidade de estados da matriz na energia de Fermi. **Modelo 2:** considerando a anisotropia total da estrutura da banda da matriz eq.(10) na Ref.[35]. Para ambos modelos a aproximação realizada é de banda única d e desprezam as contribuições provenientes das ondas $s - p$.

Nas figuras 2.13 e 2.14, comparamos nossos cálculos para impurezas $3d$ e $4d$ diluídas no cobre com os cálculos correspondentes ao modelo 2 de Mertig[35], respectivamente.

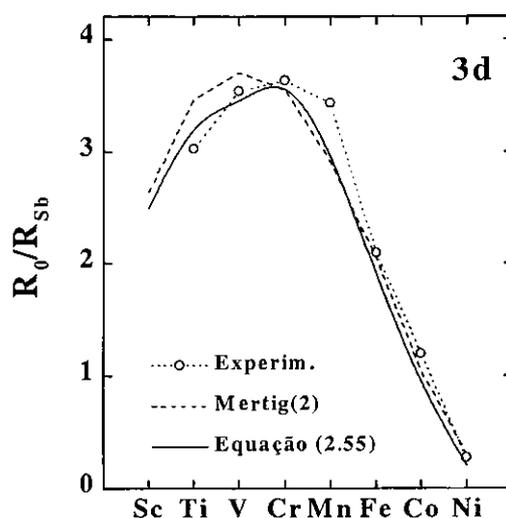


Figura 2.13: Resistividade residual para impurezas de transição $3d$ diluídas na matriz de Cu renormalizadas pela resistividade do Sb . As linhas sólidas representam nossos cálculos ("Tight Binding"), a linha tracejada os cálculos a partir do modelo 2 de Mertig[34] ("primeiros princípios"). Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais[34, 36].

Ambas teorias (matriz $T(z)$ e "ab-initio") mostram qualitativamente o mesmo comportamento que os dados experimentais. No caso das impurezas $3d$ nosso modelo descreve bem as características da resistividade residual experimental desta série. Nos cálculos correspondentes às impurezas da série $4d$, para o Y e Zr tanto os nossos resultados quanto os de Mertig, se afastam consideravelmente dos resultados experimentais de Toyoda e Kume[36]. Para estes autores as impurezas $4d$ evidenciaram uma resistividade muito menor do que as impurezas $3d$ diluídas na matriz de Cu . Para as impurezas da série $3d$, Ru , Rh e Pd , os nossos cálculos descrevem razoavelmente bem o comportamento experimental.

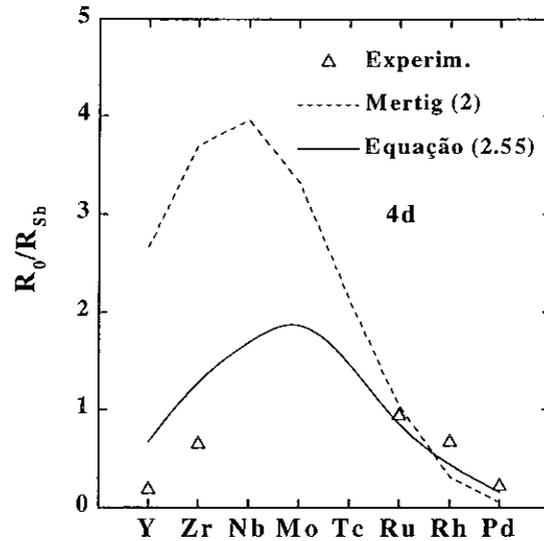


Figura 2.14: Resistividade residual para impurezas de transição $4d$ diluídas na matriz de Cu renormalizadas pela resistividade do Sb . As linhas sólidas representam nossos cálculos ("Tight Binding"), a linha tracejada os cálculos a partir do modelo 2 de Mertig[35] ("primeiros princípios"). Os triângulos abertos correspondem aos dados experimentais[35, 36].

A característica geral da resistividade residual é a existência de um máximo aproximadamente no meio das séries $3d$ e $4d$. Este máximo, deve-se ao espalhamento ressonante dos elétrons de condução da matriz com o estado ligado virtual $3d$ ou $4d$ da impureza. No méio das séries o estado ligado esta muito próximo do nível de Fermi causando um forte espalhamento ressonante dos elétrons de condução. A diferença entre impurezas de transição $3d$ e $4d$ diluídas no Cu deve-se ao fato das impurezas V , Cr , Mn e Fe no Cu serem magnéticas, tendo um momento magnético local (Impurezas Kondo), enquanto as impurezas $4d$ diluídas na matriz de Cu são não magnéticas.

Na figura 2.15 comparamos as resistividades para ambas as séries $3d$ e $4d$ junto aos dados experimentais obtidos por Toyoda[36]. A resistividade residual de impurezas pertencentes a série $4d$ diluídas na matriz de Cu , é consideravelmente menor do que a resistividade residual das impurezas $3d$ diluídas na mesma matriz. Na figura a direita, as resistividades das séries $3d$ e $4d$ calculadas por Mertig, empregando o modelo 2[34, 35].

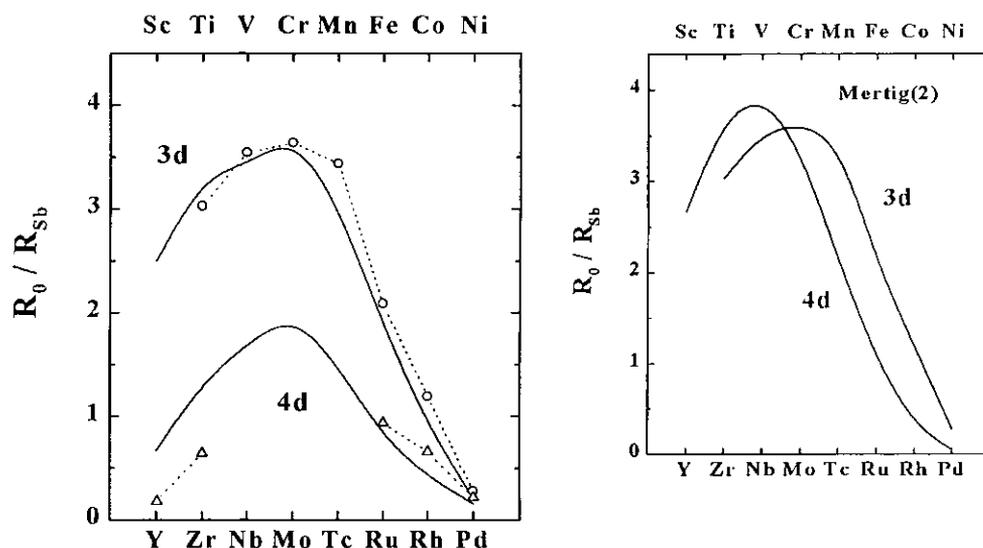


Figura 2.15: Comparação das resistividades residuais calculadas a partir da eq.(2.56) para impurezas $3d$ e $4d$ diluídas na matriz de Cu renormalizadas pela resistividade do Sb . Os círculos e triângulos abertos correspondem aos resultados experimentais para as impurezas $3d$ e $4d$ [34, 35], respectivamente.

No caso de impurezas Kondo, é necessário discutir mais detalhadamente, os problemas conectados com a existência de momentos magnéticos localizados (sistemas Kondo). O cálculo auto-consistente dos momentos magnéticos localizados das impurezas de transição da série $3d$ foi realizado por Podloucky e colaboradores[39]. Estes autores encontraram momentos magnéticos localizados para impurezas de V ,

Cr, *Fe*, *Mn* e *Co* diluídas na matriz de *Cu*. Para estas ligas diluídas o espalhamento depende do alinhamento dos spins das impurezas. Este fato conduz ao já conhecido mínimo na resistividade total ($R = R_0 + R_{\bar{S}_0}$), dependente da temperatura (efeito Kondo), devido ao fato da resistividade residual (R_0) aumentar quando a temperatura decresce. Na figura 2.16 a densidade de estados local de impurezas d diluídas em matriz de *Cu*.

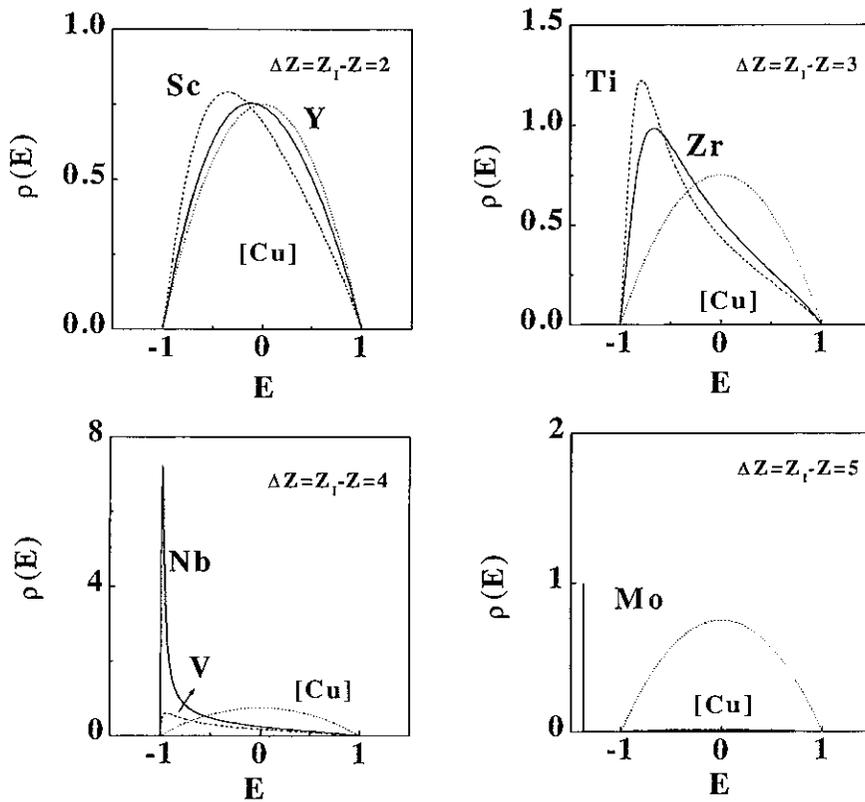


Figura 2.16: Densidade de estado local da matriz de *Cu* em presença de impurezas $3d$ e $4d$. Em linhas pontilhadas a densidade de estados da matriz de *Cu* pura.

Ainda que, qualitativamente nosso modelo descreve razoavelmente bem o comportamento experimental, unicamente no caso das impurezas $4d$ diluídas em Cu , ajustamos o valor do parâmetro $\delta v/\Omega$ para as impurezas de Y , Zr , Nb , Mo e Tc , a fim de obter uma melhor concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Este resultado é mostrado a continuação na Tabela 3. Na figura 2.17, mostramos o resultado do ajuste que comparamos ao modelo 2 de Mertig⁷.

Tabela 3: Ajuste do parâmetro $\delta v/\Omega$ para impurezas $4d$ diluídas na matriz de Cu . Sinaladas com *, as impurezas Kondo. Os valores de $\delta v/\Omega = (\Omega_{imp} - \Omega)/\Omega$ são calculados diretamente da tabela periódica. ΔZ corresponde à diferença de carga entre a matriz de Cu e as Impurezas $4d$. A configuração eletrônica é também mostrada.

I	ΔZ	Configuração eletrônica	$r_{at.}$ (A)	$\delta v/\Omega$	$r_{at.}(A)$ ajuste	$\delta v/\Omega$ ajuste
Y	2	$5s^2 4d^1$	1.78	1.689	1.93(8,6%)	2.42
Zr	3	$5s^2 4d^2$	1.60	0.953	1.72(7,5%)	1.42
Nb*	4	$5s^1 4d^4$	1.46	0.484	1.58(7,1%)	0.88
Mo*	5	$5s^1 4d^5$	1.39	0.280	1.50(8,2%)	0.61
Tc*	6	$5s^2 4d^5$	1.36	0.199	1.49(9,4%)	0.58
Ru	7	$5s^1 4d^7$	1.34	0.147	<1%	...
Rh	8	$5s^1 4d^8$	1.34	0.147	<1%	...
Pd	9	$4d^{10}$	1.37	0.226	<1%	...

⁷O ajuste é comparado ao modelo 2 de Mertig, descrito no pé da página 36, por ser o mais recente dos dois modelos, como também o mais diferente ao nosso enfoque.

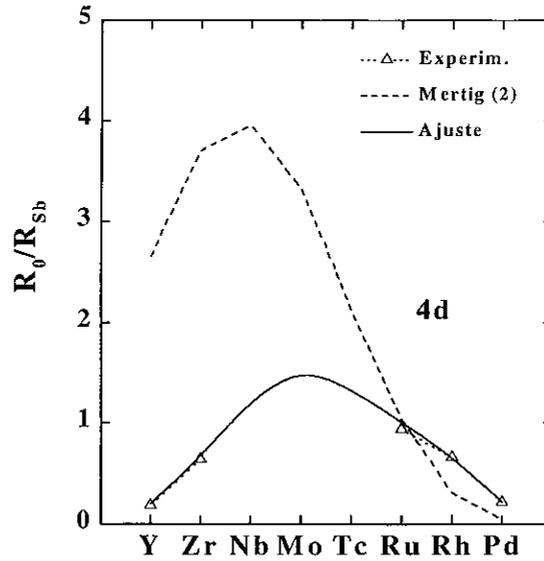


Figura 2.17: Ajuste do parâmetro $\delta v/\Omega$, no cálculo da resistividade residual para as impurezas de transição $4d$ ($Y \rightarrow Tc$) diluídas na matriz de Cu . Em linhas sólidas nossos cálculos e em linhas tracejadas os cálculos de Mertig (modelo 2). Os triângulos abertos correspondem aos dados experimentais[35, 36].

Enfatizamos que para nosso modelo, o parâmetro de ajuste $\delta v/\Omega$ para os sistemas $AgI(nsp)$ e $CuI(nsp)$ com $n = 4, 5$, é determinado experimentalmente pela medida da deformação do parâmetro de rede "a" quando se introduz uma impureza I no sistema[31]. Para os sistema AgR (R =Terras raras) e $CuI(nd)$ com $n = 3, 4$, o efeito de volume é calculado usando os valores dos raios atômicos obtidos diretamente da tabela periódica.

O trabalho de Blatt[4] tem um único parâmetro de ajuste, $\delta v/\Omega$ que deve satisfazer a condição de Friedel para os deslocamentos de fase δ_l . Enquanto que, o trabalho de Linde tem dois parâmetros de ajuste $\Delta\rho = a + b\Delta Z^2$, a e b que dependem da concentração de impurezas e de sua posição na tabela periódica.

Os nossos cálculos são realizados seguindo a metodologia desenvolvida por Blackman e Elliot[7] empregando a técnica das funções de Green. Estes autores não consideram a quebra de simetria de translação (H_I^r) nem o efeito de volume $\delta v/\Omega$. Efeitos estes que são considerados no presente trabalho.

2.3 Conclusões

Estudamos a dependência sobre ΔZ , a diferença de valência entre matriz e impureza, da resistividade independente da temperatura para o sistema de impurezas *sp* e terras raras diluídas em matrizes de metais nobres: *Cu* e *Ag*. Descrevemos nosso sistema considerando o modelo de banda única e realizamos nossos cálculos empregando o método das funções de Green na aproximação "Tight Binding". Calculamos a resistividade a partir da matriz T em segunda ordem no parâmetro de troca J^2 . Diferentemente de outros modelos, levamos em consideração a quebra da simetria de translação e a deformação da rede devido à presença de impurezas. Modificamos a regra de soma de Friedel do modo sugerido por Harrison e observamos nossos cálculos teóricos descrevem muito bem as principais características dos dados experimentais. No caso das impurezas de terras raras a concordância é também excelente. Para impurezas *sp* diluídas na matriz de *Ag*, verificamos que a regra de Linde é válida para $1 \leq \Delta Z \leq 4$.

Completamos o estudo da resistividade independente da temperatura, estendendo o modelo acima descrito para descrever a sistemática das impurezas de transição *3d* e *4d* diluídas na matriz de *Cu*. Para o sistema *Cu3d*, nosso modelo, quando comparado com outras teorias descrevem muito bem os resultados experimentais. No caso das impurezas *4d* tais como: *Y* e *Zr* a resistividade é maior que os resultados experimentais para estas impurezas. Não obstante para as impurezas *Ru*, *Rh* e *Pd* da mesma série, nosso modelo descreve muito bem o comportamento

experimental.

Podemos concluir que a variação sistemática da resistividade residual dos sistemas CuI e AgI com a série a qual pertence a impureza $I = sp$, terras raras e $3, 4d$, está intimamente relacionada à deformação produzida pela impureza no metal solvente.

2.4 Futuros desenvolvimentos

No que se segue, faremos uma extensão da teoria desenvolvida no capítulo 2 para o caso de matrizes de transição não magnéticas. Como foi estabelecido na Referência[40], tais matrizes podem ser descritas por um modelo a duas bandas, sendo que:

- i) A blindagem da diferença de carga introduzida pela impureza é efetuada totalmente pelos elétrons d .
- ii) A hibridização $s - d$ é induzida pela impureza e ocorre unicamente no seu sítio.
- iii) A condução eletrônica é quase que inteiramente devida aos elétrons s .

A última hipótese restringe nosso cálculo a obter uma equação tipo Dyson para o propagador a um elétron s em termos dos propagadores do metal puro. Esta equação é válida em todas as ordens em teoria de perturbações, dentro das limitações do esquema de desacoplamento à Nagaoka. iv) A banda d , com degenerescência 5, tratada na aproximação de sub-bandas idênticas.

Deste modo, o Hamiltoniano do sistema é:

$$H = H_0^{(s,d)} + H_I^c + H_I^r + H_I^{\bar{S}_0}, \quad (2.1)$$

na representação de Wannier cada termo define-se como:

$$H_0^{(s,d)} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}. \quad (2.2)$$

Consideramos matrizes metálicas descritas por duas bandas de carácter s e d respectivamente, que por simplicidade consideramos não hibridizadas. A impureza colocada na origem, fornece duas fontes de espalhamento:

i) Espalhamento do potencial de carga via o espalhamento $s - d$ induzido pela impureza:

$$H_I^c = V_{dd} \sum_{\sigma} n_{0\sigma}^{(d)} + \sum_{\sigma} \left\{ V_{sd} c_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + V_{ds} d_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \right\}, \quad (2.3)$$

desprezamos totalmente o espalhamento intrabanda s , pois admitimos que a blindagem da diferença de carga introduzida pela impureza seja efetuada unicamente pelos elétrons d (hipótese **i**).

$$H_I^r = \tau \sum_{m \neq 0, \sigma} \left\{ t_{0m}^{(d)} d_{0\sigma}^\dagger d_{m\sigma} + t_{m0}^{(d)} d_{m\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \right\}, \quad (2.4)$$

ii) Espalhamento de spin: os elétrons da impureza \vec{S}_0 acoplam-se com os de condução $\vec{\sigma}_0$ através do Hamiltoniano:

$$H_I^{\vec{S}_0} = J^{(s)} \vec{\sigma}^{(s)} \cdot \vec{S}_0 + J^{(d)} \vec{\sigma}^{(d)} \cdot \vec{S}_0, \quad (2.5)$$

onde $J^{(s,d)}$ são as integrais de troca para os elétrons s e d respectivamente que consideramos constantes. \vec{S}_0 é o spin local da impureza e as componentes de spin dos elétrons são definidas por:

$$\sigma_i^z = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} - a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow}, \quad \sigma_i^+ = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}, \quad \sigma_i^- = a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}. \quad (2.6)$$

Os operadores a_i nas expressões acima podem ser c_i ou d_i , conforme descrevam operadores de condução s ou d respectivamente.

Solução do problema na ausência de espalhamento de spin:

Os propagadores do sistema a duas bandas na representação de sítios em termos das matrizes de espalhamento e dos propagadores da rede pura, se escrevem:

$$G_{ij}^{ss}(z) = g_{ij}^{ss}(z) + 2\pi g_{i0}^{ss}(z)T^{ss}(z)g_{0j}^{ss}(z) \quad (2.7)$$

e,

$$G_{ij}^{ds}(z) = 2\pi g_{i0}^{dd}(z)T^{ds}(z)g_{0j}^{ss}(z). \quad (2.8)$$

As matrizes de espalhamento $T(z)$ são definidas pelas expressões:

$$T^{ss}(z) = \frac{|V_{sd}|^2 g_{00}^{dd}(z)}{1 - [V_{dd} + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)] g_{00}^{dd}(z)} \quad (2.9)$$

e,

$$T^{ds}(z) = \frac{V_{ds}}{1 - [V_{dd} + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)] g_{00}^{dd}(z)}. \quad (2.10)$$

O segundo conjunto de equações é:

$$G_{ij}^{dd}(z) = g_{ij}^{dd}(z) + 2\pi g_{i0}^{dd}(z)T^{dd}(z)g_{0j}^{dd}(z) \quad (2.11)$$

e,

$$G_{ij}^{sd}(z) = 2\pi g_{i0}^{ss}(z)T^{sd}(z)g_{0j}^{dd}(z). \quad (2.12)$$

As matrizes de espalhamento $T(z)$ que intervêm nestes propagadores definem-se como:

$$T^{dd}(z) = \frac{V_{dd} + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)}{1 - [V_{dd} + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)] g_{00}^{dd}(z)} \quad (2.13)$$

e,

$$T^{sd}(z) = \frac{V_{sd}}{1 - [V_{dd} + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)] g_{00}^{dd}(z)}. \quad (2.14)$$

$g_{ij}^{\lambda\lambda}(z)$ para $\lambda = s$ ou d correspondem aos propagadores da rede pura. Os quatro propagadores mostram que o problema de impureza numa rede metálica, na ausência de spin, fica completamente resolvido em termos de V_{dd} , V_{sd} e V_{ds} e da estrutura de bandas ε_{sk} e ε_{dk} . Até aqui nossos cálculos são equivalentes a os efetuados por

Troper e colaboradores[40]. Quando introduzimos o termo H_I^τ , os propagadores se transformam em:

$$\tilde{G}_{ij}^{ss}(z) = g_{ij}^{ss}(z) + g_{i0}^{ss}(z)V_{sd}\tilde{G}_{0j}^{ds}(z) \quad (2.15)$$

e,

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{ij}^{ds}(z) &= g_{i0}^{dd}(z)V_{dd}\tilde{G}_{0j}^{ds}(z) + g_{i0}^{dd}(z)V_{ds}\tilde{G}_{0j}^{ss}(z) \\ &+ \tau g_{i0}^{dd}(z) \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(d)} \tilde{G}_{mj}^{ds}(z) \right\} + \tau \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}^{dd}(z) t_{m0}^{(d)} \right\} \tilde{G}_{0j}^{ds}(z). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Onde,

$$\sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(d)} \tilde{G}_{mj}^{ds}(z) = \frac{1}{(\tau + 1)} \left\{ (z - \tilde{\epsilon}_d - \bar{\Delta}_{dd}) \tilde{G}_{0j}^{ds}(z) - \delta_{0j} \right\}, \quad (2.17)$$

$$\sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}^{dd}(z) t_{m0}^{(d)} = (z - \tilde{\epsilon}_d) g_{i0}^{dd}(z) - \delta_{i0}. \quad (2.18)$$

e

$$\bar{\Delta}_{dd}(z) = V_{dd} + g_{00}^{ss}(z)|V_{ds}|^2. \quad (2.19)$$

Definimos os potenciais:

$$V_{ss}(z) = \frac{|V_{sd}|^2 g_{00}^{dd}(z)}{\alpha^2 - [V_{dd} + (\alpha^2 - 1)(z - \epsilon_c^d)] g_{00}^{dd}(z)}, \quad (2.20)$$

e

$$V_{ef}^{dd}(z) = V_{dd} + (\alpha^2 - 1)(z - \epsilon_c^d), \quad (2.21)$$

onde ϵ_c^d , corresponde ao posição do centro da banda d . Na ausência de hibridização o potencial $V_{ss}(z)$ anula-se. Isto é devido ao fato de que agora a quebra de simetria é considerada na banda d .

Construindo as funções de Green em termos das matrizes de espalhamento T_{ef}^{ss} e T_{ef}^{ds} , obtemos:

$$\tilde{G}_{ij}^{ss}(z) = g_{ij}^{ss}(z) + g_{i0}^{ss}(z)T_{ef}^{ss}(z)g_{0j}^{ss}(z) + \theta(\tau), \quad (2.22)$$

e

$$\tilde{G}_{ij}^{ds}(z) = g_{i0}^{dd}(z)T_{ef}^{ds}(z)g_{0j}^{ss}(z) + \theta(\tau), \quad (2.23)$$

onde as matrizes de espalhamento são:

$$T_{ef}^{ss}(z) = \frac{|V_{sd}|^2 g_{00}^{dd}(z)}{\alpha^2 - [V_{ef}^{dd}(z) + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)] g_{00}^{dd}(z)} \quad (2.24)$$

e

$$T_{ef}^{ds}(z) = \frac{V_{ds}}{\alpha^2 - [V_{ef}^{dd}(z) + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}(z)] g_{00}^{dd}(z)}. \quad (2.25)$$

Para as equações de Dyson que completam o sistema de equações do sistema sem spin temos:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{ij}^{dd}(z) &= g_{ij}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z) V_{dd} \tilde{G}_{0j}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z) V_{ds} \tilde{G}_{0j}^{sd}(z) \\ &+ \tau g_{i0}^{dd}(z) \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(d)} \tilde{G}_{mj}^{dd}(z) \right\} + \tau \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}^{dd}(z) t_{m0}^{(d)} \right\} \tilde{G}_{0j}^{dd}(z) \end{aligned} \quad (2.26)$$

e

$$\tilde{G}_{ij}^{sd}(z) = g_{ij}^{ss}(z) V_{sd} \tilde{G}_{0j}^{dd}(z). \quad (2.27)$$

Substituindo a equação (2.27) para $i = 0$, na eq.(2.26), obtemos que:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{ij}^{dd}(z) &= g_{ij}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z) \{V_{dd} + |V_{ds}|^2 g_{00}^{ss}(z)\} \tilde{G}_{0j}^{dd}(z) \\ &+ \tau g_{i0}^{dd}(z) \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(d)} \tilde{G}_{mj}^{dd}(z) \right\} + \tau \left\{ \sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}^{dd}(z) t_{m0}^{(d)} \right\} \tilde{G}_{0j}^{dd}(z). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Empregando as relações de Zeller[23], agora para a banda d , temos que

$$\sum_{m \neq 0, \sigma} t_{0m}^{(d)} G_{mj}^{dd}(z) = \frac{1}{(\tau + 1)} \{ (z - \tilde{\epsilon}_s - \bar{\Delta}_{dd}) G_{0j}^{dd}(z) - \delta_{0j} \}, \quad (2.29)$$

$$\sum_{m \neq 0, \sigma} g_{im}^{dd}(z) t_{m0}^{(d)} = (z - \tilde{\epsilon}_s) g_{i0}^{dd}(z) - \delta_{i0}, \quad (2.30)$$

onde

$$\bar{\Delta}_{dd} = U_{dd} = V_{dd} + |V_{ds}|^2 g_{00}^{ss}(z). \quad (2.31)$$

Lembrando que

$$\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) = \frac{\tau}{\tau + 1} \sim \tau - \tau^2 + \dots \quad (2.32)$$

e ficando só até o termo de ordem zero em τ obtemos as equações completas para o potencial de carga independente do spin:

$$\tilde{G}_{ij}^{dd}(z) = g_{ij}^{dd}(z) + g_{i0}^{dd}(z) T_{ef}^{dd}(z) g_{0j}^{dd}(z) + \theta(\tau) \quad (2.33)$$

e

$$\tilde{G}_{ij}^{sd}(z) = g_{i0}^{ss}(z)T_{ef}^{sd}(z)g_{00}^{dd}(z) + \theta(\tau). \quad (2.34)$$

T_{ef}^{dd} e T_{ef}^{sd} , são as matrizes de espalhamento definidas pelas equações,

$$T_{ef}^{dd}(z) = \frac{V_{ef}^{dd}(z)}{\alpha^2 - V_{ef}^{dd}(z)g_{00}^{dd}(z)} \quad (2.35)$$

e

$$T_{ef}^{sd}(z) = \frac{V_{sd}}{\alpha^2 - V_{ef}^{dd}(z)g_{00}^{dd}(z)}. \quad (2.36)$$

O potencial efetivo da banda d é dado por:

$$V_{ef}^{dd}(z) = V_{dd} + (\alpha^2 - 1)(z - \epsilon_c^d) + |V_{sd}|^2 g_{00}^{ss}. \quad (2.37)$$

Notamos que quando $\alpha = 1$ recuperamos os resultados de Troper[40] para o Hamiltoniano $H = H_0^{(s,d)} + H_I^q$,

$$\tilde{G}_{ij}^{ss} \Rightarrow G_{ij}^{ss},$$

$$\tilde{G}_{ij}^{ds} \Rightarrow G_{ij}^{ds},$$

e também

$$\tilde{G}_{ij}^{dd} \Rightarrow G_{ij}^{dd},$$

$$\tilde{G}_{ij}^{sd} \Rightarrow G_{ij}^{sd}.$$

Solução do problema integral.

Resolvemos a equação geral para o propagador de um elétron s em segunda ordem nos parâmetros de troca $J^{(s)}$ e $J^{(d)}$. Na representação de Wannier e em termos dos propagadores da rede pura $g_{ij}^{\gamma\delta}$, o propagador $\bar{\Gamma}^{ss}(z)$ se escreve:

$$\Gamma_{ij}^{ss}(z) = g_{ij}^{ss}(z) + g_{i0}^{ss}(z) [T(z)] g_{0j}^{ss}(z), \quad (2.38)$$

A segunda ordem no parâmetro de troca $J^{(s,d)}$ e para $\langle S_0^z \rangle = 0$, definimos a matriz de espalhamento como:

$$\begin{aligned}
T(z) &= \frac{|V_{sd}|^2 g_{00}^{dd}(z)}{X(z)} + S_0(S_0 + 1) \left\{ \frac{g_{00}^{ss}(z)}{X^3(z)} J^{(s)} [1 - V_{ef}^{dd}(z) g_{00}^{dd}(z)] \right. \\
&\times \left. \left(J^{(s)} [1 - V_{ef}^{dd}(z) g_{00}^{dd}(z)]^2 + 2J^{(d)} [g_{00}^{dd}(z)]^2 \right) \right\} \\
&+ S_0(S_0 + 1) \left\{ \frac{[J^{(d)}]^2 |V_{sd}|^2 [J^{(d)}]^2}{X^3(z)} \right\}. \tag{2.39}
\end{aligned}$$

e

$$X(z) = [1 - V_{ef}^{dd}(z) g_{00}^{dd}(z)]^2 + [\pi V_{ef}^{dd}(z) \rho_s(\epsilon_F)]. \tag{2.40}$$

Cálculo da Resistividade Independente da Temperatura:

A resistividade independente da temperatura em ausência de ordem magnética $\langle S^z \rangle = 0$ em segunda ordem nos parâmetros de troca $J^{(s,d)}$, é:

$$R(\epsilon_F) = R_0(\epsilon_F) + \pi A c S_0(S_0 + 1) [J^{(s)}]^2 \rho_s(\epsilon_F) \{1 + H(\epsilon_F, |V_{sd}|^2)\}. \tag{2.41}$$

A resistividade residual R_0 até segunda ordem em $|V_{sd}|^2$, e dada por

$$R_0(\epsilon_F) = \frac{\pi A c \rho_s(\epsilon_F) |V_{sd}|^2}{[1 - V_{ef}^{dd}(z) g_{00}^{dd}(z)]^2 + [\pi V_{ef}^{dd}(z) \rho_s(\epsilon_F)]^2}, \tag{2.42}$$

A forma funcional do termo $1 + H(\epsilon_F, |V_{sd}|^2)$ é a mesma que a da Referência[40], mas substituindo V_{dd} pelo potencial efetivo V_{ef}^{dd} . O potencial efetivo V_{ef}^{dd} , é calculado via regra de soma de Friedel estendida como para o problema de banda única (vide **Apêndice B**). A partir da equação (2.42), Podemos obter um acoplamento de troca efetivo:

$$J_{ef}^{(s)} = J^{(s)} [1 + H(\epsilon_F, |V_{sd}|^2)]^{1/2}, \tag{2.43}$$

sendo possível escrever:

$$R(\epsilon_F) = R_0(\epsilon_F) + \pi A c \rho_s(\epsilon_F) [J_{ef}^{(s)}]^2 S_0(S_0 + 1). \tag{2.44}$$

Na ausência de espalhamento de potencial de carga, tem-se:

$$H(\epsilon_F, |V_{sd}|^2) = 0 \Rightarrow J_{ef}^{(s)} = J^{(s)}. \quad (2.45)$$

e a resistividade se simplifica à resistividade calculada por De Gennes - Friedel (R_{DG-F}) em ausência de potencial de espalhamento de carga para o sistema de banda única:

$$R(\epsilon_F) = \pi A c \rho_s(\epsilon_F) [J^{(s)}]^2 S_0(S_0 + 1) \equiv R_{DG-F}. \quad (2.46)$$

Em particular, e neste tratamento, temos a possibilidade de separar os efeitos do espalhamento induzido pelas impurezas puramente $d-d$, da contribuição correspondente a mistura $s-d$. Deste modo, podemos submeter as predições teóricas a verificação experimental. Neste sentido, pretendemos investigar o comportamento das quantidades definidas nas equações (2.42) e (2.46) eliminando o parâmetro fenomenológico $|V_{sd}|^2$.

Referimos todos nossos resultados à R_{DG-F} para, por exemplo, o sistema: LaGd. Neste sistema não esperamos ter espalhamento devido ao excesso de carga, sendo que a resistividade é calculada por $R = R_{DG-F}$. Outra situação limite é providenciada pelos sistemas de Y ou Lu diluídos em matrizes de metais de transição T , os quais não possuem momento de spin (TLu ou TY). Esta situação é análoga a ter impurezas de transição em matrizes de transição, pois Lu (ou Y) tem a camada 4f cheia(vazia).

Estimamos esta contribuição através de nosso modelo empregando a expressão para a resistividade residual R_0 dada pela eq. (2.42), que em termos da banda d , se escreve:

$$R_0(\epsilon_F) = 5|V_{sd}|^2 \frac{\pi A c \rho_d(\epsilon_F)}{[1 - V_{ef}^{dd}(z)g_{00}^{dd}(z)]^2 + [\pi V_{ef}^{dd}(z)\rho_d(\epsilon_F)]^2} \equiv |V_{sd}|^2 \bar{R}_0 \quad (2.47)$$

Nosso propósito é comparar as contribuições provenientes do potencial puramente de carga com aquelas provenientes unicamente do espalhamento de spin. De fato, todos

nossos cálculos são comparados com a resistividade de \underline{TLu} e notamos: $R/R(\underline{TLu})$.

Assim, surge um parâmetro natural que definimos

$$\begin{cases} \alpha = \frac{R-R_{DG-F}}{R_0} \equiv 1 + \beta H \\ \beta = \frac{R_{DG-F}}{R_0} \frac{R_{DG-F}}{|V_{sd}|^2 R_0} = \frac{\bar{\beta}}{|V_{sd}|^2} \end{cases} \quad (2.48)$$

A quantidade α é independente do parâmetro $|V_{sd}|^2$. Efetuamos a conexão com os dados experimentais das seguintes quantidades:

$$\begin{cases} \alpha_{exp.} = \frac{R(\underline{TGd}) - R(\underline{LaGd})}{R(\underline{TLu})} \\ \beta_{exp.} = \frac{R(\underline{LaGd})}{R(\underline{TLu})} \end{cases} \quad (2.49)$$

Separamos os parâmetros experimentais em duas categorias: $\beta_{exp.} \rightarrow$ é o quociente entre a resistividade de De Gennes e Friedel com a correspondente a metais tipo transição e $\alpha_{exp.} \rightarrow$ incorpora os efeitos combinados de *spin* e de *carga*.

Um possível desenvolvimento deste trabalho, será o encontrar na literatura os dados experimentais sistemáticos de sistemas que possam ser descritos através do nosso modelo a duas bandas e comparar nossas previsões teóricas aos dados experimentais.

Outro possível desenvolvimento, é formular na perspectiva da teoria da matriz T , o problema de impurezas em sistemas ferromagnéticos $3d$ (*Fe*, *Co* e *Ni*) e comparar com as teorias ferromagnéticas existentes na literatura.

de condução s (aproximação de bandas homotéticas). Enquanto que para o par intrabanda $d - d$ a temperatura crítica decresce exponencialmente com V_0 , seguindo um comportamento típico BCS e $\Delta_{dd}(0)$ acompanha o mesmo comportamento, no caso da hibridização independente de k $V = V_0$, esse comportamento é revertido, sendo que $T_{c,dd}$ e Δ_{dd} são nulos num potencial crítico, que, além de depender de α , depende da energia.

Nas situações consideradas para V , U_{dd} e U_{sd} , encontramos que $T_{c,dd} \gg T_{c,sd}$ e o correspondente $\Delta_{dd}(0) \gg \Delta_{sd}(0)$, em todo o intervalo de hibridização estudado, concluindo deste modo, que o par relevante do sistema supercondutor de duas bandas hibridizadas é aquele formado na banda estreita d , sendo a temperatura do sistema a correspondente ao par intrabanda $T_{c,dd}$. A partir dos resultados da temperatura crítica e do parâmetro de ordem para cada par $r = dd$ ou sd e para ambos os tipos de hibridização, calculamos o valor do parâmetro $\epsilon_r = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_c$, encontrando que em algumas situações, ele difere do valor BCS usual. No limite de fraca hibridização, $V \rightarrow 0$, obtemos novamente a equação auto-consistente para o parâmetro de ordem do sistema a duas bandas hibridizadas, a partir da qual calculamos novamente a temperatura crítica e as propriedades termodinâmicas estudadas neste trabalho. Observamos que, quando a hibridização depende do vetor de onda k , os resultados obtidos das expressões aproximadas coincidem com os exatos, sempre que o valor de α pertença ao intervalo $[0, 0.2]$.

Para completar nossa discussão, estudamos o efeito da hibridização sobre o coeficiente isotópico γ_r e no salto do calor específico ΔC_r , empregando a metodologia desenvolvida nas Refs.[15, 16]. Obtemos expressões exatas para ambas as propriedades, diretamente da equação do parâmetro de ordem na temperatura crítica e para densidades de estados arbitrárias. Para ambos os acoplamentos, na ausência de hibridização, recuperamos os resultados BCS[15]. No caso de densidade de estados

do tipo parabólica, verificamos que existe um valor crítico de hibridização para o qual o coeficiente isotópico γ_r , para ambos os acoplamentos, se anula quando a $T_{c,r}$ vai a zero. No caso em que a densidade de estados é constante o coeficiente isotópico toma o valor $1/2$ em todo o intervalo de hibridização estudado.

Também discutimos o efeito da hibridização V no salto do calor específico na temperatura crítica supercondutora. Calculamos expressões analíticas exatas a partir da equação do parâmetro de ordem, seguindo a metodologia desenvolvida por R. Kishore e S. Lamba[16]. Neste caso, aprofundamos nosso estudo ao par $(d-d)$ para os dois tipos de hibridização, estudando materiais supercondutores que podem ser descritos por um modelo a duas bandas como uma extensão à teoria BCS. Consideramos a banda larga $s(-p)$ de condução, hibridizada com a banda estreita d , assumindo: (i) a repulsão e^-e^- (U_C), formulada via modelo Hubbard e (ii) a atração e^-e^- (U_r), devida à interação tipo *elétron - fônon*, tratada no formalismo BCS, ambos ocorrendo na banda d . Verificamos a existência de um valor crítico de V , que depende unicamente do parâmetro α e acima do qual o salto é nulo. Observamos que a relação entre as massas efetivas das bandas no modelo de bandas homotéticas tem um papel importante no salto do calor específico dentro de um intervalo de temperaturas, onde a supercondutividade ocorre.

Finalmente, apresentamos uma análise numérica dos resultados obtidos a partir deste modelo e discutimos sua possível aplicação na descrição da supercondutividade em sistemas de metais de transição e de materiais de alta temperatura crítica (HTSC).

3.2 O problema:

A influência da hibridização eletrônica na instabilidade supercondutora tem sido amplamente estudada na literatura[10, 11, 44, 45, 46, 47, 48]. Um mecanismo a duas bandas para descrever a supercondutividade em metais de transição foi primeiro proposto por Suhl, Matthias e Walker (SMW)[10] e Kondo[11], sendo posteriormente estudado por outros autores [44, 45]. Em 1959, SMW apresentaram uma extensão da teoria BCS[9] considerando um modelo de duas bandas para descrever a supercondutividade em metais de transição puros, nos quais o espalhamento $s - d$ contribui de forma considerável para o aumento da resistividade no estado normal. Enquanto a teoria BCS descreve a supercondutividade em uma única banda do material, no modelo SMW as duas bandas se superpõem na região próxima ao nível de Fermi.

Semelhante ao caso BCS, o processo de emissão e de absorção de um fônon dá origem aos termos de interação no Hamiltoniano SMW, de modo que um fônon, ao ser emitido por um elétron s ou d , é imediatamente reabsorvido por um outro elétron da banda s ou d . Portanto, duas interações caracterizam este processo:

a intrabanda, responsável pela criação e destruição do par de Cooper numa mesma banda e

a interbanda, que dá origem ao par numa banda e o destrói na outra.

Kondo[11], em 1963, usou o modelo SMW, considerando uma banda repulsiva (a banda d) e outra atrativa (banda s), com uma interação efetiva intrabanda atrativa e as outras interações, repulsivas. Ele mostrou que, quando existe uma interação entre as duas bandas, o estado supercondutor pode surgir somente por conta da interação atrativa numa banda e que, quanto maior for a densidade de estados da banda repulsiva no nível de Fermi, mais elevada será a temperatura de transição

supercondutora.

Neste trabalho, estudamos o efeito da hibridização na supercondutividade através de um modelo de duas bandas superpostas junto ao nível de Fermi, que pode ser aplicado a sistemas de metais de transição ou de óxidos de cobre, se considerarmos respectivamente um modelo ($s - d$) ou ($p - d$), numa região de fraca hibridização. O significado físico da hibridização é criar no estado normal novas bandas com caráter misto. A hibridização considerada a um corpo, diferentemente da abordagem de SMW e Kondo[10, 11], em que a interação interbanda é tratada como um termo a dois corpos e a interação intrabanda, responsável pela formação de pares de Cooper nas duas bandas, é levada em conta através de um mecanismo a dois corpos, que transfere pares *singletes* de uma banda para a outra. Na hibridização a um corpo que apresentamos, os elétrons são individualmente transferidos entre as diferentes bandas.

Nossa abordagem geral, é no perturbativa em V e no caso aproximado, se aplica a situações em que $V/|U_r| \ll 1$, sendo V o termo de hibridização e $|U_r|$ (com $r = dd, sd$), a interação atrativa local. Nosso modelo é caracterizado por duas bandas superpostas: uma tipo d estreita e com elevada densidade de estados, e outra tipo $s(-p)$, larga e com pequena densidade de estados. Os elétrons d possuem pouca mobilidade associada a um pacote de ondas localizado e, conseqüentemente, a uma banda estreita. Descrevemos nosso sistema através de um Hamiltoniano tipo Hubbard com uma atração ocorrendo nesta banda $d - d$ ($U_{dd} < 0$) e outra entre as bandas $s - d$ ($U_{sd} < 0$). Essa atração efetiva local, como no caso do modelo Hubbard[41] atrativo ($U < 0$), pode ser o resultado de vários tipos de mecanismos que têm sido ultimamente propostos na literatura[50, 51]. Por exemplo, esta interação pode resultar da eliminação do acoplamento elétron-fônon através de uma transformação canônica[52].

Alternativamente, como sugerido por Hirsch[53], um mecanismo eletrônico

baseado na competição entre as interações Coulombianas no sítio e dos vizinhos mais próximos pode fornecer a interação atrativa efetiva para um determinado intervalo de parâmetros. Este mecanismo seria relevante para supercondutores de alta temperatura crítica. Nossa intenção é investigar como um sistema de duas bandas com atrações efetivas locais intrabandas (pares $d - d$) e interbandas (pares $s - d$) e algumas propriedades termodinâmicas associadas ao sistema supercondutor respondem ao efeito da hibridização. Com tal propósito empregamos a técnica das funções de Green de duplo tempo de Zubarev[54] para calcular analiticamente o espectro de energia das quasipartículas do sistema e algumas propriedades termodinâmicas relevantes do sistema. Obtemos também equações de auto-consistência para o parâmetro de ordem $\Delta_r^*(T)$ a temperatura finita e a temperatura crítica $T_{c,r}$, envolvendo de forma explícita o parâmetro de hibridização V nas seguintes situações:

- i) **Hibridização independente do vetor de onda \mathbf{k} :** $V = V_0$.
- ii) **Hibridização dependente do vetor de onda \mathbf{k} :** $V = V_k = V \epsilon_{sk}$.

No caso da hibridização independente de k , (situação i)), apresentamos resultados numéricos para as energias das quasipartículas $\omega(k)$ na fase supercondutora. As relações de dispersão destas excitações exibem um comportamento interessante como função da hibridização. Apresentando inicialmente um caráter tipo-BCS estas quasipartículas tornam-se, em determinadas circunstâncias, quase sem dispersão quando V é ligada, indicando uma progressiva localização. Isto ocorre numa região em que o parâmetro de ordem $\Delta_r^*(0)$ diminui drasticamente com V . Distinguimos entre o parâmetro de ordem supercondutora $\Delta_r^*(T)$, que determina a temperatura crítica $T_{c,r}$, e o gap das quasipartículas $\Delta_{qp,r}^\pm$ definido como $\omega(k = 0)$. Na ausência de V , essas duas grandezas coincidem para o caso de pares interbandas ($s - d$), $\Delta_{qp}^\pm|_{r=sd} = \Delta_{sd}^*$, enquanto que para o par intrabandas ($d - d$), encontramos que $\Delta_{qp}^+|_{r=dd} = \Delta_{dd}^*$, $\Delta_{qp}^-|_{r=dd} = 0$. Estudamos algumas propriedades termodinâmicas do sistema supercondutor como funções do parâmetro V . Encontramos que o quociente ϵ_r difere consideravelmente do valor típico $\epsilon_{BCS} = 3.55$ para ambos os acopla-

mentos, sendo que, no caso dos pares $s - d$, ϵ_{sd} se anula para determinado valor de V_0 , dependendo dos valores adotados do parâmetro α e da frequência de Debye θ_D . No caso do acoplamento $d - d$, e para todo o intervalo de V_0 estudado, observamos que $\epsilon_{dd} > \epsilon_{BCS}$. Finalmente calculamos o coeficiente isotópico e observamos que, em determinadas circunstâncias, ele apresenta um comportamento exótico, podendo alcançar valores negativos.

Quando a hibridização depende de \mathbf{k} , (situação **ii**), tratamos a hibridização em função do vetor de onda \mathbf{k} [45], a fim de obter o espectro de energia das quasipartículas e calcular auto-consistentemente o parâmetro de ordem supercondutora. Obtemos também no limite $\hbar\omega_D \ll k_B T_c$ e para densidade de estados constante ($\rho(E) = \rho(0)$) expressões analíticas tipo-BCS para a temperatura crítica $T_{c,r}$. Encontramos que, no caso do par ($r = dd$), essa aproximação não coincide com o caso não perturbado (auto-consistência), devendo adotar como resultado em função da hibridização o cálculo efetuado de modo auto-consistente. No caso do par interbandas ($r = sd$), a situação é bem diferente, sendo que tanto a expressão analítica, quanto a auto-consistente, geram o mesmo resultado.

Verificamos que existe um valor crítico de hibridização no qual a temperatura crítica do par interbandas $T_{c,sd}$ e o parâmetro de ordem $\Delta_{sd}^*(0)$ se anulam. Esse valor crítico da hibridização depende unicamente do parâmetro α . A temperatura crítica associada ao par $d - d$ decresce exponencialmente com V e se anula a partir de determinado valor do parâmetro V , o qual independe da frequência de Debye e de α . O parâmetro de ordem associado a este par segue o mesmo comportamento. No que diz respeito às propriedades termodinâmicas estudadas, observamos que tanto o coeficiente isotópico como o salto do calor específico se comportam de acordo com as temperaturas críticas associadas a cada par quando estudadas em função de V_0 . Encontramos que em quase todos os casos estudados e para ambos os acoplamentos

a seguinte relação $\gamma_r \leq \gamma_{BCS}$, segundo o intervalo de valores adotados para a hibridização. Existe um valor crítico de hibridização no qual γ_r se anula, sendo que no caso do acoplamento $s-d$ este valor depende unicamente do parâmetro α . O salto do calor específico ΔC_{dd} é estudado na presença de interações repulsivas U_C . Apresentamos o gráfico de $\Delta C_{dd}/T_{c,dd}$ como função de $T_{c,dd}/\theta_D$ em unidades de μ_S (constante de Sommerfeld) para diversos valores de V_0 . Para um determinado valor de hibridização comparamos $\Delta C_{dd}/T_{c,dd}$ contra $T_{c,dd}/\theta_D$ nas situações em que $U_C = 0$, ou $U_C \neq 0$ e encontramos que, nas regiões realísticas de $T_{c,dd}/\theta_D$, a interação Coulombiana não tem grande influência no salto, como observado por Kishore[16] para o sistema de banda única.

3.3 O modelo:

Nosso sistema é descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_0 + H_a + H_h , \quad (3.1)$$

onde

$$H_0 = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} , \quad (3.2)$$

$$H_a = U_{dd} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^d n_{i,-\sigma}^d + U_{sd} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^s n_{i,-\sigma}^d , \quad (3.3)$$

$$H_h = \sum_{i,j,\sigma} V_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) . \quad (3.4)$$

H_0 representa as bandas (s) ou (p) e (d) sem interação. Os operadores $c_{i\sigma}^\dagger$, $c_{i\sigma}$ criam e aniquilam um elétron- s com spin σ e

$$t_{ij}^\lambda = \frac{1}{N} \sum_k \epsilon_{\lambda k} e^{-ik \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (3.5)$$

com $\lambda = s-p$ ou d , $\epsilon_{\lambda k}$ representa a relação de dispersão correspondente à integral de tunelamento na representação de Bloch e N é o numero total de átomos do sistema.

H_a representa uma interação atrativa efetiva entre elétrons de spin opostos num mesmo sítio da rede. Essa interação local atrativa ($U_r < 0$, $r = dd$ ou sd) pode resultar da eliminação do acoplamento tipo *elétron-fônon* através de uma transformação canônica[52], ou da competição entre os elétrons de um sítio e os de vizinhos mais próximos através de uma interação Coulombiana[53]. $n_{i\sigma}^{s,d}$ é o operador do número de elétrons s ou d com spin σ no sítio i da rede.

H_h corresponde ao termo de hibridização introduzido por Kishore e Joshi[21], representado pelo Hamiltoniano a uma partícula na presença de uma rede periódica. V_{ij} são os elementos da matriz de hibridização.

Os auto-estados e as auto-energias do Hamiltoniano $H = H_0$ são modificados quando introduzimos os termos H_a e H_h . Para calcular as novas auto-energias e auto-estados do sistema perturbado, dever-se-ia diagonalizar completamente o Hamiltoniano (3.1). Esse procedimento é complicado e em determinadas circunstâncias é usual considerar que os auto-estados e as auto-energias do sistema perturbado, são os do sistema sem perturbação levemente modificados. Os novos auto-estados ou "quase" auto-estados têm uma vida média que depende dos parâmetros considerados no sistema. Deste modo, e para o sistema puro, a função de Green é dada por:

$$G = \frac{1}{z - \epsilon_k}, \quad (3.6)$$

enquanto que ao introduzirmos os termos perturbativos, a função de Green perturbada é:

$$\tilde{G} = \frac{1}{z - \epsilon_k + \Sigma}, \quad (3.7)$$

onde $\Sigma = \delta_k + i\Gamma_k$. A parte complexa da auto-energia Γ corresponde a vida média dos "quase" auto-estados. As partículas que ocupam esses "quase" auto-estados, são denominadas de quasipartículas. Deste modo, introduzimos o conceito de quasipartícula a fim de melhor compreender as grandezas calculadas neste trabalho.

O Hamiltoniano (3.1) é usado para considerar a formação dos pares intrabandas $d-d$ e interbandas $s-d$ e calcular, para ambos os acoplamentos, as energias das quasipartículas assim como as equações auto-consistentes para a temperatura crítica e o parâmetro de ordem a temperaturas finitas como funções do parâmetro de hibridização V . Já que a principal contribuição para a densidade de estados no nível de Fermi vem dos elétrons d , Japiassú e colaboradores[43] consideraram os pares $d-d$ como os mais relevantes para a supercondutividade. Este ponto de vista se baseia na estabilidade destes pares quando a hibridização s (ou p)- d é ligada[44].

Nosso propósito é estudar a presença de ambos os tipos de acoplamentos, uma vez que a priori, o efeito dos pares híbridos $s-d$ podem ser importantes e não devem ser desprezados numa adequada descrição física do problema da supercondutividade a duas bandas, conforme sugerido por Menezes[46].

No que se segue, estudamos os efeitos da hibridização sobre algumas propriedades termodinâmicas do sistema supercondutor, nos casos de: hibridização dependente do vetor de onda \mathbf{k} ($V = V_0 \epsilon_{sk}$) e da hibridização sendo independente de k ($V = V_0$). Para cada tipo de hibridização, estudamos o sistema desacoplado considerando no Hamiltoniano (3.1) as seguintes possibilidades:

- i) para $r = dd$ e $U_{sd} = 0$ obtemos a equação para Δ_{dd}^* (intrabanda).
- i) para $r = sd$ e $U_{dd} = 0$ obtemos a equação para Δ_{sd}^* (interbanda).

A partir da equação do parâmetro de ordem supercondutora Δ_r^* , calculamos as propriedades anteriormente mencionadas ($T_{c,r}$, $\Delta_r^*(0)$, γ_r e ΔC_r).

Para finalizar, estudamos a formação simultânea de ambos os tipos de acoplamentos calculando o parâmetro de ordem supercondutora considerando todos os termos em (3.1).

3.4 Equação de movimento do sistema supercondutor:

Para obter o parâmetro de ordem supercondutora calculamos as equações de movimento dos propagadores na representação de Bloch $\ll d_{k,\sigma}; A \gg$, $\ll c_{k,\sigma}; A \gg$ e para os propagadores tipo-BCS $\ll d_{-k,-\sigma}^\dagger; A \gg$ e $\ll c_{-k,-\sigma}^\dagger; A \gg$, que descrevem a formação de pares intra e interbandas respectivamente, onde A pode representar o operador de criação $c_{k,\sigma}^\dagger$ ou $d_{k,\sigma}^\dagger$. Aplicando a técnica das funções de Green ao Hamiltoniano (3.1), obtemos o seguinte sistema de equações de movimento para o operador A , na representação de Wannier

$$\begin{aligned}
 z \ll d_{i,\sigma}^\dagger; A \gg &= - \sum_m t_{im}^{(d)} \ll d_{m,\sigma}^\dagger; A \gg \\
 &- U_{dd} \ll n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}^\dagger; A \gg \\
 &- U_{sd} \ll n_{i,-\sigma}^s d_{i,\sigma}^\dagger; A \gg \\
 &- \sum_m V_{mi} \ll c_{m,\sigma}^\dagger; A \gg,
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}
 z \ll d_{i,\sigma}; A \gg &= \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} A + \sum_m t_{im}^{(d)} \ll d_{m,\sigma}; A \gg \\
 &+ U_{dd} \ll n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}; A \gg \\
 &+ U_{sd} \ll n_{i,-\sigma}^s d_{i,\sigma}; A \gg \\
 &+ \sum_m V_{mi} \ll c_{m,\sigma}; A \gg,
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

$$\begin{aligned}
 z \ll c_{i,\sigma}^\dagger; A \gg &= - \sum_m t_{im}^{(s)} \ll d_{m,\sigma}; A \gg \\
 &- U_{sd} \ll n_{i,-\sigma}^d c_{i,\sigma}^\dagger; A \gg \\
 &- \sum_m V_{im} \ll d_{m,\sigma}^\dagger; A \gg,
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

$$\begin{aligned}
 z \ll c_{i,\sigma}; A \gg &= \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} A + \sum_m t_{im}^{(s)} \ll c_{m,\sigma}; A \gg \\
 &+ U_{sd} \ll n_{i,-\sigma}^d c_{i,\sigma}; A \gg \\
 &+ \sum_m V_{im} \ll d_{m,\sigma}; A \gg.
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Observamos que nas eqs.(3.8 – 3.11) a interação atrativa efetiva introduz propagadores de ordens superiores, para os quais empregamos os seguintes desacopla-

mentos de campo médio sugerido por Matlak[56] e Czycholl[55]:

$$\ll n_{i,-\sigma}^d d_{i\sigma}^\dagger; A \gg \simeq \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \ll d_{i\sigma}^\dagger; A \gg - \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle \ll d_{i,-\sigma}; A \gg, \quad (3.12)$$

$$\ll n_{i,-\sigma}^d d_{i\sigma}; A \gg \simeq \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \ll d_{i\sigma}; A \gg + \langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \ll d_{i,-\sigma}^\dagger; A \gg \quad (3.13)$$

e

$$\ll n_{i,-\sigma}^d c_{i\sigma}^\dagger; A \gg \simeq \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \ll c_{i\sigma}^\dagger; A \gg - \langle d_{i,-\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}^\dagger \rangle \ll d_{i,-\sigma}; A \gg. \quad (3.14)$$

Uma vez consideradas essas aproximações e efetuadas as transformadas de Fourier em (3.8 – 3.11) e (3.12 – 3.14), obtemos o seguinte sistema de equações[56]:

$$\begin{pmatrix} z - \tilde{\epsilon}_{sk} & -V_k & 0 & \Delta_{sd}^* \\ -V_k & z - \tilde{\epsilon}_{dk} & -\Delta_{sd}^* & \Delta_{dd}^* \\ 0 & -\Delta_{sd}^* & z + \tilde{\epsilon}_{sk} & V_k \\ \Delta_{sd}^* & \Delta_{dd}^* & V_k & z + \tilde{\epsilon}_{dk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ll c_{k,\sigma}; A \gg \\ \ll d_{k,\sigma}; A \gg \\ \ll c_{-k,-\sigma}^\dagger; A \gg \\ \ll d_{-k,-\sigma}^\dagger; A \gg \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \{c_{k,\sigma}; A\} \rangle \\ \langle \{d_{k,\sigma}; A\} \rangle \\ \langle \{c_{-k,-\sigma}^\dagger; A\} \rangle \\ \langle \{d_{-k,-\sigma}^\dagger; A\} \rangle \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

O segundo conjunto de equações de movimento, complexo conjugado do anterior (3.15) para o operador B , representando $c_{-k,-\sigma}^\dagger$ ou $d_{-k,-\sigma}^\dagger$, é dado por

$$\begin{pmatrix} z - \tilde{\epsilon}_{sk} & -V_k & 0 & -\Delta_{sd}^* \\ -V_k & z - \tilde{\epsilon}_{dk} & \Delta_{sd}^* & -\Delta_{dd}^* \\ 0 & \Delta_{sd}^* & z + \tilde{\epsilon}_{sk} & V_k \\ -\Delta_{sd}^* & -\Delta_{dd}^* & V_k & z + \tilde{\epsilon}_{dk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ll c_{-k,-\sigma}; B \gg \\ \ll d_{-k,-\sigma}; B \gg \\ \ll c_{k,\sigma}^\dagger; B \gg \\ \ll d_{k,\sigma}^\dagger; B \gg \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \{c_{-k,-\sigma}; B\} \rangle \\ \langle \{d_{-k,-\sigma}; B\} \rangle \\ \langle \{c_{k,\sigma}^\dagger; B\} \rangle \\ \langle \{d_{k,\sigma}^\dagger; B\} \rangle \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

onde, $\tilde{\epsilon}$ é o anticomutador. O caso mais geral nos leva a considerar também a formação de pares na banda s . Nessa situação, as equações de movimento são as anteriormente obtidas, a menos da devida substituição do valor zero pelo parâmetro correspondente ao par $s - s$, multiplicado pela interação atrativa na banda s , $\Delta_{ss}^* = |U_{ss}| \Delta_{ss}$. Deste

modo, temos:

$$\begin{pmatrix} z - \tilde{\epsilon}_{sk} & -V_k & \Delta_{ss}^* & \Delta_{sd}^* \\ -V_k & z - \tilde{\epsilon}_{dk} & -\Delta_{sd}^* & \Delta_{dd}^* \\ \Delta_{ss}^* & -\Delta_{sd}^* & z + \tilde{\epsilon}_{sk} & V_k \\ \Delta_{sd}^* & \Delta_{dd}^* & V_k & z + \tilde{\epsilon}_{dk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ll c_{k,\sigma}; A \gg \\ \ll d_{k,\sigma}; A \gg \\ \ll c_{-k,-\sigma}^\dagger; A \gg \\ \ll d_{-k,-\sigma}^\dagger; A \gg \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \{c_{k,\sigma}; A\} \rangle \\ \langle \{d_{k,\sigma}; A\} \rangle \\ \langle \{c_{-k,-\sigma}^\dagger; A\} \rangle \\ \langle \{d_{-k,-\sigma}^\dagger; A\} \rangle \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

e consideramos por simetria de translação que

$$\begin{aligned} \langle n_{i,-\sigma}^{s,d} \rangle &= \langle n_{-\sigma}^{s,d} \rangle \\ \langle n_{-\sigma}^{s,d} \rangle &= \langle n_{\sigma}^{s,d} \rangle = \langle n^{s,d} \rangle . \end{aligned} \quad (3.18)$$

As equações acima formam um sistema fechado que permite calcular os propagadores de interesse $\ll d_{-k,-\sigma}^\dagger; d_{k,\sigma}^\dagger \gg$ e $\ll c_{-k,-\sigma}^\dagger; c_{k,\sigma}^\dagger \gg$, de modo que, considerando as relações de simetria (3.19), a função de Green que descreve os pares intrabanda é dada por

$$\ll d_{-k,-\sigma}^\dagger; d_{k,\sigma}^\dagger \gg = \left\{ \frac{\Delta_{dd}^*(z^2 - \tilde{\epsilon}_{sk}^2) + \Delta_{sd}^*(2zV_k)}{2\pi[\omega_1^2(k) - \omega_2^2(k)]} \right\} \Lambda_z(k) , \quad (3.19)$$

e a correspondente aos pares interbandas, se escreve:

$$\ll c_{-k,-\sigma}^\dagger; d_{k,\sigma}^\dagger \gg = \left\{ \frac{\Delta_{sd}^*[V_k^2 - \Delta_{sd}^{*2} + (z + \tilde{\epsilon}_{sk})(z - \tilde{\epsilon}_{dk})] + \Delta_{dd}^*[V_k(z + \tilde{\epsilon}_{sk})]}{2\pi[\omega_1^2(k) - \omega_2^2(k)]} \right\} \Lambda_z(k) , \quad (3.20)$$

com

$$\Lambda_z(k) = \left[\frac{1}{2\omega_1(k)} \left[\frac{1}{z + \omega_1(k)} - \frac{1}{z - \omega_1(k)} \right] + \frac{1}{2\omega_2(k)} \left[\frac{1}{z - \omega_2(k)} - \frac{1}{z + \omega_2(k)} \right] \right] \quad (3.21)$$

e

$$(3.a) \quad \tilde{\epsilon}_{sk} = \epsilon_{sk} + |U_{sd}| \langle n^d \rangle + |U_{dd}| \langle n^s \rangle ,$$

$$(3.b) \quad \tilde{\epsilon}_{dk} = \epsilon_{dk} + |U_{dd}| \langle n^d \rangle ,$$

$$(3.c) \quad \Delta_{dd}^* = \tilde{U}_{dd} \langle d_{k,\sigma}^\dagger d_{-k,-\sigma}^\dagger \rangle ,$$

$$(3.d) \quad \Delta_{sd}^* = \tilde{U}_{sd} \langle c_{k,\sigma}^\dagger d_{-k,-\sigma}^\dagger \rangle ,$$

$$(3.e) \quad \omega_n(k) = \left\{ \frac{1}{2} [A_k - (-1)^n F_k] \right\}^{1/2} ,$$

$$(3.f) \quad F_k = \omega_1^2(k) - \omega_2^2(k) ,$$

$$(3.g) \quad A_k = \tilde{\epsilon}_{sk}^2 + \tilde{\epsilon}_{dk}^2 + 2(V_k^2 + \Delta_{sd}^{*2}) + \Delta_{dd}^{*2} ,$$

$$(3.h) \quad F_k = \left\{ [\tilde{\epsilon}_{dk}^2 - \tilde{\epsilon}_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2}]^2 + 4V_k^2 [(\tilde{\epsilon}_{sk} + \tilde{\epsilon}_{dk})^2 + \Delta_{dd}^{*2}] + 4\Delta_{sd}^{*2} [(\tilde{\epsilon}_{sk} - \tilde{\epsilon}_{dk})^2 + \Delta_{dd}^{*2}] \right\}^{1/2} ,$$

onde ω_n (com $n = 1$ ou 2) representa uma das duas energias das quasipartículas do sistema e $\tilde{U}_r = |U_r|/N$, a interação atrativa renormalizada pelo número de sítios N .

3.5 Espectro de energia das quasipartículas

Os polos das funções de Green (3.19) e (3.20) descrevem as energias de excitação do sistema e correspondem às raízes da equação

$$\Lambda_z(k) = \left[\frac{1}{2\omega_1(k)} \left[\frac{1}{z + \omega_1(k)} - \frac{1}{z - \omega_1(k)} \right] + \frac{1}{2\omega_2(k)} \left[\frac{1}{z - \omega_2(k)} - \frac{1}{z + \omega_2(k)} \right] \right] . \quad (3.22)$$

Para cada valor de k obtém-se as soluções correspondentes aos ramos das bandas híbridas. Na realidade existem quatro ramos, que são iguais dois a dois e dados pelas eq.(3.e-h) que rescrevemos como

$$\omega_n(k) = \left\{ \frac{1}{2} [A_k - (-1)^n F_k] \right\}^{1/2} , \quad (3.23)$$

$$A_k = \tilde{\epsilon}_{sk}^2 + \tilde{\epsilon}_{dk}^2 + 2(V_k^2 + \Delta_{sd}^{*2}) + \Delta_{dd}^{*2} \quad (3.24)$$

e

$$F_k = \left\{ [\tilde{\epsilon}_{dk}^2 - \tilde{\epsilon}_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2}]^2 + 4V_k^2 [(\tilde{\epsilon}_{sk} + \tilde{\epsilon}_{dk})^2 + \Delta_{dd}^{*2}] \right. \\ \left. + 4\Delta_{sd}^{*2} [(\tilde{\epsilon}_{sk} - \tilde{\epsilon}_{dk})^2 + \Delta_{dd}^{*2}] \right\}^{1/2}, \quad (3.25)$$

onde $\omega_{1,2}(k)$ são dadas por F_k e a relação:

$$F_k = \omega_1^2(k) - \omega_2^2(k). \quad (3.26)$$

3.6 Solução auto-consistente para o problema sob efeito de hibridização

3.6.1 Determinação do parâmetro de ordem $\Delta_r^*(T)$

O sistema de equações acopladas para o parâmetro de ordem supercondutora é calculado aplicando-se o teorema do salto às funções de Green (3.27) e (3.28). Deste modo, para o par intrabanda obtemos

$$\langle d_{k\sigma}^\dagger d_{-k-\sigma}^\dagger \rangle = F_z \left\{ \ll d_{-k-\sigma}^\dagger; d_{k\sigma}^\dagger \gg_z \right\} \quad (3.27)$$

e para o interbanda:

$$\langle c_{k\sigma}^\dagger d_{-k-\sigma}^\dagger \rangle = F_z \left\{ \ll c_{-k-\sigma}^\dagger; d_{k\sigma}^\dagger \gg_z \right\}, \quad (3.28)$$

onde F_z é definida por

$$F_z^{dd} = \lim_{\eta \rightarrow 0} 2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z) \left[\ll d_{-k-\sigma}^\dagger; d_{k\sigma}^\dagger \gg_{z+i\eta} - \ll d_{-k-\sigma}^\dagger; d_{k\sigma}^\dagger \gg_{z-i\eta} \right] \quad (3.29)$$

e

$$F_z^{sd} = \lim_{\eta \rightarrow 0} 2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z) \left[\ll c_{-k-\sigma}^\dagger; d_{k\sigma}^\dagger \gg_{z+i\eta} - \ll c_{-k-\sigma}^\dagger; d_{k\sigma}^\dagger \gg_{z-i\eta} \right] \quad (3.30)$$

para pares intra e interbandas, respectivamente. Dessa maneira, usando as equações (3.27 – 3.30), como também a propriedade da função δ :

$$\sum_k \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x')}{x - x' + i\eta} dx' = P \int_{-\infty}^{\infty} f(x') dx' \mp i\pi \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \delta(x - x') dx' \quad (3.31)$$

escrevemos

$$\Delta_r^* = \frac{\tilde{U}_r}{2\pi [\omega_1^2(k) - \omega_2^2(k)]} \left\{ \frac{\omega_1^2(k) - \tilde{\epsilon}_r}{2\omega_1(k)} \tanh \frac{\beta\omega_1(k)}{2} - \frac{\omega_2^2(k) - \tilde{\epsilon}_r}{2\omega_2(k)} \tanh \frac{\beta\omega_2(k)}{2} \right\}, \quad (3.32)$$

onde

$$\tilde{\epsilon}_r = \begin{cases} \Delta_{dd}^*(z^2 - \tilde{\epsilon}_{sk}^2) + \Delta_{sd}^*(2zV_k) & r = dd \\ \Delta_{sd}^*[V_k^2 - \Delta_{sd}^{*2} + (z + \tilde{\epsilon}_{sk})(z - \tilde{\epsilon}_{dk})] + \Delta_{dd}^*[V_k(z + \tilde{\epsilon}_{sk})] & r = sd \end{cases} \quad (3.33)$$

Introduzimos agora a hipótese de bandas homotéticas ⁸ referente à relação de dispersão para os elétrons s (ou p) e d [21]:

$$\tilde{\epsilon}_{dk} = \alpha\tilde{\epsilon}_{sk}, \quad \rho_s(z) = \alpha\rho_d(\alpha z), \quad (3.34)$$

em que $\alpha < 1$ é um parâmetro fenomenológico que representa a razão entre as massas efetivas dos elétrons s (ou p) e d .

Para uma densidade de estados arbitrária, efetuamos a soma em k na equação (3.32) e obtemos para o parâmetro de ordem a seguinte equação de auto-consistência, que escrevemos de forma simplificada como

$$\Delta_r^* = \frac{|U_r|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \frac{L_{nr}(z)}{\omega_n(z)} \tanh \frac{\beta}{2} \omega_n(z), \quad r = dd \text{ ou } r = sd, \quad (3.35)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ define a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzman e

$$L_{nr}(z) = \left\{ \left[1 - (-1)^n \frac{m_r(z)}{F(z)} \right] \Delta_r^* - (-1)^n C_r V \omega_n(z) \Delta_{r'}^* \right\}, \quad (3.36)$$

sendo que para $r = dd$ devemos considerar $r' = sd$ e vice-versa,

$$\omega_n(z) = \left\{ \frac{1}{2} [A(z) - (-1)^n F(z)] \right\}^{1/2}, \quad (3.37)$$

$$A(z) = (\alpha^2 + 1)z^2 + 2(V^2 + \Delta_{sd}^{*2}) + \Delta_{dd}^{*2}, \quad (3.38)$$

$$F(z) = \left\{ [(\alpha^2 - 1)z^2 + \Delta_{dd}^{*2}]^2 + 4V^2 [(\alpha + 1)^2 z^2 + \Delta_{dd}^{*2}] + 4\Delta_{sd}^{*2} [(\alpha - 1)^2 z^2 + \Delta_{dd}^{*2}] \right\}^{1/2}. \quad (3.39)$$

⁸É importante aqui destacar que, quando as aproximações de campo médio são feitas diretamente no Hamiltoniano inicial ao estilo de Matlak[56], as relações de dispersão entre as bandas s e d são as mesmas que as de Kishore e Joshi[15], $\epsilon_{dk} = \alpha\epsilon_{sk}$, não sendo necessário fazer a aproximação de que $\tilde{\epsilon}_{\lambda k} \sim \epsilon_{\lambda k}$ (com $\lambda = s, d$).

Definimos $\Delta^{*2} = 2\Delta_{sd}^{*2} + \Delta_{dd}^{*2}$ e finalmente

$$m_r(z) = \begin{cases} r=sd, & r' = dd, & m_{sd} = (\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2 + \Delta_{dd}^{*2}, & C_{sd} = 2. \\ r=dd, & r' = sd, & m_{dd} = (\alpha^2 - 1)z^2 + 2V^2 + \Delta^{*2}, & C_{dd} = 4. \end{cases} \quad (3.40)$$

Assumimos também que as somas se estendem somente para valores de \mathbf{k} correspondentes às energias de corte dentro de uma distância $\pm \hbar\omega_D$ da superfície de Fermi, em que ω_D representa a energia característica de ordem da temperatura de Debye Θ_D para "fônons", mediando o emparelhamento, e $\beta = 1/k_B T$. Além disso, consideramos V e Δ_r^* como os valores médios do elemento da matriz de hibridização e do parâmetro de ordem na região de superposição das bandas s (ou p) e d e que o nível de Fermi está posicionado em $z = 0$.

Na equação (3.35), quando $|U_{sd}| = 0$ recuperamos os resultados da Ref.[44].

Na ausência de hibridização e, para $\alpha = 1$, obtemos o resultado BCS

$$1 = \frac{|U_r|}{4\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) \frac{dz}{\sqrt{z^2 + \Delta_r^{*2}}} \tanh \left[\frac{\beta}{2} \sqrt{z^2 + \Delta_r^{*2}} \right]. \quad (3.41)$$

O nosso interesse é observar se existem desvios do valor típico, $\epsilon_{BCS} = 2\Delta(0)/k_B T_c$, e é com esse propósito que calculamos o parâmetro de ordem a $T = 0K$, a partir da eq.(3.35). Para $T \rightarrow 0K$, a tangente hiperbólica toma o valor limite:

$$\tanh \frac{\beta}{2} \omega_n(z) \rightarrow 1. \quad (3.42)$$

Quando consideramos o sistema desacoplado, as equações de auto-consistência dos parâmetros de ordem $\Delta_{dd}^*(0)$ e $\Delta_{sd}^*(0)$, para densidade de estados arbitrária, se escrevem:

$$1 = \frac{|U_r|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{1}{\omega_{n,r}(z,p)} \left[1 - (-1)^n \frac{m'_r(z,p)}{F'_r(z,p)} \right] \right\}, \quad (3.43)$$

onde as raízes $\omega_{n,r}$ ⁹ tomam a seguinte forma:

$$\omega_{n,r}(z, p) = \sqrt{\frac{1}{2} [A_r(z, p) - (-1)^n F_r(z, p)]}, \quad (3.44)$$

com

$$A_r(z, p) = \begin{cases} A_{sd}(z, p) &= (\alpha^2 + 1)z^2 + 2(V^2 + \Delta_{sd}^{*2}) \\ A_{dd}(z, p) &= (\alpha^2 + 1)z^2 + 2V^2 + \Delta_{dd}^{*2} \end{cases}. \quad (3.45)$$

Da eq.(3.40) definimos

$$m'_r(z, p) = \begin{cases} m_{sd}(z, p) &= (\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2 \\ m_{dd}(z, p) &= (\alpha^2 - 1)z^2 + 2V^2 + \Delta_{dd}^{*2} \end{cases} \quad (3.46)$$

e a partir da eq.(3.39), para cada par, definimos:

$$F_r(z, p) = \begin{cases} F_{sd} &= |z| \sqrt{(\alpha + 1)^2 [(\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2] + 4\Delta_{sd}^{*2} (\alpha - 1)^2} \\ F_{dd} &= \sqrt{[(\alpha^2 - 1)z^2 + \Delta_{dd}^{*2}]^2 + 4V^2 [(\alpha + 1)^2 z^2 + \Delta_{dd}^{*2}]} \end{cases}, \quad (3.47)$$

sendo que em (z, p) , p denota a dependência com os parâmetros (α, V^2) .

Calculamos o parâmetro de ordem para o sistema acoplado¹⁰ a temperatura finita, como função da hibridização, resolvendo a equação de auto-consistência:

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}_r^* &= \frac{|U_r|}{4\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_n(z')} \tanh \frac{\beta}{2} \omega_n(z') \\ &\times \left\{ \left[1 - (-1)^n \frac{m_r(z')}{F(z')} \right] \bar{\Delta}_r^* - (-1)^n C_r V \omega_n(z') \bar{\Delta}_{r'}^* \right\}, \end{aligned} \quad (3.48)$$

com as funções ω_n , $m_r(z')$ e $F(z')$ definidas nas equações gerais (3.37), (3.39) e (3.40).

Por simplicidade, empregamos a notação $(z') = (z, p)$.

⁹No que se segue, quando tratamos o sistema desacoplado, empregamos o subíndice r nas definições para A , F , m e ω_n para diferenciar a equações correspondentes a cada par ($r = dd$ ou $r = sd$).

¹⁰Empregamos a notação $\bar{\Delta}_r^*$ para o parâmetro de ordem supercondutora do sistema acoplado.

Quando estudamos o problema de hibridização local, as equações acopladas têm a seguinte forma funcional:

$$\overline{\Delta}_r^* = f_r(\tilde{p})\overline{\Delta}_r^* + g_r'(\tilde{p})\overline{\Delta}_{r'}, \quad (3.49)$$

quando $r = dd$, $r' = sd$ e vice-versa.

Se a hibridização é considerada dependente do vetor de onda k , as expressões se simplificam, como também o cálculo numérico. A forma funcional é a mesma que a do caso desacoplado, com a dependência de ambos os parâmetros escrita implicitamente sob a forma:

$$1 = \mathcal{F}_r(\tilde{p}) \quad ; \quad r = dd \text{ or } sd, \quad (3.50)$$

onde \tilde{p} indica a dependência das funções f, g e \mathcal{F} com os parâmetros α e V_0 .

3.6.2 Determinação da temperatura crítica $T_{c,r}$

A temperatura crítica supercondutora é a temperatura abaixo da qual a resistividade elétrica de um metal é nula. A baixas temperaturas, a supercondutividade é bem explicada pela teoria BCS e a interação convencional mediada por *fônons* é a responsável por este fenômeno.

Dentro do formalismo BCS e para densidades de estados arbitrárias, derivamos expressões exatas para a temperatura crítica na ausência de repulsão Coulombiana ($U_{C,r} = 0$) diretamente das equações do sistema desacoplado (3.43).

Na temperatura crítica $\Delta_r^*(T = T_{c,r}) = 0$. Assim, as equações de auto-consistência que determinam $T_{c,r}$ são dadas por

$$1 - \frac{|U_r|}{8\pi} \Gamma_r = 0 \quad , \quad r = dd \text{ ou } r = sd, \quad (3.51)$$

com

$$\Gamma_r = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{1}{\omega_{0n}(z, p)} \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(z, p)}{F_0(z, p)} \right] \tanh \left(\frac{\beta^c}{2} \omega_{0n}(z, p) \right) \right\}. \quad (3.52)$$

em que

$$m_{0r}(z, p) = \begin{cases} (\alpha^2 - 1)z^2 + 2V^2 & , \quad r = dd \\ (\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2 & , \quad r = sd \end{cases}. \quad (3.53)$$

As energias das quasipartículas $\omega_n(z)$ na temperatura crítica são dadas por

$$\omega_{0n}(z, p) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha^2 + 1)z^2 + 2V^2 - (-1)^n (\alpha + 1) \sqrt{(\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (3.54)$$

Para ambos os acoplamentos ($r = dd$ e $r = sd$), temos que:

$$F_0(z, p) = (\alpha + 1) \sqrt{(\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2}. \quad (3.55)$$

No caso da hibridização ser dependente do vetor de onda \mathbf{k} , substituímos V por V_k (3.51-3.55) e as equações de auto-consistência para $T_{c,r}$ tomam a forma:

$$1 = \frac{1}{8\pi} \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(p)} \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(p)}{F_0(p)} \right] \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \frac{1}{z} \tanh \left(\frac{\beta_n^c(p)}{2} z \right), \quad (3.56)$$

sendo que, neste caso, $p = (\alpha, V_0, \Delta_r^*(0) = 0)$,

$$m_{0r}(p) = \begin{cases} \alpha^2 - 1 + 2V_0^2 & , \quad r = dd \\ (\alpha - 1)^2 + 4V_0^2 & , \quad r = sd \end{cases}, \quad (3.57)$$

$$F_0(p) = (\alpha + 1) \sqrt{(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2}, \quad (3.58)$$

$$\beta_n^c = \beta^c \omega_{0n}(\alpha, V_0) \quad (3.59)$$

e

$$\omega_{0n}(p) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha^2 + 1 + 2V_0^2) - (-1)^n (\alpha + 1) \sqrt{(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (3.60)$$

Na ausência de hibridização, recuperamos a expressão integral BCS, quando $\alpha = 1$,

$$1 = \frac{1}{8\pi\alpha} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \frac{1}{z} \tanh \left(\alpha \frac{\beta^c}{2} z \right). \quad (3.61)$$

Na expressão acima a presença de α indica que a raiz $\omega_{n=2}$ sobrevive mesmo quando $V = 0$. Na eq.(3.56) observamos claramente a extensão da teoria BCS para o sistema de duas bandas hibridizadas. O argumento da integral, o fator β^c que define a temperatura absoluta, é modificado e dado por $\beta_n^c(p) = \beta^c \omega_n(\alpha, V_0^2)$.

1.i) Expressões analíticas para $T_{c,r}$

Quando a hibridização é dependente de k , podemos obter expressões analíticas para $T_{c,r}$ fazendo as seguintes aproximações nas eqs.(3.56):

i) Densidade de estados constante , i.e.,

$$\rho_s(z) = \rho_s(0) \Leftrightarrow z \in [\hbar\omega_D, -\hbar\omega_D] \quad (3.62)$$

ii) Regime de acoplamento fraco

$$\hbar\omega_D \omega_{0n} \gg k_B T_c. \quad (3.63)$$

Deste modo, a integral em (3.56) tem a seguinte solução analítica aproximada tipo-BCS para $T_{c,r}$:

$$k_B T_{c,r}(p) = 1, 14 \hbar\omega_D L(p) \exp \{-2\pi/|U_r|\rho_s(0)N(p)\} \quad (3.64)$$

com

$$L(p) = [\omega_{01}(p)]^{f_r(p)/N(p)} [\omega_{02}(p)]^{g_r(p)/N(p)}, \quad (3.65)$$

$$N(p) = f_r(p) + g_r(p), \quad (3.66)$$

$$f_r(p) = \frac{1}{\omega_{01}(p)} \left(1 + \frac{m_{0r}(p)}{F_0(p)} \right), \quad (3.67)$$

$$g_r(p) = \frac{1}{\omega_{02}(p)} \left(1 - \frac{m_{0r}(p)}{F_0(p)} \right), \quad (3.68)$$

onde as expressões para $m_{0r}(p)$, $\omega_{0n}(p)$ e $F_0(p)$ são definidas nas equações (3.57), (3.60) e (3.58), respectivamente. Na ausência de hibridização, obtemos das equações

acima os resultados convencionais da teoria BCS quando $\alpha = 1$,

$$k_B T_{c,dd} = 1,14 \hbar \omega_D \alpha \exp \{ -2\pi \alpha / |U_{dd}| \rho_s(0) \}, \quad (3.69)$$

$$k_B T_{c,sd} = 1,14 \hbar \omega_D \sqrt{\alpha} \exp \{ -2\pi(\alpha + 1) / |U_{sd}| \rho_s(0) \}. \quad (3.70)$$

É importante ressaltar que a aproximação realizada para obter as expressões analíticas tipo-BCS para $T_{c,r}$ (3.64),

$$\hbar \omega_D \omega_{0n} \gg k_B T_c \Rightarrow \tanh \left(\frac{\beta_2^c(p)}{2} z \right) = \tanh \left(\frac{\beta^c \omega_{02}(p)}{2} z \right) \rightarrow 1. \quad (3.71)$$

é válida sempre que

$$V_0 \neq \sqrt{\alpha} \pm \delta; \quad \delta \rightarrow 0, \quad (3.72)$$

porque nas vizinhanças de $\sqrt{\alpha}$ a função

$$\frac{1}{\omega_{02}} \tanh \left(\frac{\beta_c z}{2} \omega_{02} \right) \Big|_{V_0 = \sqrt{\alpha}} \rightarrow \frac{\beta_c z}{2}, \quad (3.73)$$

dado que $\omega_{02}(V_0 = \sqrt{\alpha}) = 0$ e $\tanh \left(\frac{\beta_2^c(p)}{2} z \right) = 0$. Assim, as expressões analíticas não têm validade nesse intervalo de V_0 , de modo que $V_0 = \sqrt{\alpha}$ representa uma singularidade do sistema.

No caso da hibridização independente de \mathbf{k} , se observa das equações (3.51) que não é possível obter expressões analíticas para $T_{c,r}$ e neste caso deve ser calculada de forma auto-consistente.

A temperatura crítica para o sistema acoplado: \bar{T}_c

Derivamos expressões exatas para a temperatura crítica do sistema acoplado, \bar{T}_c , dentro do formalismo BCS e para densidades de estados arbitrárias, diretamente do sistema de equações acopladas (3.35)

$$\bar{\Delta}_{dd}^* = f_{dd}(\bar{p}) \bar{\Delta}_{dd}^* + g_{sd}(\bar{p}) \bar{\Delta}_{sd}^*, \quad (3.74)$$

$$\bar{\Delta}_{sd}^* = f_{sd}(\bar{p}) \bar{\Delta}_{sd}^* + g_{dd}(\bar{p}) \bar{\Delta}_{dd}^*, \quad (3.75)$$

com $\bar{p} = (\alpha, V_0^2, \theta_D, \bar{\beta}, \bar{\Delta}_{dd}, \bar{\Delta}_{sd})$.

Da eq.(3.74), obtemos $\bar{\Delta}_{dd}^*$ como

$$\bar{\Delta}_{dd}^* = \frac{g_{sd}(\bar{p})}{1 - f_{dd}(\bar{p})} \bar{\Delta}_{sd}^* \quad (3.76)$$

de modo que, substituindo-se a eq.(3.76) na eq.(3.75), resulta para $\bar{\Delta}_{sd}^*$ a seguinte equação:

$$\bar{\Delta}_{sd}^* [1 - f_{dd}(\bar{p})] [1 - f_{sd}(\bar{p})] = g_{dd}(\bar{p}) g_{sd}(\bar{p}) \bar{\Delta}_{sd}^* \quad (3.77)$$

Assim, obtemos a equação de auto-consistência para \bar{T}_c

$$1 - \bar{\Gamma} = 0, \quad (3.78)$$

com $\bar{\Gamma}$ definida por:

$$\bar{\Gamma} = f_{dd}(\bar{p}) + f_{sd}(\bar{p}) - f_{dd}(\bar{p}) f_{sd}(\bar{p}) + g_{dd}(\bar{p}) g_{sd}(\bar{p}), \quad (3.79)$$

onde as funções f_r e g_r , para $r = dd$ ou $r = sd$, são dadas por

$$\begin{aligned} f_r(\bar{p}) &= \frac{|U_r|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(z, p)} \tanh \frac{\bar{\beta}^c}{2} \omega_{0n}(z, p) \left\{ 1 - \frac{m_{0r}(z, p)}{F_0(z, p)} \right\}, \\ g_r(\bar{p}) &= -\frac{|U_r|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 (-1)^n C_r V \tanh \frac{\bar{\beta}^c}{2} \omega_{0n}(z, p). \end{aligned} \quad (3.80)$$

com $\bar{\beta}^c = 1/K_B \bar{T}_c$ definindo a temperatura absoluta do sistema acoplado, \bar{T}_c , e a constante C_r definida, segundo o tipo de acoplamento, como:

$$c_r = \begin{cases} 2 & \text{se } r = dd \\ 4 & \text{se } r = sd \end{cases} \quad (3.81)$$

Na temperatura crítica $\bar{\Delta}_r^*(T = T_{c,r}) = 0$. Assim, $\bar{p} = (\alpha, V_0^2, \theta_D, \bar{\beta})$ e $m_{0r}(z, p)$, $F_0(z, p)$ e $\omega_{0n}(z, p)$ (com $p = (\alpha, V_0^2)$) são definidas pelas equações (3.53), (3.54) e (3.55), respectivamente.

No que se segue, escrevemos as expressões para $\bar{\Gamma}$, que determinam \bar{T}_c para o sistema acoplado, segundo o tipo de hibridização. Desta maneira, pretendemos obter a equação de auto-consistência que determina a temperatura crítica no caso da hibridização ser independente de k , $V = V_0$, e no caso em que $V = V_k$, dependente do vetor de onda k .

Quando consideramos a hibridização V_k , encontramos que os termos em $\bar{\Gamma} \equiv \bar{\Gamma}_k$, da eq.(3.79), se escrevem

$$g_{sd}(\bar{p})g_{dd}(\bar{p}) = \frac{|U_{sd}|V_0^2|U_{dd}|}{8\pi^2} \left\{ \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} z\rho_s(z)dz \sum_{n=1}^2 \tanh\left(z\frac{\bar{\beta}_n^c(p)}{2}\right) \right\}^2, \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} f_{dd}(\bar{p}) + f_{sd}(\bar{p}) &= \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(p)} \left\{ |U_{dd}| \left(1 - (-1)^n \frac{m_{0,dd}(p)}{F_0(p)} \right) \right. \\ &\quad \left. + |U_{sd}| \left(1 - (-1)^n \frac{m_{0,sd}(p)}{F_0(p)} \right) \right\} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) \frac{dz}{z} \tanh\left(z\frac{\bar{\beta}_n^c(p)}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.83)$$

e

$$\begin{aligned} f_{dd}(\bar{p})f_{sd}(\bar{p}) &= \frac{|U_{dd}||U_{sd}|}{(8\pi)^2} \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(p)} \left(1 - (-1)^n \frac{m_{0,dd}(p)}{F_0(p)} \right) \\ &\quad \times \left(1 - (-1)^n \frac{m_{0,sd}(p)}{F_0(p)} \right) \left\{ \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) \frac{dz}{z} \tanh\left(z\frac{\bar{\beta}_n^c(p)}{2}\right) \right\}^2, \end{aligned} \quad (3.84)$$

onde as expressões, independentes de z , para $m_{0r}(p)$, $F_0(p)$ e $\omega_{0n}(p)$ são definidas no cálculo de $T_{c,r}$ para o sistema desacoplado, quando consideramos $V = V_k$, pelas eqs.(3.57), (3.58) e (3.60), respectivamente. Escrevemos $\bar{\beta}_n^c(p)$ como:

$$\bar{\beta}_n^c(p) = \bar{\beta}^c \omega_{0n}(p). \quad (3.85)$$

Desta maneira, fazendo as substituições das expressões acima na equação para $\bar{\Gamma}_k$, obtemos a equação de auto-consistência que determina \bar{T}_c para V_k , i.e.,

$$1 - |\bar{U}|\bar{\Gamma}_k = 0, \quad (3.86)$$

onde $|\bar{U}|$ tem características de ambas as atrações $|U_{dd}|$ e $|U_{sd}|$. Quando consideramos $|U_{dd}| = |U_{sd}|/2$, $|\bar{U}| \equiv |U_{dd}|$.

Neste caso, como na situação desacoplada, também é possível obter uma expressão analítica para \bar{T}_c do tipo:

$$A(\alpha, V_0^2)\bar{T}_c^2 + B(\alpha, V_0^2)\bar{T}_c + C(\alpha, V_0^2) = 0 \quad (3.87)$$

e, portanto,

$$\bar{T}_c = \frac{-B(\alpha, V_0^2) \pm \sqrt{B^2(\alpha, V_0^2) - 4A(\alpha, V_0^2)C(\alpha, V_0^2)}}{2A(\alpha, V_0^2)}. \quad (3.88)$$

Quando consideramos a hibridização independente de k , $V = V_0$, as expressões contidas em $\bar{\Gamma} \equiv \bar{\Gamma}_0$ se escrevem

$$g_{sd}(p)g_{dd} = \frac{|U_{sd}|V_0^2|U_{dd}|}{8\pi^2} \left\{ \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z)dz \sum_{n=1}^2 \tanh\left(\frac{\bar{\beta}}{2}\omega_{0n}(z, p)\right) \right\}^2, \quad (3.89)$$

$$\begin{aligned} f_{dd}(\bar{p}) + f_{sd}(\bar{p}) &= \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z)dz \sum_{n=1}^2 \left\{ |U_{dd}| \left(1 - (-1)^n \frac{m_{0,dd}(z, p)}{F_0(z, p)} \right) \right. \\ &\quad \left. + |U_{sd}| \left(1 - (-1)^n \frac{m_{0,sd}(z, p)}{F_0(z, p)} \right) \right\} \frac{1}{\omega_{0n}(z, p)} \tanh\left(\frac{\bar{\beta}^c}{2}\omega_{0n}(z, p)\right) \end{aligned} \quad (3.90)$$

e

$$\begin{aligned} f_{dd}(\bar{p})f_{sd}(\bar{p}) &= \frac{|U_{dd}|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \sum_{n=1}^2 \left\{ 1 - (-1)^n \frac{m_{0,dd}(z, p)}{F_0(z, p)} \right\} \frac{\rho_s(z)dz}{\omega_{0n}(z, p)} \tanh\left(\frac{\bar{\beta}^c}{2}\omega_{0n}(z, p)\right) \\ &\quad \times \frac{|U_{sd}|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \sum_{n=1}^2 \left\{ 1 - (-1)^n \frac{m_{0,sd}(z, p)}{F_0(z, p)} \right\} \frac{\rho_s(z)dz}{\omega_{0n}(z, p)} \tanh\left(\frac{\bar{\beta}^c}{2}\omega_{0n}(z, p)\right), \end{aligned} \quad (3.91)$$

agora dependentes de z , de modo que $m_{0r}(z, p)$, $F_0(z, p)$ e $\omega_{0n}(z, p)$ são definidas no cálculo de $T_{c,r}$ para o sistema desacoplado, quando consideramos $V = V_0$, pelas eqs.(3.53), (3.54) e (3.55), respectivamente.

Assim, como no caso V_k , fazendo as substituições das expressões acima na equação para $\bar{\Gamma}_0$, obtemos a equação de auto-consistência que determina \bar{T}_c para V_0 , i.e.,

$$1 - |\bar{U}|\bar{\Gamma}_0 = 0, \quad (3.92)$$

onde novamente $|\bar{U}|$ tem características de ambas as atrações $|U_{dd}|$ e $|U_{sd}|$. Aqui também consideramos $|U_{dd}| = |U_{dd}|/2$ e $|\bar{U}| \equiv |U_{dd}|$.

Neste caso, não é possível obter expressões analíticas para \bar{T}_c , e portanto \bar{T}_c deve ser calculada auto-consistentemente.

Na ausência de hibridização $V = 0$ e, para $\alpha = 1$, das expressões acima para \bar{T}_c , recuperamos o resultado BCS.

3.6.3 O "gap" de energias das quasipartículas $\Delta_{qp,r}^\pm$

Antes de calcular numericamente a integral na equação (3.35), precisamos distinguir o parâmetro de ordem Δ_r^* dos "gaps" das relações de dispersão ou das quasipartículas $\Delta_{r,qp}^\pm$. $\Delta_{r,qp}^\pm$ são as energias dos dois ramos das quasipartículas que são calculadas a partir das eqs.(3.e-f) para $k = 0$. Dependendo do sistema, estas energias são dadas por:

i) Sistema desacoplado:

No caso de hibridização dependente de k , $V_k = V_0 \epsilon_{sk}$, obtemos para os diferentes acoplamentos, as seguintes expressões:

$$\Delta_{qp}^\pm|_{r=dd} = \omega_{1,2}(k=0) \Rightarrow \Delta_{qp}^+ = \Delta_{dd}^*, \Delta_{qp}^- = 0, \quad (3.93)$$

$$\Delta_{qp}^\pm|_{r=sd} = \omega_{1,2}(k=0) \Rightarrow \Delta_{qp}^+ = \Delta_{sd}^* = \Delta_{qp}^-, \quad (3.94)$$

sendo que para $T \geq T_{c,r}$

$$\Delta_{qp}^{\pm}|_{r=dd} = 0 = \Delta_{qp}^{\pm}|_{r=sd}. \quad (3.95)$$

A relação de dispersão para cada par $\omega(k)$ é calculada das eqs.(3.e-f), de modo que para o acoplamento $d - d$:

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \{(\alpha^2 + 1 + 2V_0^2)\epsilon_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2} \\ &\pm \sqrt{[(\alpha^2 - 1)\epsilon_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2}]^2 + 4V_0^2\epsilon_{sk}^2[(\alpha + 1)^2\epsilon_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2}]} \}^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.96)$$

e para o $s - d$

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \{(\alpha^2 + 1 + 2V_0^2)\epsilon_{sk}^2 + 2\Delta_{sd}^{*2} \\ &\pm |\epsilon_{sk}^2| \sqrt{(\alpha + 1)^2\epsilon_{sk}^2[(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2] + 4\Delta_{sd}^{*2}(\alpha + 1)^2} \}^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.97)$$

No caso de uma hibridização independente de k ($V = V_0$), temos

$$\Delta_{qp}^{\pm}|_{r=dd} = \omega_{1,2}(k=0) \Rightarrow \Delta_{qp}^{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[2V_0^2 + \Delta_{dd}^{*2} \pm \sqrt{\Delta_{dd}^{*2}(\Delta_{dd}^{*2} + 4V_0^2)} \right]} \quad (3.98)$$

$$\Delta_{qp}^{\pm}|_{r=sd} = \omega_{1,2}(k=0) \Rightarrow \Delta_{qp}^+ = \Delta_{qp}^- = \sqrt{V_0^2 + \Delta_{sd}^{*2}}, \quad (3.99)$$

sendo que para $T \geq T_{c,r}$:

$$\Delta_{qp}^{\pm}|_{r=dd} = V_0 = \Delta_{qp}^{\pm}|_{r=sd}, \quad (3.100)$$

que corresponde ao "gap" de energia eletrônica para o caso de hibridização pura do sistema $s - d$.

Quando $V_0 = 0$, os resultados de $\Delta_{qp}^{\pm}|_r$ para V_0 e para V_k são equivalentes. As relações de dispersão das quasipartículas como função de k são, para o acoplamento $d - d$:

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \{(\alpha^2 + 1)\epsilon_{sk}^2 + 2V_0^2 + \Delta_{dd}^{*2} \\ &\pm \sqrt{[(\alpha^2 - 1)\epsilon_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2}]^2 + 4V_0^2[(\alpha + 1)^2\epsilon_{sk}^2 + \Delta_{dd}^{*2}]} \}^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.101)$$

e, para o $s - d$:

$$\begin{aligned} \omega(k) = & \{(\alpha^2 + 1)\epsilon_{sk}^2 + 2(V_0^2 + \Delta_{sd}^{*2}) \\ & \pm |\epsilon_{sk}| \sqrt{(\alpha + 1)^2 [(\alpha - 1)^2 \epsilon_{sk}^2 + 4V_0^2] + 4\Delta_{sd}^{*2}(\alpha + 1)^2}\}^{1/2} \end{aligned} \quad (3.102)$$

ii) Sistema acoplado:

Neste caso temos a expressão analítica geral para V_k :

$$\omega_n(k = 0) = \left\{ \frac{1}{2} \left[\Delta_{dd}^{*2} + 2\Delta_{sd}^{*2} - (-1)^n \sqrt{\Delta_{dd}^{*2} (\Delta_{dd}^{*2} + 4\Delta_{sd}^{*2})} \right] \right\}^{1/2}, \quad (3.103)$$

sendo que para $T \geq T_{c,r}$:

$$\Delta_{qp}^{\pm} = 0. \quad (3.104)$$

Finalmente, para o caso de hibridização independente de k

$$\omega_n(k = 0) = \left\{ \frac{1}{2} \left[2V_0^2 + \Delta_{dd}^{*2} + 2\Delta_{sd}^{*2} - (-1)^n \sqrt{\Delta_{dd}^{*2} (\Delta_{dd}^{*2} + 4[\Delta_{sd}^{*2} + V_0^2])} \right] \right\}^{1/2}, \quad (3.105)$$

sendo que para $T \geq T_{c,r}$:

$$\Delta_{qp}^{\pm} = V_0, \quad (3.106)$$

que corresponde ao "gap" de energia eletrônica para o caso de hibridização pura $s - d$. A relação de dispersão do sistema acoplado, no caso da hibridização constante, é dada pela equação (3.e-f), substituindo-se o parâmetro V por V_0 e no caso de hibridização dependente do vetor de onda \mathbf{k} , V é substituído por V_k .

3.7 Propriedades termodinâmicas do sistema a duas bandas

Nesta seção estudamos algumas propriedades termodinâmicas, o efeito isotópico e o salto do calor específico do sistema supercondutor dentro do modelo a duas bandas. Faremos uma breve descrição dessas propriedades e da sua importância na supercondutividade. A seguir, apresentamos as técnicas de cálculo de cada uma

delas e, finalmente, apresentamos os resultados numéricos que comparamos com os resultados obtidos pela teoria BCS usual. Calculamos o coeficiente isotópico e o salto do calor específico, estendendo respectivamente os trabalhos[15] e [16]. A razão $\epsilon_r = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_c$ também é calculada com o propósito de verificar desvios do resultado BCS ($\epsilon_{BCS} = 3, 5$) para diferentes valores dos parâmetros.

3.7.1 Introdução

O efeito isotópico tem um papel fundamental no desenvolvimento do mecanismo mediado por fônons na supercondutividade. A primeira evidência experimental que favorece esse tipo de mecanismo tem suas origens no descobrimento de Maxwell[57] e Reynolds[58] do efeito isotópico. Eles mostraram que para o mercúrio (*Hg*), a temperatura crítica ($T_c(Hg)$) depende da massa isotópica M através da relação $T_c \sim M$ e para o coeficiente isotópico $\gamma = -d \ln T_c / d \ln M = 1/2$. O papel dos fônons foi predito por Bardeen, Cooper e Schrieffer[9], que obtiveram para uma densidade de estados constante o valor $\gamma = 1/2$. Para metais supercondutores simples tipo *Hg*, *Zn*, *Sn*, etc...o valor de γ é próximo do valor BCS, com desvios encontrados em alguns metais de transição e seus compostos. Este fato foi razoavelmente explicado considerando interações Coulombianas nesse tipo de amostras[59], realizando tratamentos mais realísticos baseados nas equações de Eliashberg[60].

Desde a sua descoberta, os supercondutores de altas temperaturas (HTSC) indicam a possibilidade de outros mecanismos de "pairing" serem responsáveis pela supercondutividade deste tipo de materiais, diferentes da interação convencional mediada por fônons. Empiricamente, γ é muito menor do que o valor 1/2, na maioria dos casos. Não obstante, surgem alguns resultados anômalos[61], onde valores de γ são consideravelmente maiores dos que os resultados BCS, observando que γ também pode variar com o dopante e T_c . Com o propósito de explicar estes fatos, que podem conduzir ao desenvolvimento de uma teoria microscópica, vários experimentos foram

realizados e as principais propriedades destes materiais foram reveladas. Enquanto alguns experimentos dão suporte a mecanismos não convencionais e diferentes tipos de simetrias do parâmetro de ordem[62, 63], existem outros que conduzem, segundo evidências experimentais, a fortes acoplamentos *elétron - fônon* e fortes correlações Coulombianas *elétron - elétron* [64, 65]. Por outro lado, estas evidências não são geralmente aceitas, porque a composição e preparação de amostras é complicada, o que dificulta a obtenção e interpretação dos resultados.

Para entender algumas questões deste tipo de interações relevantes em HTSC, é importante analisar resultados experimentais. O coeficiente isotópico é um parâmetro físico relevante, como por exemplo, no caso de baixas temperaturas, em que ele é fundamental para determinar a origem do mecanismo de emparelhamento, além de fornecer alguma informação sobre os efeitos da rede cristalina devido ao grau de liberdade dos *fônons*. Este assunto tem sido estudado para uma variedade de compostos, de modo que efeitos sobre a temperatura crítica têm sido determinados, como também o papel representado pela frequência de Debye[66].

A importante questão da diferença de concentração de buracos em materiais isótopos foi estudada por Zhao e colaboradores[65], que reportaram menos de 0.0002 buracos por célula. A medição do coeficiente isotópico para HTSC manifestou um tipo de comportamento universal sem importar o tipo de composto ou substituição do isótopo. Similarmente, a dependência não trivial da temperatura crítica com o conteúdo de buracos c_0 por unidades de CuO_2 , de forma de parábola invertida, o coeficiente isotópico parece ter sempre um mínimo perto da dopagem ótima e sempre aumenta quando a dopagem entra na região de sub ou super-dopagem. Este fato é tão forte que em determinadas circunstâncias γ pode ser maior que 0.5, mostrando que o valor BCS para supercondutores metálicos típicos se encontra longe da concentração ótima de buracos. A forma de concavidade invertida de γ Vs c_0 é muito geral

e tem sido observada em vários compostos diferentes[66, 20]. Como consequência de numerosas medições e cálculos, o efeito isotópico em cupratos é sensível a vários fatores, entre os quais podemos citar:

- 1) Forma da densidade de estados.
- 2) Interações Coulombianas.
- 3) Simetrias do parâmetro de ordem.

É um fato conhecido que o salto do calor específico (ΔC) é especialmente interessante para discutir a supercondutividade[69], uma vez que todos os parâmetros relevantes contidos nas equações BCS, i.e., $T_c = 1.14\Theta_D e^{-1/\lambda}$, podem ser determinados por medições de ΔC . De fato, esta equação dá a temperatura crítica T_c a partir da posição do salto, a temperatura de Debye (Θ_D) a partir da inclinação de ΔC vs T^3 e no limite $T_c \rightarrow 0$, e λ , a partir do quociente entre os valores em altas e baixas temperaturas. Na teoria convencional BCS, o quociente $\Delta C/T_c$ é uma quantidade constante, em vários materiais supercondutores convencionais como, por exemplo, no Nb_3Sn [70], em "alkali doped fullerenes"[71], como também em cupratos supercondutores [72] este quociente é maior do que o valor BCS correspondente.

Nosso interesse, é estudar a dependência com a hibridização do efeito isotópico γ_r e do salto do calor específico ΔC_r para o sistema descrito por duas bandas s (ou p) e d hibridizadas e para uma densidade de estados arbitrária. Com tal propósito, estendemos os cálculos para o sistema de banda única realizados por Kishore e Lamba[16], para o sistema de duas bandas hibridizadas acima descrito. No caso do salto do calor específico, levamos em consideração a repulsão Coulombiana U_C na banda mais estreita, d , sendo que U_C , é um parâmetro que permite a obtenção de uma expressão "exata" do salto.

3.7.2 Cálculo da razão $\epsilon_r = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_{c,r}$ e do coeficiente isotópico γ_r .

Calculamos o valor da razão ϵ_r^* , para o sistema desacoplado, em função da hibridização, definida segundo a expressão:

$$\epsilon_r(\alpha, V^2) = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_{c,r}, \quad (3.107)$$

com o propósito de comparar nossos resultados com o valor BCS, $\epsilon_{BCS} = 3.55$. Valores tais que $\epsilon_r^* \gg \epsilon_{BCS}$, segundo alguns autores, indicariam a possibilidade de aplicar o nosso modelo a sistemas HTSC. Assim, no caso de considerarmos $V = V_k$, $\Delta_r^*(0)$ é calculado a partir da eq.(3.43), fazendo a substituição $V \rightarrow V_k$, e $T_{c,r}$ das eqs.(3.56). Para $V = V_0$, $\Delta_r^*(0)$ é calculado a partir da eq.(3.43), fazendo a substituição $V \rightarrow V_0$, e $T_{c,r}$ das eqs.(3.51). O valor de $\bar{\epsilon}_r^*$, correspondente ao sistema acoplado, é calculado a partir da razão:

$$\bar{\epsilon}_r(\alpha, V^2) = 2\bar{\Delta}_r^*(0)/k_B \bar{T}_c, \quad (3.108)$$

onde $\bar{\Delta}_r^*(0)$ e \bar{T}_c são calculadas segundo o tipo de hibridização, como indicado na seção 3.6.1 e 3.6.2, respectivamente.

Para calcular expressões exatas do coeficiente isotópico γ_r , para o sistema desacoplado e definido como:

$$\gamma_r = -d \ln T_{c,r} / d \ln M, \quad (3.109)$$

partimos da equação de auto-consistência para o parâmetro de ordem (3.35) na temperatura crítica[15].

Em $T = T_{c,r}$, $\Delta_r(T = T_{c,r}) = 0$. Deste modo, as equações de auto-consistência se escrevem:

$$1 - \frac{|U_r|}{8\pi} \Gamma_r = 0 \quad , \quad r = dd \text{ ou } r = sd, \quad (3.110)$$

com

$$\Gamma_r = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{1}{\omega_{0n}(z, p)} \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(z, p)}{F_0(z, p)} \right] \tanh \left(\frac{\beta^c}{2} \omega_{0n}(z, p) \right) \right\}, \quad (3.111)$$

em que

$$m_{0r}(z, p) = \begin{cases} (\alpha^2 - 1)z^2 + 2V^2 & , \quad r = dd \\ (\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2 & , \quad r = sd \end{cases}, \quad (3.112)$$

e as raízes $\omega_n(z)$ em $T = T_{c,r}$ são:

$$\omega_{0n}(z, p) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha^2 + 1)z^2 + 2V^2 - (-1)^n (\alpha + 1)z \sqrt{(\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (3.113)$$

Para ambos os acoplamentos ($r = dd$ e $r = sd$), temos que:

$$F_0(z, p) = (\alpha + 1)z \sqrt{(\alpha - 1)^2 z^2 + 4V^2}. \quad (3.114)$$

Usualmente, o coeficiente isotópico é calculado derivando uma expressão explícita da temperatura crítica como função da massa isotópica M . Este método proporciona uma expressão aproximada para γ_r , pelo fato de não obtermos uma expressão analítica exata para $T_{c,r}$ a partir da equação de auto-consistência (3.35).

Não obstante, não é necessário obter uma expressão explícita para $T_{c,r}$ como função de M , γ_r pode ser calculado diretamente da equação de auto-consistência (3.110), efetuando-se a seguinte derivada:

$$\frac{d\Gamma_r}{dM} = \left(\frac{\partial \Gamma_r}{\partial \omega_D} \right) \frac{d\omega_D}{dM} + \left(\frac{\partial \Gamma_r}{\partial T_{c,r}} \right) \frac{dT_{c,r}}{dM} = 0, \quad (3.115)$$

e evidenciando o termo $dT_{c,r}/dM$

$$\frac{dT_{c,r}}{dM} = - \frac{1}{\left(\frac{\partial \Gamma_r}{\partial T_{c,r}} \right)} \left\{ \left(\frac{\partial \Gamma_r}{\partial \omega_D} \right) \frac{d\omega_D}{dM} \right\}, \quad (3.116)$$

de modo que, usando-se a relação $\omega_D \sim M^{-1/2}$ na eq.(3.116), obtemos para uma densidade de estados arbitrária e independentemente do caráter da hibridização equações

lineares em γ para ambos os tipos de acoplamentos

$$\begin{aligned} \gamma_r(p) &= \rho_s(z) \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(z, p)} \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(z, p)}{F_0(z, p)} \right] \tanh \frac{\beta_n^c(z, p)}{2} \Big|_{z=\hbar\omega_D} \quad (3.117) \\ &\times \left\{ \frac{\beta^c}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(z, p)}{F_0(z, p)} \right] \frac{1}{\cos^2 \left(\frac{\beta_n^c(z, p)}{2} \right)} \right\}^{-1}, \end{aligned}$$

onde $\beta_n^c(z, p) = \beta^c \omega_{0n}(z, p)$, $p = (\alpha, V)$ e m_{0r} , ω_{0n} e F_0 já definidas na determinação da expressão geral para a temperatura crítica $T_{c,r}$ pelas equações (3.53), (3.54) e (3.55), respectivamente.

No limite de $V_0 \rightarrow 0$, reproduzimos o resultado BCS usual para o sistema de banda única[15]

$$\begin{aligned} \gamma_{BCS}(\hbar\omega_D) &= \rho_s(\hbar\omega_D) \tanh \left(\frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right) \quad (3.118) \\ &\times \left\{ \frac{\beta_c}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \frac{1}{\cosh \left(\frac{\beta^c}{2} z \right)} \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

A equação (3.118) é uma expressão exata para o coeficiente isotópico calculada dentro do formalismo BCS para uma densidade de estados arbitrária.

A seguir, escrevemos as expressões para γ_r , segundo o tipo de hibridização. No caso da hibridização depender do vetor de onda \mathbf{k} , substituímos V por V_k na eq.(3.118) e obtemos

$$\begin{aligned} \gamma_r(p) &= \rho_s(z) \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(p)} \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(p)}{F_0(p)} \right] \tanh \frac{\beta_n^c}{2} z \Big|_{z=\hbar\omega_D} \quad (3.119) \\ &\times \left\{ \frac{\beta^c}{2} \left[1 - (-1)^n \frac{m_{0r}(p)}{F_0(p)} \right] \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\beta_n^c}{2} z \right)} \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Neste caso, $\beta_n^c(p)$ independe da energia como também as expressões definidas por

$$m_{0r}(p) = \begin{cases} \alpha^2 - 1 + 2V_0^2, & r = dd \\ (\alpha - 1)^2 + 4V_0^2, & r = sd \end{cases}, \quad (3.120)$$

$$F_0(p) = (\alpha + 1)\sqrt{(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2}, \quad (3.121)$$

$$\beta_n^c = \beta^c \omega_{0n}(\alpha, V_0) \quad (3.122)$$

e

$$\omega_{0n}(p) = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha^2 + 1 + 2V_0^2) - (-1)^n (\alpha + i) \sqrt{(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (3.123)$$

No caso de considerarmos uma densidade de estados constante, $\rho_s = \rho_s(0)$, e a variável z compreendida no intervalo de energias $z \in [-\hbar\omega_D, \hbar\omega_D]$ e nula fora deste, obtemos que $\gamma_r = \gamma_{BCS} = 1/2 = \gamma_{dd} = \gamma_{sd}$.

Na ausência de hibridização, resulta para o acoplamento intrabanda ($r = dd$) que

$$\begin{aligned} \gamma_{dd}(\hbar\omega_D, V_0 = 0, \alpha) &= \rho_s(\hbar\omega_D) \left(\frac{1}{\alpha} \right) \tanh \left(\alpha \frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right) \\ &\times \left\{ \frac{\beta_c}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \frac{1}{\cosh \left(\alpha \frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right)} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (3.124)$$

e, para o par interbanda ($r = sd$),

$$\begin{aligned} \gamma_{sd}(\hbar\omega_D, V_0 = 0, \alpha) &= \rho_s(\hbar\omega_D) \left(\frac{\beta_c}{2} \right)^{-1} \left\{ \tanh \left(\frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right) + \tanh \left(\alpha \frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right) \right\} \\ &\times \left\{ \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \frac{1}{\cosh \left(\frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right)} + \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \frac{1}{\cosh \left(\alpha \frac{\beta^c}{2} \hbar\omega_D \right)} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (3.125)$$

Quando $\alpha = 1$, recuperamos o resultado de Kishore, i.e.,

$$\gamma_{dd} = \gamma_{sd} = \gamma_{BCS}, \quad (3.126)$$

sendo que esta igualdade vem do fato de que a expressão do coeficiente isotópico não depende explícita, mas implicitamente do valor da interação atrativa $|U_r|$ através da temperatura crítica $T_{c,r}$ e por considerarmos nos cálculos as variáveis $T_{c,r}$ e V_0 sendo dependentes.

No caso de considerarmos uma hibridização independente do vetor de onda \mathbf{k} , nas expressões gerais (3.118) para γ_r , substituímos a hibridização V por V_0 e obtemos uma expressão exata para o coeficiente isotópico. Nesta situação calculamos a integral auto-consistentemente.

Na ausência de hibridização, como era de se esperar, obtemos para γ_r , as expressões obtidas anteriormente através das eqs.(3.125) e (3.126) para V_k .

Uma expressão exata do coeficiente isotópico para o sistema acoplado, $\bar{\gamma}$, pode ser obtida diretamente da equação de auto-consistência que determina \bar{T}_c como função de V . Seguimos o mesmo procedimento que para o caso desacoplado e, deste modo, obtemos para $V = V_k$,

$$\bar{\gamma}_k = -\frac{d \ln \bar{T}_c}{dM}, \quad (3.127)$$

sendo \bar{T}_c calculada a partir da eq.(3.86).

Quando consideramos $V = V_0$, obtemos

$$\bar{\gamma}_0 = -\frac{d \ln \bar{T}_c}{dM}, \quad (3.128)$$

com \bar{T}_c calculada a partir da eq.(3.92).

Na ausência de hibridização, recuperamos o resultado BCS. As expressões explícitas e o cálculo numérico associado será fruto de uma discussão posterior.

3.7.3 Salto do calor específico ΔC

Para calcular o salto do calor específico é necessário levar em conta a interação repulsiva Coulombiana como um parâmetro que permite obter uma expressão analítica exata do salto ΔC [16]. Neste caso, nosso sistema é descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_0 + H_U + H_h, \quad (3.129)$$

onde

$$H_0 = \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(s)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, \quad (3.130)$$

$$H_U = U_C \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^d n_{i,-\sigma}^d - |U_{dd}| \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^d n_{i,-\sigma}^d, \quad (3.131)$$

$$H_h = \sum_{i,j,\sigma} V_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}). \quad (3.132)$$

H_0 representa as bandas (s) e (d) da rede não perturbada.

H_U leva em conta as interações repulsivas e atrativas entre elétrons de spins opostos num mesmo sítio da rede ($U_C \neq 0$ na região $[\epsilon_{\text{bottom}}, \epsilon_F - \hbar\omega_D]$ e $|U_{dd}| \neq 0$ na região $[\epsilon_F - \hbar\omega_D, \epsilon_F]$).

H_h corresponde ao termo de hibridização, o qual representa o Hamiltoniano de uma partícula na presença de uma rede periódica.

Empregamos a técnica das funções de Green e efetuamos aproximações do tipo campo médio a fim de obter a seguinte equação de movimento do sistema supercondutor para o par $d-d$:

$$\Delta_k = -\frac{1}{8\pi} \sum_{k'} \left(-\frac{|U_{dd}|}{N} + \frac{U_C}{N} \right) \sum_{n=1}^2 \left[1 - (-1)^n \frac{m(k')}{F(k')} \right] \frac{\Delta_{k'}}{\omega_n(k')} \tanh \left(\frac{\omega_n(k')}{2k_B T} \right), \quad (3.133)$$

com

$$m(k') = (\alpha^2 - 1)E_{sk'}^2 + 2V_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2 \quad (3.134)$$

$$F^2(k') = [(\alpha^2 - 1)E_{sk'}^2 + \Delta_{k'}^2]^2 + 4V_{k'}^2 [(\alpha + 1)^2 E_{sk'}^2 + \Delta_{k'}^2]. \quad (3.135)$$

onde $E_{sk} = \epsilon_{sk} + U_C/2 - \epsilon_F$ é a energia de Hartree-Fock para uma partícula e ϵ_F , a energia do nível de Fermi. Assim, escrevemos a energia das quasipartículas como

$$\omega_n(k') = \left\{ \frac{(\alpha^2 + 1)E_{sk'}^2 + 2V_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2 - (-1)^n F(k')}{2} \right\}^{1/2}, \quad (3.136)$$

e o salto do calor específico ΔC , em $T = T_c$, é obtido a partir de

$$\Delta C = - \sum_k \left(- \frac{\partial f_k}{\partial \varepsilon_k} \right) \left[\frac{d\Delta_k^2}{dT} \right]_{T=T_c}, \quad (3.137)$$

onde f_k é a função de distribuição de Fermi para elétrons com vetor de onda \mathbf{k} . A derivada na eq.(3.137) pode ser calculada numericamente, resolvendo-se a equação (3.137) de forma aproximada pelo fato de não obter uma expressão analítica exata para $\Delta(T)$ a partir da equação de auto-consistência (3.35).

Deste modo, para calcular ΔC , não é necessário obter uma expressão explícita do parâmetro de ordem como função da temperatura e obtemos, deste modo, uma expressão analítica e "exata" para ΔC em $T = T_c$, considerando um sistema de banda única. Nosso interesse, nesta sessão, é generalizar esse modelo para o sistema de duas bandas hibridizadas, levando-se em consideração a formação de pares em presença de uma interação repulsiva na banda d . Assim, observamos que a equação (3.133) tem a seguinte estrutura:

$$\Delta_k = \begin{cases} \Delta_1 & \text{se } |E_{sk}| < \hbar\omega_D \\ \Delta_2 & \text{se } |E_{sk}| > \hbar\omega_D \end{cases}, \quad (3.138)$$

de modo que, substituindo-se estas soluções nas equações (3.133) e (3.137), obtemos as equações para ΔC , Δ_1 e Δ_2 como

$$\Delta C = \left[\frac{d\Delta_1^2}{dT} \right]_{T=T_c} \langle \rho_s(E) \rangle_D + \left[\frac{d\Delta_2^2}{dT} \right]_{T=T_c} (\langle \rho_s(E) \rangle_W - \langle \rho_s(E) \rangle_D) \quad (3.139)$$

e

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (|U_{dd}| - U_C)\Delta_1 F_1^D - U_C\Delta_2(F_2^W - F_2^D), \\ \Delta_2 &= -U_C\Delta_1 F_1^D - U_C\Delta_2(F_2^W - F_2^D), \end{aligned} \quad (3.140)$$

em que $\langle \rho_s \rangle_{D,W}$ corresponde as médias térmicas da densidade de estados, sendo definidas por

$$\langle \rho(\varepsilon) \rangle_D = \int_{-\hbar\omega_D + \varepsilon_F}^{\hbar\omega_D + \varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \quad (3.141)$$

e

$$\langle \rho(\varepsilon) \rangle_W = \int_{-W}^W d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right), \quad (3.142)$$

onde as funções $F_i^{D,W}$ são

$$F_i^D = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(E) dE \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{1}{\omega_n(z, p_{(i)})} \left[1 - (-1)^n \frac{m(E, p_{(i)})}{F(E, p_{(i)})} \right] \right\} \tanh \frac{\beta}{2} \omega_n(E, p_{(i)}) \quad (3.143)$$

e

$$F_2^W = \int_{-W-\epsilon_F}^{W-\epsilon_F} \rho_s(E) dE \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{1}{\omega_n(E, p_{(i=2)})} \left[1 - (-1)^n \frac{m(E, p_{(i=2)})}{F(E, p_{(i=2)})} \right] \right\} \\ \times \tanh \frac{\beta}{2} \omega_n(E, p_{(i=2)}), \quad (3.144)$$

com $i = 1, 2$, onde:

$$\omega_n(E, p_{(i)}) = \sqrt{\frac{1}{2} [A(E, p_{(i)}) - (-1)^n F(E, p_{(i)})]}, \quad (3.145)$$

e

$$A(E, p_{(i)}) = (\alpha^2 + 1)E^2 + 2V^2 + \Delta_i^2, \quad (3.146)$$

$$F(E, p_{(i)}) = \sqrt{[(\alpha^2 - 1)E^2 + \Delta_i^2]^2 + 4V^2 [(\alpha + 1)^2 z^2 + \Delta_i^2]}, \quad (3.147)$$

$$m(E, p_{(i)}) = (\alpha^2 - 1)E^2 + 2V^2 + \Delta_i^2. \quad (3.148)$$

A variável $p_{(i)}$ denota a dependência com os parâmetros $(\alpha, V^2, \Delta_i^2)$. Após algumas simplificações algébricas, é simples demonstrar que, a partir de (3.140):

$$\Delta_2 = (1 - |U_{dd}| F_1^D) \Delta_1, \quad (3.149)$$

de modo que, ao substituirmos a eq.(3.149) nas eqs.(3.140), temos

$$1 = \left(|U_{dd}| - \frac{U_C}{U_C (F_2^W - F_2^D)} \right). \quad (3.150)$$

Calculamos a derivada do quadrado do parâmetro de ordem com respeito a temperatura em $T = T_c$, a fim de obter o salto ΔC a partir da equação (3.137). Diferenciamos

a eq.(3.149) com relação a T e tomando-se o limite $T \rightarrow T_c$, em que $\Delta_1 \rightarrow 0$, temos que a derivada total

$$\frac{dF(T, \Delta_i^2(T))}{dT} = \left[\frac{\partial F}{\partial T} + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial F}{\partial \Delta_i^2} \frac{d\Delta_i^2}{dT} \right] \Bigg|_{T=T_c}, \quad (3.151)$$

de modo que

$$\left[\frac{d\Delta_2^2}{dT} \right] \Bigg|_{T=T_c} = (1 - |U_{dd}|F_D)^2 \left[\frac{d\Delta_1^2}{dT} \right] \Bigg|_{T=T_c}. \quad (3.152)$$

Derivamos a eq.(3.150) em relação a T , no limite $T \rightarrow T_c$, onde $\Delta_1 \rightarrow 0$ e $\Delta_2 \rightarrow 0$, temos que

$$\begin{aligned} F_D \bar{U}_C^2 (G_W - G_D) \frac{d\Delta_2^2}{dT} \Bigg|_{T=T_c} + (|U_{dd}| - \bar{U}_C) \frac{\partial F_D}{\partial T_c} + \\ (|U_{dd}| - \bar{U}_C) \frac{d\Delta_1^2}{dT} \Bigg|_{T=T_c} + F_D \bar{U}_C^2 \frac{\partial (F_W - F_D)}{\partial T_c} = 0 \end{aligned} \quad (3.153)$$

onde definimos as funções

$$\begin{aligned} F_{D,W} &= \int_{-\hbar\omega_D, -W}^{\hbar\omega_D, W} \rho_s(E) dE \\ &\times \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(E, p)} \left\{ 1 - (-1)^n \frac{m(E, p)}{F(E, p)} \right\} \tanh \left(\frac{\beta^c}{2} \omega_{0n}(E, p) \right), \end{aligned} \quad (3.154)$$

$$G_{D,W} = \frac{\partial F_i^{D,W}(E, p(i))}{\partial \Delta_{(i)}^2}, \quad (3.155)$$

e \bar{U}_C como a interação repulsiva Coulombiana renormalizada,

$$\bar{U}_C = \frac{U_C}{1 + U_C (F_W - F_D)}. \quad (3.156)$$

Substituímos $\left[\frac{d\Delta_2^2}{dT} \right] \Bigg|_{T=T_c}$ dada por (3.152), nas eqs.(3.153) e (3.139), obtendo a derivada do parâmetro de ordem Δ_1^2 , na região em que $|E_{sk}| < \hbar\omega_D$, com respeito à temperatura e calculada em $T = T_c$ associada ao par $d - d$

$$\left[\frac{d\Delta_1^2}{dT} \right] \Bigg|_{T=T_c} = \frac{(|U_{dd}| - \bar{U}_C) \frac{\partial F_D}{\partial T_c} + \bar{U}_C^2 F_D \frac{\partial (F_W - F_D)}{\partial T_c}}{(|U_{dd}| - \bar{U}_C) G_D + \bar{U}_C^2 F_D (1 - |U_{dd}|F_D)^2 [G_W - G_D]}. \quad (3.157)$$

Assim, o salto do calor específico na temperatura crítica T_c é dado por

$$\Delta C = \left[\frac{d\Delta_1^2}{dT} \right] \Big|_{T=T_c} \{ \langle \rho_s(E) \rangle_D + (1 - |U_{dd}|F_D)^2 [\langle \rho_s(E) \rangle_W - \langle \rho_s(E) \rangle_D] \}. \quad (3.158)$$

É possível eliminar o parâmetro $|U_{dd}|$ a partir da expressão

$$1 - |U_{dd}|F_D = 0, \quad (3.159)$$

de modo que, substituindo o valor de $|U_{dd}|$ na eq.(3.157), obtemos

$$\left[\frac{d\Delta_1^2}{dT} \right] \Big|_{T=T_c} = - \frac{\frac{\partial F_D}{\partial T_c} + (\bar{U}_C F_D)^2 \frac{\partial (F_W - F_D)}{\partial T_c}}{G_D + (\bar{U}_C F_D)^4 [G_W - G_D]}, \quad (3.160)$$

que é uma expressão analítica exata para ΔC obtida dentro do formalismo BCS. Finalmente, após realizarmos as substituições correspondentes na eq.(3.160), obtemos uma expressão exata do salto do calor específico dentro do formalismo BCS como função da hibridização V e para uma densidade de estados arbitrária

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C}{T_c} &= 16\pi^2 \langle \rho(\varepsilon) \rangle_D k_B^2 \quad (3.161) \\ &\times \frac{\sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(E,p)} \left\{ \rho_s(x_{Dn})(1 - \bar{U}_C^2) \tanh(x_{Dn}) + \bar{U}_C^2 \rho_s(x_{Wn}) \tanh(x_{Wn}) \right\}}{\sum_{n=1}^2 \left\{ \int_0^{\hbar\omega_D} F_n(E,p) \rho_s(E) dE + \bar{U}_C^4 \int_{\hbar\omega_D}^W F_n(E,p) \rho_s(E) dE \right\}}. \end{aligned}$$

Definimos os intervalos de integração pelas expressões (denotamos $p=(\alpha, V_0^2)$):

$$x_{Dn} = \frac{\Theta_D}{2T_c} \omega_{0n}(E,p), \quad x_{Wn} = \frac{W}{2k_B T_c} \omega_{0n}(E,p), \quad (3.162)$$

com

$$\omega_{0n}(E,p) = \sqrt{\frac{(\alpha^2 + 1)E^2 + 2V^2}{2} - (-1)^n \frac{(\alpha + 1)\sqrt{(\alpha - 1)^2 E^2 + 4V^2}}{2}} \quad (3.163)$$

e

$$F_n(E,p) = \frac{1}{\omega_{0n}(E,p)} \left[f_n(E,p) \tanh \left(\frac{\beta^c}{2} \omega_{0n}(E,p) \right) + g_n(E,p) \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\beta^c}{2} \omega_{0n}(E,p) \right)} \right], \quad (3.164)$$

onde

$$f_n(E, p) = \left[1 - (-1)^n \frac{m(E, p)}{F(E, p)} \right], \quad (3.165)$$

$$g_n(E, p) = f_n(E, p) - \left[1 - (-1)^n \frac{2E^2 + m(E, p)}{F(E, p)} \right] \left[1 + (-1)^n \frac{m(E, p)}{F(E, p)} \right] \quad (3.166)$$

e

$$\begin{cases} m(E, p) = (\alpha^2 - 1)E^2 + 2V^2 \\ F(E, p) = |E|(\alpha + 1)\sqrt{(\alpha - 1)^2E^2 + 4V^2} \end{cases} \quad (3.167)$$

Observamos que, na ausência de repulsão Coulombiana ($U_C = 0$), a eq.(3.157) se escreve como

$$\left[\frac{d\Delta_1^2}{dT} \right] \Big|_{T=T_c} = -\frac{1}{G_D} \frac{\partial F_D}{\partial T_c}, \quad (3.168)$$

de modo que, substituindo a eq.(3.168) na eq.(3.158) para ρ_s constante, a expressão do salto resulta em

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C}{T_c} &= 16\pi^2 \langle \rho(\varepsilon_F) \rangle_D k_B^2 \sum_{n=1}^2 \frac{\rho_s(x_{Dn})}{\omega_{0n}(E, p)} \tanh(x_{Dn}) \\ &\times \frac{1}{\sum_{n=1}^2 \int_c^{\hbar\omega_D} F_n(E, p) \rho_s(E) dE}. \end{aligned} \quad (3.169)$$

Na ausência de hibridização ($V = 0$), a equação acima reproduz o resultado de Kishore-Lamba[16] para $\alpha = 1$ (sistema de banda única) e a densidade de estados ρ_s constante, de modo que

$$\frac{\Delta C}{T_c} = \frac{16\pi^2 \rho(\varepsilon_F) k_B^2 \tanh(\alpha \frac{\Theta_D}{2T_c})}{\int_0^{\alpha \frac{\Theta_D}{2T_c}} \left[\frac{1}{x^3} (\tanh x - x) + \frac{1}{x^2} \tanh^2 x \right] dx}. \quad (3.170)$$

É interessante analisar os limites a altas e baixas temperaturas da equação (3.170), de modo que, no limite de baixa T_c , a eq.(3.170) se torna

$$\frac{\Delta C}{T_c} \rightarrow 1.43\mu_S \text{ para } T_c \rightarrow 0 \quad (3.171)$$

e no limite para alta T_c temos

$$\frac{\Delta C}{T_c} \rightarrow 1.82\mu_S \text{ para } T_c \rightarrow \infty, \quad (3.172)$$

sendo μ_S a constante de Sommerfeld.

Resta obter as equações exatas para ΔC associado ao par intrabanda $d - d$, dependendo do tipo de hibridização. Assim, quando a hibridização depende de \mathbf{k} , reescrevemos a equação geral para ΔC , de modo que

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 16\pi^2 \langle \rho(\varepsilon) \rangle_D k_B^2 \quad (3.173)$$

$$\times \frac{\sum_{n=1}^2 \frac{1}{\omega_{0n}(p)} \left\{ \rho_s(x_{Dn})(1 - \bar{U}_C^2) \tanh(x_{Dn}) + \bar{U}_C^2 \rho_s(x_{Wn}) \tanh(x_{Wn}) \right\}}{\sum_{n=1}^2 \left\{ \int_0^{x_{Dn}} \frac{F_n(x)}{x} \rho_s(x) dx + \bar{U}_C^4 \int_{x_{Dn}}^{x_{Wn}} \frac{F_{0n}(x)}{x} \rho_s(x) dx \right\}}$$

Os limites de integração são

$$x_{Dn} = \frac{\Theta_D}{2T_c} \omega_{0n}, \quad x_{Wn} = \frac{W}{2k_B T_c} \omega_{0n}, \quad (3.174)$$

com

$$\omega_{0n}(p) = \sqrt{\frac{\alpha^2 + 1 + 2V_0^2}{2} - (-1)^n \frac{(\alpha + 1) \sqrt{(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2}}{2}} \quad (3.175)$$

e

$$F_{0n}(x) = \frac{f_{0n}}{x} (\tanh^2 x - 1) + \frac{g_{0n}}{x^2} \tanh x, \quad (3.176)$$

sendo que

$$f_{0n}(p) = \left[1 - (-1)^n \frac{m_0(p)}{F_0(p)} \right], \quad (3.177)$$

$$g_{0n}(p) = f_{0n}(p) - \left[1 - (-1)^n \frac{2 + m_0(p)}{F_0(p)} \right] \left[1 + (-1)^n \frac{m_0(p)}{F_0(p)} \right], \quad (3.178)$$

onde

$$\begin{cases} m_0(p) &= (\alpha^2 - 1) + 2V_0^2 \\ F_0(p) &= (\alpha + 1) \sqrt{(\alpha - 1)^2 + 4V_0^2} \end{cases} \quad (3.179)$$

Notamos que as funções envolvidas na expressão de $\Delta C/T_c$ são independentes da energia (f_{0n} , g_{0n} , m_0 e F_0 dependem unicamente dos parâmetros $p = (\alpha, V_0^2)$), o que nos permite fazer uma troca de variáveis ($E \rightarrow x$).

Por outro lado, quando consideramos a interação Coulombiana nula temos que o salto ΔC se escreve como

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 16\pi^2 \langle \rho(\varepsilon) \rangle_D k_B^2 \sum_{n=1}^2 \frac{\rho_s(x_{Dn})}{\omega_{0n}(p)} \tanh(x_{Dn}) \quad (3.180)$$

$$\times \frac{1}{\sum_{n=1}^2 \int_0^{x_{Dn}} \left\{ \frac{f_{0n}}{x^2} (\tanh^2 x - 1) + \frac{g_{0n}}{x^3} \tanh x \right\} \rho_s(x) dx}$$

de modo que, na ausência de hibridização, recuperamos os resultados de Kishore-Lamba[16] para $\alpha = 1$:

$$\frac{\Delta C}{T_c} = \frac{16\pi^2 \rho(\varepsilon_F) k_B^2 \tanh(\alpha \frac{\Theta_D}{2T_c})}{\int_0^{\alpha \frac{\Theta_D}{2T_c}} \left[\frac{1}{x^3} (\tanh x - x) + \frac{1}{x^2} \tanh^2 x \right] dx} \quad (3.181)$$

Finalmente ao considerarmos o caso da hibridização independente de k , basta simplesmente substituímos V por V_0 nas eq.(3.162 - 3.167).

A seguir, repetimos os cálculos para a temperatura crítica $T_{c,r}$, o parâmetro de ordem Δ_r e o coeficiente isotópico γ_r , no limite de fraca hibridização, ié., $V \rightarrow 0$. A aproximação tem limitações que se tornam visíveis ao compararmos estes resultados com os que são obtidos a partir das expressões exatas. No que se segue, diferenciamos com um til os cálculos aproximados (ex. \tilde{T}_c).

3.8 Aproximação para V pequeno: $V \rightarrow 0$

Esta aproximação é apropriada para o caso ($V_0/|U_r| < 1$), onde $|U_r|$ é a interação atrativa local[53]. Com este propósito substituímos as funções exatas pelas suas aproximadas nas eqs.(3.35-3.40), de modo que, em primeira ordem em V^2 , e após algumas manipulações algébricas resulta a seguinte equação auto-consistente

$$1 = \frac{|U_r|}{8\pi} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) dz \sum_{n=1}^2 \frac{1}{\sqrt{\sigma_n(z, p)}} \quad (3.182)$$

$$\times \left\{ F_r(z, p) - (-1)^n \mathbf{V}^2 L_n(z, p) \right\} \tanh \left(\frac{\beta}{2} \tilde{\omega}_n(z, p) \right).$$

onde a dependência em V^2 somente aparece como fator multiplicativo no numerador da eq.(3.183) e na expressão para $\tilde{\omega}_n(z, p)$ através do argumento da tangente hiperbólica e as expressões aproximadas para as energias das quasipartículas são dadas por

$$\tilde{\omega}_n(z, p) = \sqrt{\sigma_n(z, p)} \left\{ 1 - (-1)^n V^2 \left(\frac{d_n(z, p)}{2\sigma_n(z, p)} \right) \right\}, \quad (3.183)$$

com

$$\begin{cases} \sigma_n(z, p) &= [(\alpha^2 + 1)z^2 + \tilde{\Delta}^{*2} - (-1)^n \sqrt{\ell(z, p)}]/2, \\ d_n(z, p) &= 1 - \frac{(-1)^n}{\sqrt{\ell(z, p)}} [(\alpha + 1)^2 z^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}]. \end{cases} \quad (3.184)$$

Como consequência da aproximação aqui realizada as funções definidas a seguir são independentes do parâmetro V , neste caso $p = (\alpha, \tilde{\Delta}_r^*)$, e

$$L_n(z, p) = \frac{1}{\sqrt{\ell(z, p)}} \left\{ C_r - \frac{m_r(z, p)}{2} \left(\frac{\theta(z, p)}{\ell(z, p)} \right) \right\} + (-1)^n \left[\frac{d_n(z, p)}{\sigma_n(z, p)} \right] F_r(z, p), \quad (3.185)$$

sendo que

$$\ell(z, p) = [(\alpha^2 + 1)z^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}]^2 + 4\tilde{\Delta}_{sd}^{*2} [(\alpha - 1)^2 z^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}], \quad (3.186)$$

$$C_r = \begin{cases} 2 & \text{se } r = dd \\ 4 & \text{se } r = sd \end{cases}, \quad (3.187)$$

$$m_r(z, p) = \begin{cases} (\alpha^2 - 1)z^2 + \tilde{\Delta}_1^{*2} & \text{se } r = dd \\ (\alpha - 1)^2 z^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2} & \text{se } r = sd \end{cases}, \quad (3.188)$$

$$\theta(z, p) = (\alpha + 1)^2 z^2 + \tilde{\Delta}_2^{*2}, \quad (3.189)$$

$$F_r(z, p) = 1 - (-1)^n \frac{m_r(z, p)}{\sqrt{\ell(z, p)}}, \quad (3.190)$$

e onde definimos $\tilde{\Delta}^{*2} = 2\tilde{\Delta}_{sd}^{*2} + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}$ e $\tilde{\Delta}_2^{*2} = 4\tilde{\Delta}_{sd}^{*2} + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}$.

Seguindo o mesmo procedimento que no caso exato, a partir da equação de auto-consistência (3.35), calculamos o espectro de energia das quasipartículas $\tilde{\omega}_n$, a temperatura crítica $\tilde{T}_{c,r}$, o parâmetro de ordem $\tilde{\Delta}_r$ e o coeficiente isotópico $\tilde{\gamma}_r$ como

também a razão $\tilde{\epsilon}_r^* = 2\tilde{\Delta}_r^*/k_B T_{c,r}$.

Espectro de energia $\tilde{\omega}_n(k)$ e "gap" das quasipartículas $\tilde{\Delta}_{qp,r}^\pm$

Lembramos que os polos das funções de Green (3.19) e (3.20) definem as energias das quasipartículas $\omega_n(k)$, que no caso aproximado em primeira ordem em V^2 denotamos por $\tilde{\omega}_n(z, p)$ e são dadas por:

$$\tilde{\omega}_n(k, p) = \sqrt{\sigma_n(k, p)} \left\{ 1 - (-1)^n V^2 \left(\frac{d_n(k, p)}{2\sigma_n(k, p)} \right) \right\}, \quad (3.191)$$

com

$$\begin{cases} \sigma_n(k, p) &= [(\alpha^2 + 1)\epsilon_{sk} + \tilde{\Delta}_1^{*2} - (-1)^n \sqrt{\ell(k, p)}]/2, \\ d_n(k, p) &= 1 - \frac{(-1)^n}{\sqrt{\ell(z, p)}} [(\alpha + 1)^2 \epsilon_{sk}^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}] \end{cases} \quad (3.192)$$

e

$$\ell(k, p) = [(\alpha^2 + 1)\epsilon_{sk}^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}]^2 + 4\tilde{\Delta}_{sd}^{*2} [(\alpha - 1)^2 \epsilon_{sk}^2 + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}], \quad (3.193)$$

onde $\tilde{\Delta}_1^{*2} = 2\tilde{\Delta}_{sd}^{*2} + \tilde{\Delta}_{dd}^{*2}$.

Quando $k = 0$, obtemos os *gaps* das quasipartículas $\tilde{\Delta}_{qp,r}^\pm$, observando que $\tilde{\omega}_n(k = 0, p) = \sqrt{\sigma_n(k = 0, p)} = \omega_n(k = 0, p)$ e deste modo os novos resultados são aqueles encontrados na seção 3.6.3 nos casos em que $V = V_0$ e $V = V_k$.

Temperatura Crítica $\tilde{T}_{c,r}$

A temperatura crítica supercondutora, que define a temperatura abaixo da qual a resistividade elétrica dos metais é nula, é calculada auto-consistentemente como função de V a partir da eq.(3.183) para $\tilde{\Delta}_{sd}^* = \tilde{\Delta}_{dd}^* = 0$. Deste modo, temos

$$1 - |U_r| \tilde{\Gamma}_r = 0, \quad r = dd \text{ ou } r = sd, \quad (3.194)$$

onde

$$\tilde{\Gamma}_r = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) \frac{dz}{z} \left[f_r(z, p) \tanh \frac{\beta_1^c(z, p)}{2} + g_r(z, p) \tanh \frac{\beta_2^c(z, p)}{2} \right], \quad (3.195)$$

com

$$\beta_n^c(z, p) = \begin{cases} \beta_c \left\{ \alpha - \frac{V^2}{(1-\alpha)z^2} \right\} & \text{se } n=1 \\ \beta_c \left\{ 1 + \frac{V^2}{(1-\alpha)z^2} \right\} & \text{se } n=2 \end{cases} \quad (3.196)$$

e $\beta^c = 1/k_B \tilde{T}_{c,r}$ e as funções

$$f_r(z, p) = \begin{cases} \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 + \frac{V^2}{(1-\alpha)z^2} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{2}{1-\alpha^2} \right) \right\} & \text{se } r = \text{dd} \\ 1 & \text{se } r = \text{sd} \end{cases}, \quad (3.197)$$

$$g_r(z, p) = \begin{cases} \frac{2V^2}{(1-\alpha)(1-\alpha^2)z^2} & \text{se } r = \text{dd} \\ 1 & \text{se } r = \text{sd} \end{cases}. \quad (3.198)$$

Quando a hibridização depende de k , na equação de auto-consistência (3.194), substituímos $V \rightarrow V_0 z$, de modo que, para uma densidade de estados arbitrária, obtemos:

$$1 - |U_r| \tilde{\Gamma}_r = 0, \quad r = \text{dd} \text{ ou } r = \text{sd}, \quad (3.199)$$

onde

$$\tilde{\Gamma}_r = \frac{1}{4\pi} f_r(p) \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) \frac{dz}{z} \tanh \left(\frac{\beta_1^c(p)}{2} z \right) + \frac{1}{4\pi} g_r(p) \int_0^{\hbar\omega_D} \rho_s(z) \frac{dz}{z} \tanh \left(\frac{\beta_2^c(p)}{2} z \right), \quad (3.200)$$

com $p = (\alpha, V_0^2)$, sendo que, neste caso, as funções $\beta_n^c(p)$, $f_r(p)$ e $g_r(p)$ independem da energia e são calculadas a partir das equações (3.196), (3.197) e (3.198) considerando-se $V \rightarrow V_0 z$.

Finalmente, quando a densidade de estados é constante $\rho_s(E) = \rho_s(0)$ e $\hbar\omega_D \omega_{0n} \gg k_B T_c$ obtemos a seguinte expressão analítica para $\tilde{T}_{c,r}$:

$$k_B \tilde{T}_{c,r} = 1, 14 \hbar \omega_c \{ A_r(\alpha, V_0^2) \}^{1/\{f_r+g_r\}} \exp \{ -2\pi\mu^r / |U_r| \rho_s(0) [f_r + g_r] \}, \quad (3.201)$$

onde

$$A_r(\alpha, V_0^2) = \left(\alpha - \frac{V_0^2}{1-\alpha} \right)^{f_r(\alpha, V_0^2)} \times \left(1 + \frac{V_0^2}{1-\alpha} \right)^{g_r(\alpha, V_0^2)}, \quad (3.202)$$

$$\mu^r(\alpha) = \begin{cases} 1 & \text{se } r = \text{dd} \\ (\alpha + 1) & \text{se } r = \text{sd} \end{cases} \quad (3.203)$$

É interessante observar que as limitações encontradas quando obtemos a expressão analítica tipo-BCS para $T_{c,r}$, tem que ser reconsideradas no caso aproximado por que o radicando da expressão de V_c fica modificado, de modo que

$$\hbar\omega_D\omega_{0n} \gg k_B T_c \Rightarrow \tanh\left(\frac{\beta_c^s(p)}{2}z\right) = \tanh\left(\frac{\beta^c\omega_{02}(p)}{2}z\right) \rightarrow 1 \quad (3.204)$$

é válida sempre que

$$V_0 \neq \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \pm \delta; \quad \delta \rightarrow 0 \quad (3.205)$$

porque nas vizinhanças de $\sqrt{\alpha(1-\alpha)}$ a função

$$\frac{1}{\omega_{02}} \tanh\left(\frac{\beta_c z}{2}\omega_{02}\right) \Big|_{V_0=\sqrt{\alpha}} \rightarrow \frac{\beta_c z}{2}, \quad (3.206)$$

dado que $\omega_{02}(V_0 = \sqrt{\alpha(1-\alpha)}) = 0$ e temos $\tanh\left(\frac{\beta_c^s(p)}{2}z\right) = 0$. Assim, as expressões analíticas não têm validade nesse intervalo de V_0 , de modo que $V_0 = \sqrt{\alpha(1-\alpha)}$ representa uma singularidade do sistema na aproximação de V pequeno. Ao considerarmos a hibridização independente de k , substituímos $\mathbf{V}^2 \rightarrow V_0^2$ na eq.(3.194), sendo importante notar que, diferentemente do caso para V_k , as funções $f_r(z, p)$ e $g_r(z, p)$ agora dependem da energia. Para V_k , estas funções só dependem dos parâmetros $p = (\alpha, V_0)$ e, deste modo, $f_r(p)$ e $g_r(p)$ se tornam simples fatores multiplicativos das integrais da equação de auto-consistência (3.199).

A seguir obtemos a expressão para o parâmetro de ordem $\tilde{\Delta}_r$ em $T = 0K$, calculado a partir da eq.(3.183) e da temperatura $\tilde{T}_{c,r}$, da eq.(3.194), a fim de obter a razão $\tilde{\epsilon}_r = 2\tilde{\Delta}_r^*(0)/k_B T_c$ como função da hibridização e compará-la com o valor BCS. Desvios deste valor, tais que $\tilde{\epsilon}_r \gg \epsilon_{BCS}$, indicariam a possibilidade de aplicar o nosso

modelo ao estudo de supercondutores de alta temperatura crítica.

Notamos que $\tilde{\epsilon}_r$ pode ser calculado como já foi indicado na seção 3.7.2.

Coefficiente isotópico: $\tilde{\gamma}_r$

Utilizando-se a relação $\tilde{T}_{c,r} \sim M^{-1/2}$ e diferenciando a eq.(3.194) em relação a M , obtemos uma expressão linear para $\tilde{\gamma}_r$ como função de V^2 ,

$$\tilde{\gamma}_r(\alpha, V_0^2, \beta_c, \omega_D) = -d \ln \tilde{T}_{c,r} / d \ln M, \quad (3.207)$$

assim, resulta uma expressão exata para o coeficiente isotópico dada por

$$\tilde{\gamma}_r = \frac{\rho_s(z) \left\{ f_r(z, p) \tanh \frac{\beta_s^c(z, p)}{2} + g_r(z, p) \tanh \frac{\beta_s^c(z, p)}{2} \right\} \Big|_{z=\hbar\omega_D}}{\beta_c \left\{ \int_0^{\hbar\omega_D} L_r(z, p) \frac{\rho_s(z) dz}{\cosh^2 \left(\frac{\beta_s^c(z, p)}{2} \right)} + \int_0^{\hbar\omega_D} N_r(z, p) \frac{\rho_s(z) dz}{\cosh^2 \left(\frac{\beta_s^c(z, p)}{2} \right)} \right\}}, \quad (3.208)$$

onde

$$L_r(z, p) = \begin{cases} 1 - \frac{2V^2}{(1-\alpha)(1-\alpha^2)z^2} & \text{se } r = \text{dd} \\ \alpha - \frac{V^2}{(1-\alpha)z^2} & \text{se } r = \text{sd} \end{cases}, \quad (3.209)$$

$$N_r(z, p) = \begin{cases} \frac{2V^2}{(1-\alpha)(1-\alpha^2)z^2} & \text{se } r = \text{dd} \\ 1 + \frac{V^2}{(1-\alpha)z^2} & \text{se } r = \text{sd} \end{cases}, \quad (3.210)$$

com as funções $\beta_n^c(z, p)$, $f_r(z, p)$ e $g_r(z, p)$ definidas pelas eqs.(3.196) a (3.198).

No caso da hibridização independente de k , $V = V_0$, obtemos $\tilde{\gamma}_r$ das equações acima substituindo o parâmetro V^2 por V_0^2 . É importante lembrar que V_0 tem unidades de energia e expressões contendo termos do tipo $V_0^2/z^2 f(\alpha)$ são adimensionais.

Quando $V = V_0 \epsilon_{sk}$, V_0 é um parâmetro adimensional e V tem as unidades de z , i.e., de energia. A expressão do coeficiente isotópico $\tilde{\gamma}_r$ é obtida substituindo-se nas

expressões (3.208) V por $V_0 z$. Deste modo, obtemos uma expressão exata para o coeficiente isotópico como:

$$\tilde{\gamma}_r = \frac{\rho_s(\hbar\omega_D) \left\{ f_r(p) \tanh \frac{\beta_1^c(p)}{2} \hbar\omega_D + g_r(p) \tanh \frac{\beta_2^c(p)}{2} \hbar\omega_D \right\}}{\beta_c \left\{ L_r(p) \int_0^{\hbar z_c} \frac{\rho_s(z) dz}{\cosh^2 \left(\frac{\beta_1^c(p)}{2} z \right)} + N_r(p) \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\rho_s(z) dz}{\cosh^2 \left(\frac{\beta_2^c(p)}{2} z \right)} \right\}}, \quad (3.211)$$

onde

$$L_r(p) = \begin{cases} 1 - \frac{2V_0^2}{(1-\alpha)(1-\alpha^2)} & \text{se } r = \text{dd} \\ \alpha - \frac{V_0^2}{1-\alpha} & \text{se } r = \text{sd} \end{cases}, \quad (3.212)$$

$$N_r(p) = \begin{cases} \frac{2V_0^2}{(1-\alpha)(1-\alpha^2)} & \text{se } r = \text{dd} \\ 1 + \frac{V_0^2}{1-\alpha} & \text{se } r = \text{sd} \end{cases}, \quad (3.213)$$

com $\beta_n^c(p)$, $f_r(p)$ e $g_r(p)$ deduzidas das expressões de (3.196) a (3.198) substituindo V_0 por V_k . Neste caso, essas funções são independentes da energia, o que evidencia o fato de se considerar hibridização dependente da energia simplifica as equações e facilita o cálculo.

3.9 Resultados

A seguir, apresentamos os resultados numéricos das equações de auto-consistência correspondentes aos parâmetros relevantes do sistema supercondutor: a temperatura crítica $T_{c,r}$, o parâmetro de ordem $\Delta_r(0)$, o valor da razão $\epsilon_r = 2\Delta_r(0)/k_B T_{c,r}$, o coeficiente isotópico γ_r e o salto do calor específico $\Delta C_r/T_{c,r}$, para completar nosso estudo. Apresentamos esses resultados comparando cada tipo de acoplamento $r = d - d \rightarrow s - d$ segundo o caráter de hibridização adotado.

Por simplicidade de cálculo, consideramos o nível de Fermi posicionado em $z = 0$, embora que, para algumas das grandezas aqui consideradas variamos a posição do nível de Fermi em torno de zero, e não encontramos diferenças significativas. Na maioria dos casos, efetuamos os cálculos numéricos empregando densidades de estados constante $\rho_s(z) = \rho_s(0)$, $z \in [-\hbar\omega_D, \hbar\omega_D]$ e do tipo parabólica, definida como:

$$\rho_s(z) = \begin{cases} \rho_s(0) \left\{ 1 - \left(\frac{z}{W_s}\right)^2 \right\} & \text{se } |z| \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{outro caso} \end{cases}, \quad (3.214)$$

onde $\rho_s(0) = \frac{3}{4W_s}$ e W_s , a largura da banda s . Sob a hipótese de bandas homotéticas, a banda d se relaciona com a s segundo $W_d = \alpha W_s$ (onde α corresponde ao quociente entre as massas efetivas dos elétrons das bandas s e d : $\epsilon_{dk} = \alpha \epsilon_{sk}$). Consideramos a magnitude da interação atrativa sendo $|U_{dd}| = 2eV$ (ou $|U_{dd}|/\rho_s(0) = 0.1$, no limite $|U_{dd}|/W_s < 1$), a largura da banda $W_s = 10eV$ e o parâmetro $\alpha = 0.1$ e 0.2 . Para a atração interbandas $|U_{sd}|$, consideramos que $|U_{sd}| < |U_{dd}|$ e adotamos o valor $|U_{sd}| = |U_{dd}|/2$, devido ao fato que a banda d é a banda estreita e os elétrons desta são mais localizados, favorecendo, deste modo, o acoplamento $d - d$. Variamos a energia de corte, definida através da expressão $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$, onde $\theta_D = 116K$.

Julgamos ser interessante ressaltar que recentemente, Goslawska e Matlak[56] estudaram o sistema de duas bandas hibridizadas considerando formação de pares intra-

bandas $s - s$ e $d - d$. A possibilidade de formar pares interbandas $s - d$ também foi considerada por estes autores. Eles levaram em conta aproximações de campo médio redistribuindo os termos associados ao acoplamento $s - d$ de modo que, no lugar de formar pares interbandas, a parte diagonal do Hamiltoniano da rede pura contemplasse o caso do sistema ser magnético ou não magnético ($H_0 \Rightarrow H_0^{\bar{m}_0}$). As relações de dispersão em termos da magnetização neste caso têm a forma:

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}_{sk} &= \epsilon_{sk} - \sigma |U_{sd}| \frac{m_d}{2} - \mu + \epsilon_F, \\ \tilde{\epsilon}_{dk} &= \epsilon_{dk} - \sigma |U_{sd}| \frac{m_s}{2} - \mu; \quad \sigma = \uparrow, \downarrow,\end{aligned}$$

onde ϵ_F é a energia de Fermi, μ denota o potencial químico, $|U_{sd}|$ a atração entre elétron s e d e $m_{s,d}$ a magnetização dos elétrons de condução:

$$m_{s,d} = \frac{1}{2} \left(\langle n_{\uparrow}^{s,d} \rangle - \langle n_{\downarrow}^{s,d} \rangle \right). \quad (3.215)$$

O parâmetro de hibridização depende da interação atrativa como

$$V_{\sigma} = V + \frac{|U_{sd}|}{2} \langle d_{-\sigma}^{\dagger} c_{-\sigma} \rangle, \quad (3.216)$$

a dependência com o spin do potencial de hibridização, V_{σ} , é uma consequência da redistribuição escolhida para o acoplamento atrativo interbandas $|U_{sd}|$. Estes autores encontraram que, para uma apropriada escolha dos parâmetros, o sistema possui três temperaturas críticas: T_C (temperatura de Curie), T_{S_1} e T_{S_2} (temperaturas supercondutoras). Estas temperaturas obedecem à seguinte relação: $T_{S_1} < T_C < T_{S_2}$ e, dependendo do intervalo de T , o sistema pode ser:

- i) ferromagnético e normal $\Rightarrow T < T_{S_1}$.
- ii) ferromagnético e supercondutor $\Rightarrow T_{S_1} < T < T_C$.
- iii) paramagnético e supercondutor $\Rightarrow T_C < T < T_{S_2}$.
- iv) paramagnético e normal $\Rightarrow T > T_{S_2}$.

No nosso modelo, assumimos que a rede não perturbada (H_0) é não magnética, $\vec{m}_0 = 0$, e o potencial de hibridização, $V_\sigma \rightarrow V$, é independente de spin. Redistribuímos os termos de maneira a formar pares intra e interbandas, $d-d$ e $s-d$, com o propósito de estudar a presença de ambos os tipos de acoplamentos.

Numa primeira parte, discutimos os resultados dessas grandezas para o caso da hibridização dependente do vetor de onda (V_k) e continuamos com os resultados para uma hibridização independente de k (V_0). Finalmente apresentamos nossas conclusões.

3.9.1 Resultados numéricos para o problema de hibridização V_k

No que se segue, o parâmetro de hibridização é considerado como dependente do vetor de onda \mathbf{k} , V_k . Apresentamos nossos resultados numéricos para a temperatura crítica $T_{c,r}$, o parâmetro de ordem $\Delta_r(0)$, as energias das quasipartículas $\omega_r(k)$, a razão $\epsilon_r = 2\Delta_r^*(0)/K_B T_c$, o coeficiente isotópico γ_r e o salto do calor específico ΔC . Para o sistema acoplado, apresentamos os resultados para \bar{T}_c e $\bar{\Delta}_r^*(0)$.

Também apresentamos os resultados para o parâmetro de ordem $\Delta_r(T)$ e para o salto do calor específico ΔC em função da variável adimensional T/θ_D e $T_{c,dd}/\theta_D$, respectivamente.

A temperatura crítica $T_{c,r}$, o parâmetro de ordem $\Delta_r(0)$ e a razão $\epsilon_r = 2\Delta_r(0)/k_B T_{c,r}$

Na figura 3.1, mostramos o comportamento das temperaturas críticas $T_{c,r}$ obtido a partir das equações de auto-consistência (3.56), quando (a) $r = dd$ e (b) $r = sd$ como função da hibridização V_0 (adimensional), para duas frequências de corte ($\theta_D, 2\theta_D$) e dois valores do parâmetro α ($\alpha = 0.1; 0.2$).

Em (a) observa-se que a temperatura do par intrabandas $r = dd$ diminui à medida que aumenta a hibridização, seguindo um comportamento típico BCS. No intervalo $V_0 \in [0, 0.4]$, $T_{c,dd}$ é estável, o que ilustra a estabilidade do par de Cooper $d-d$ sob efeito da hibridização eletrônica. Fora desse intervalo, $T_{c,dd}$ vai a zero, num valor de V_0 que independe de α e θ .

Em (b) observa-se para o par interbandas ($r = sd$), a existência de um valor crítico de hibridização V_c no qual $T_{c,sd}$ se anula. Este valor crítico depende unicamente do parâmetro α diferentemente do resultado obtido na Refs.[10], onde essa criticalidade é proveniente da competição entre o gap de hibridização e o gap supercondutor. Notamos que quando duplicamos a frequência de corte duplicamos a temperatura crítica em praticamente todo o intervalo de hibridização.

Podemos escrever a seguinte relação entre $T_{c,r}$ e θ_D :

$$\frac{T_{c,r}(\Theta_D)}{\Theta_D} = \frac{T_{c,r}(2\Theta_D)}{2\Theta_D} = \dots = \frac{T_{c,r}(n\Theta_D)}{n\Theta_D}, \quad (3.217)$$

deste modo, este quociente permanece constante. No gráfico (c), comparamos $T_{c,dd}$ com $T_{c,sd}$ vs V_0 e observamos que $T_{c,dd} \gg T_{c,sd}$ para todo o intervalo de hibridização. Notamos que, quando $V = V_c \simeq 0.44$, a temperatura $T_{c,sd}$ é nula, enquanto que a $T_{c,dd} = T_{c,dd}^{max}$, onde $T_{c,dd}^{max}$ é praticamente a temperatura crítica BCS($V_0 = 0$). O comportamento descrito acima é observado para todas as frequências estudadas e os valores de α por nós considerados.

Observamos que a temperatura BCS($V_0 = 0$) associada ao acoplamento $d-d$ depende de α , enquanto que $T_{c,sd}(V_0 = 0, \alpha = 0.1) = T_{c,sd}(V_0 = 0, \alpha = 0.2)$.

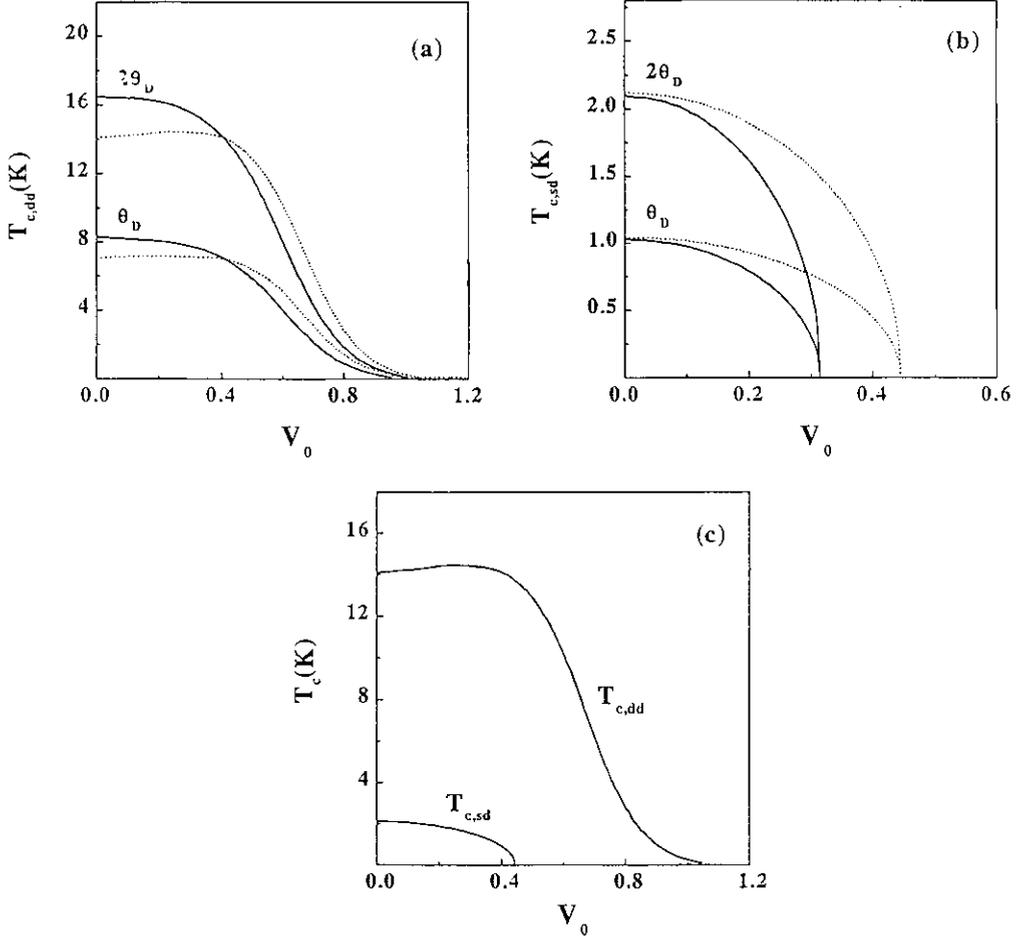


Figura 3.1: $T_{c,r}$ vs V_0 para (a) os pares intra ($r = dd$) e (b) inter ($r = sd$) -bandas para $\alpha = 0.1$ (linhas sólidas) e $\alpha = 0.2$ (linhas pontilhadas) e frequências de Debye $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$. Assumimos para a interação atrativa intrabandas $|U_{dd}| = 2eV$, para a interbandas $|U_{sd}| = |U_{dd}|/2 = 1eV$ e largura de banda $W_s = 10eV$. Em (c) são comparadas as temperaturas críticas $T_{c,dd}$ e $T_{c,sd}$ vs V_0 para $\alpha = 0.2$, $|U_{sd}|/|U_{dd}| = 1/2$ e $2\theta_D$.

Na seção 2.6.2 encontramos que é possível obter expressões analíticas para as temperaturas $T_{c,r}$, essas expressões têm limitações no que se refere à existência de um valor crítico ou "ponto singular" de hibridização V_c . Neste caso, as aproximações realizadas no cálculo das expressões analíticas, eqs.(3.64), deixam de valer, porque nas vizinhanças de V_c , as temperaturas devem ser calculadas das equações de auto-consistência(3.56).

Entretanto, no caso do par híbrido $s - d$, esse ponto é também um zero da equação que determina $T_{c,sd}$ e deste modo $T_{c,sd}$ coincide tanto na expressão analítica quanto na auto-consistente.

Na figura 3.1 (b), $T_{c,sd}$ se anula no potencial crítico $V_c = \sqrt{\alpha}$. Para $\alpha = 0.1$ obtemos $V_c(\alpha) = 0.31$ e para $\alpha = 0.2$, $V_c(\alpha) = 0.44$. Estes valores indicam que à medida que aumentamos α aumenta o intervalo de hibridização, no qual a supercondutividade ocorre. Analiticamente, V_c pode ser calculado a partir da raiz $\omega_{n=2}(\alpha, V_0^2) = 0$. No caso dos acoplamentos $d - d$, o valor crítico V_c corresponde a uma singularidade evitável.

Na figura 3.2 (a), comparamos as temperaturas supercondutoras $T_{c,r}$ de ambos os acoplamentos, calculada a partir das equações de auto-consistência (linhas sólidas) e analíticas (linhas pontilhadas). Na figura inserida (b) $T_{c,sd}$ coincide para os dois cálculos, enquanto que para o acoplamento $d - d$ observam-se divergências entre os dois resultados.

Optamos deste modo, por realizar os cálculos para $T_{c,r}$, empregando as equações de auto-consistência (3.56) para ambos os acoplamentos.

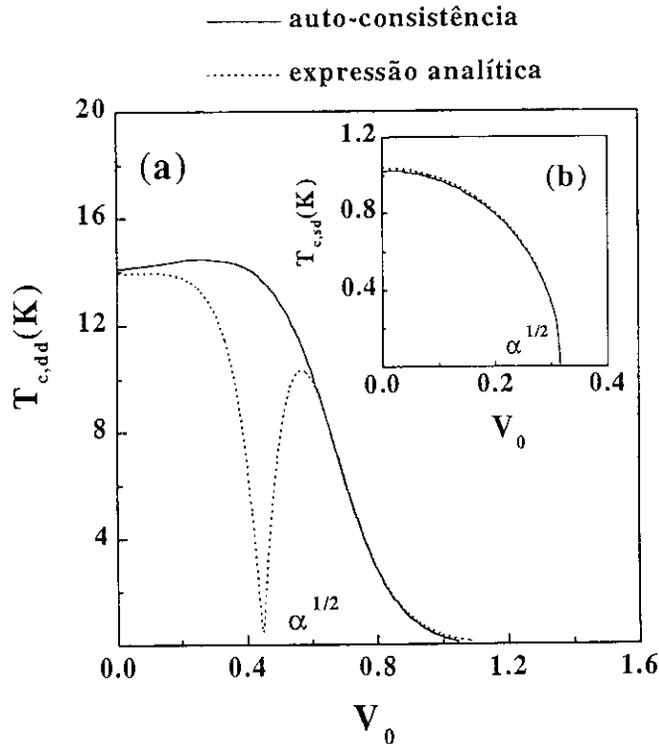


Figura 3.2: Comparação dos resultados numéricos obtidos a partir das expressões de auto-consistências (3.56) e das analíticas (3.64) para (a) $T_{c,dd}$ e valores dos parâmetros: $\alpha = 0.2$ e $2\theta_D$ e para (b) $T_{c,sd}$ realizando os cálculos com $\alpha = 0.1$ e θ_D .

Na seção 2.8, realizamos os cálculos para $V \rightarrow 0$ e encontramos que também é possível obter expressões analíticas para $T_{c,r} \rightarrow \tilde{T}_{c,r}$ quando $V = V_k$. Destes cálculos surge mais uma limitação, desta vez relacionada ao parâmetro α . No caso aproximado o valor crítico de hibridização (\tilde{V}_c) tem a seguinte expressão:

$$\tilde{V}_c(\alpha) = [\alpha(1 - \alpha)]^{1/2} \simeq \sqrt{\alpha} = V_c. \quad (3.218)$$

Para que os resultados provenientes das expressões exatas e aproximadas coincidam α deve estar compreendido no intervalo $\alpha \in [0, 0.2]$. O comportamento das raízes $\omega_n(\alpha, V_0^2, \Delta_r(0) = 0)$ com V_0 , é mostrado na figura (3.3). Observamos que $\omega_{n=2}$ se anula no valor $V_c = \sqrt{\alpha}$. A raiz $\omega_{n=1}$ sempre aumenta com V_0 como mostrado na figura 3.3.

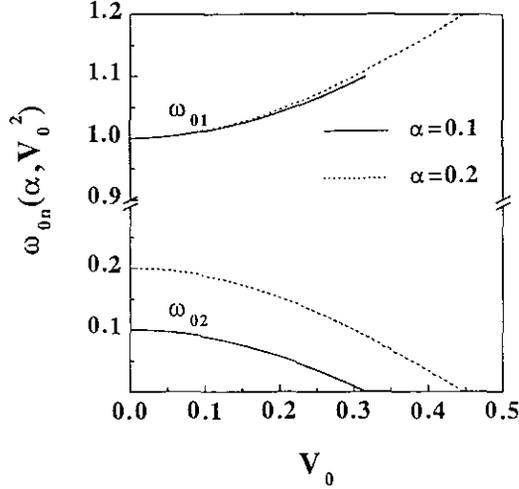


Figura 3.3: As raízes ω_n como função da hibridização. Notar que para $n = 2$ a raiz se anula no valor $V_c = \sqrt{\alpha}$, enquanto que, para $n = 1$, ela aumenta com V_0 .

Calculamos o parâmetro de ordem supercondutora $\Delta_r(0)$ a partir das eqs.(3.43), fazendo a substituição $V \rightarrow V_0 z$. Na figura 3.4 (b) e (c), observamos que $\Delta_{sd}(0)$ segue o comportamento da temperatura supercondutora associada ao par $T_{c,sd}$, conforme V_0 aumenta e se anula no valor crítico de hibridização $V_c = \sqrt{\alpha}$, no qual $T_{c,sd} = 0$. A dependência do parâmetro $\Delta_{sd}(0)$ com a frequência de corte pode se resumir segundo a expressão:

$$\Delta_{sd}(\theta_D) = \frac{\Delta_{sd}(2\theta_D)}{2} = \dots = \frac{\Delta_{sd}(n\theta_D)}{n}, \quad (3.219)$$

que apresenta o mesmo comportamento que se observa nas temperaturas $T_{c,r}$, para $r = dd$ e $r = sd$ ao variarmos θ_D . Estudamos a influência do parâmetro α em $\Delta_{sd}(0)$ e observamos que, ao aumentarmos α , aumenta o intervalo de hibridização no qual o sistema está na fase supercondutora ($V_c(\alpha = 0.2) > V_c(\alpha = 0.1)$). Nos gráficos 2.4 (a) e (d), estudamos o comportamento de Δ_{dd} em termos de V_0 . Em (a) para $\alpha = 0.1$ observamos a estabilidade do par $d - d$ no intervalo de hibridização $V_0 \in [0, \sim 0.4]$. À medida que aumentamos $V_0 (> 0.4)$ Δ_{dd} decresce com um comportamento típico BCS.

No gráfico 3.4 (c) para $\alpha = 0.2$, Δ_{dd} aumenta partindo do seu valor BCS até determinado valor de V_0 ($V_c = \sqrt{\alpha}$) a partir do qual Δ_{dd} decresce, conforme V_0 aumenta. A seta indica o máximo em Δ_{dd} que corresponde no gráfico (d) ao valor crítico de hibridização, para o qual Δ_{sd} se anula. O "máximo" em Δ_{dd} depende dos parâmetros $|U_{dd}|$, W_s e α , como mostrado na figura 3.5. Cálculos realizados para $\alpha = 0.3$ e $\alpha = 0.4$ mostram que, à medida que aumentamos α , o máximo se desloca para valores maiores de hibridização.

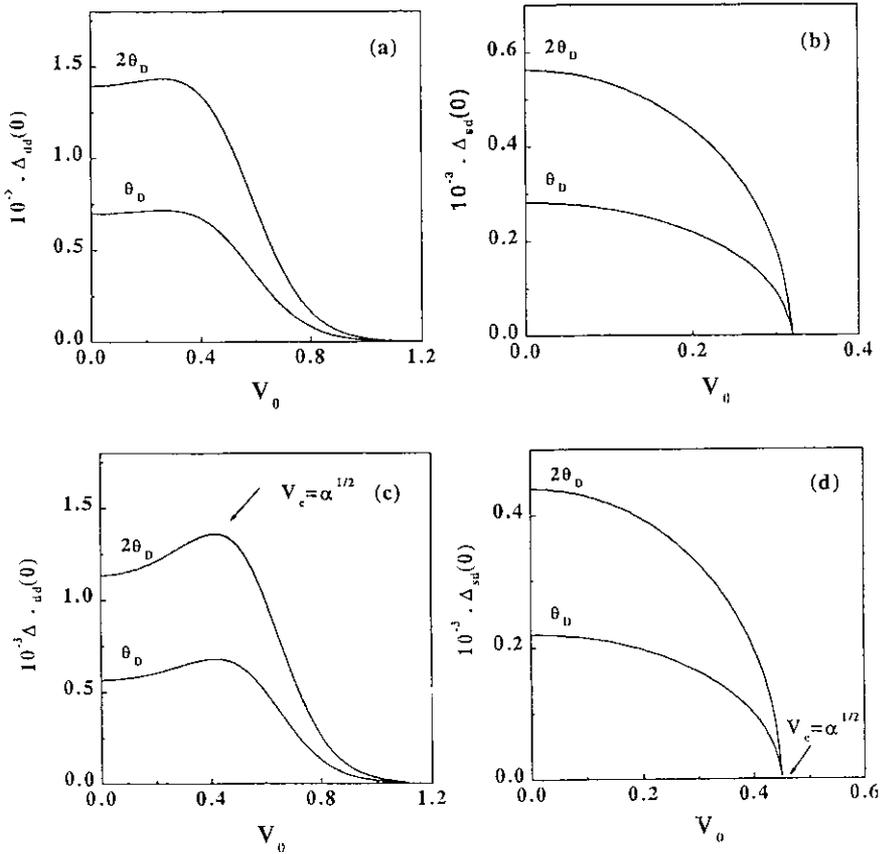


Figura 3.4: $\Delta_r(0)$ vs V_0 . Em (a) e (c) para $r = dd$ consideramos $\alpha = 0.1$ e $\alpha = 0.2$, respectivamente. Em (b) e (d) com $r = sd$ para os mesmos valores de α . Variamos θ_D e assumimos $|U_{dd}| = 2eV$, $|U_{sd}| = |U_{dd}|/2$ e $W_s = 10eV$.

Na figura 3.5 (a), para α , θ_D e W_s fixos, estudamos a influência de $|U_{dd}|$ no comportamento de $\Delta_{dd}(0)$ e observamos que, quando aumentamos $|U_{dd}|$ de 2 a 4 eV, o parâmetro de ordem $\Delta_{dd}(0)$ decresce monotonicamente do seu valor BCS para valores de hibridização $V_0 > 0.4$. Por outro lado, um comportamento semelhante se observa quando diminuimos a largura de banda W_s , como mostrado no gráfico (b) para $|U_{dd}| = 2\text{eV}$, $\alpha = 0.2$ e $2\theta_D$, pois como vimos anteriormente nas equações de auto-consistência do sistema, o prefator que multiplica a integral tanto depende de $|U_{dd}|$ quanto de W_s e segundo o quociente $|U_{dd}|/W_s$. Em 3.5 (c), observa-se a influência de α no "máximo" observado em $\Delta_{dd}(0)$ para $V_0 = V_c$, de tal forma que para $\alpha = 0.5$ não existe mais o "máximo" em $\Delta_{dd}(0)$. Nesta última situação, observa-se que Δ_{dd} se afasta do valor BCS para valores de hibridização $V_0 \simeq 0.30 < 0.4$.

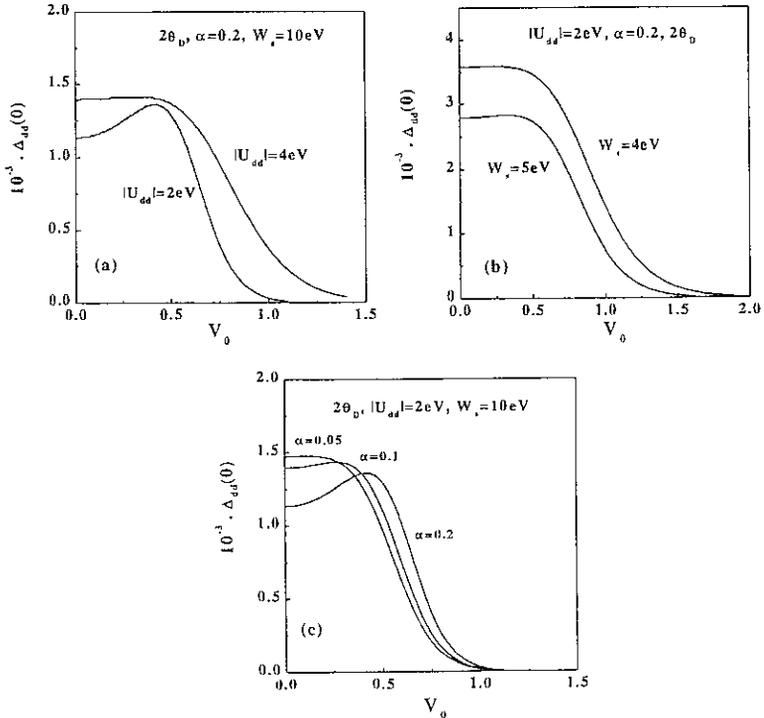


Figura 3.5: Dependência de $\Delta_{dd}(0)$ em função da hibridização V_0 para valores específicos: (a) da interação atrativa $|U_{dd}|$, (b) da largura de banda W_s e (c) da relação entre as massas efetivas dos elétrons das bandas s e d .

Na figura 3.6, comparamos $\Delta_{dd}(0)$ com $\Delta_{sd}(0)$ e verificamos que $\Delta_{dd}(0) \gg \Delta_{sd}(0)$, conforme $T_{c,dd} \gg T_{c,sd}$ em todo o intervalo de hibridização estudado. Observa-se que, quando $V_0 = V_c$, $\Delta_{dd}(0)$ atinge seu máximo valor e $\Delta_{sd}(0)$ é nulo e que tanto $T_{c,dd}$ quanto Δ_{dd} se aproximam de zero para valores de hibridização que independem de α e θ_D , mas que dependem da largura da banda W_s e da intensidade de acoplamento do par $d-d$ ($|U_{dd}|$), como já mencionado quando discutimos a figura 3.5.

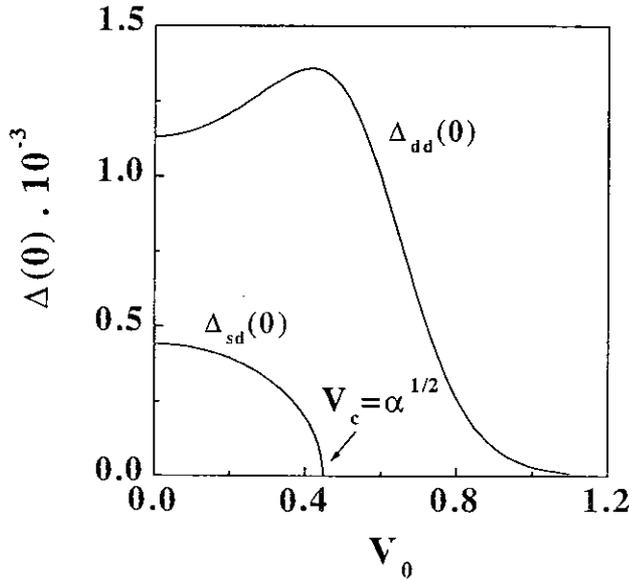


Figura 3.6: Comparação de $\Delta_r(0)$ em função de V_0 , para $r = dd$ e $r = sd$. Observamos que no valor $V_c = \sqrt{\alpha}$, o parâmetro de ordem $\Delta_{sd}(0)$ é nulo, enquanto que o $\Delta_{dd}(0)$ atinge seu máximo valor. Assumimos $|U_{dd}| = 2eV$, $W_s = 10eV$ e $2\theta_D$.

A partir dos valores de $\Delta_r(0)$ e $T_{c,r}$, calculamos a razão $\epsilon_r^* = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_c$ renormalizada ao valor BCS ($\epsilon_{BCS} = 3.55$), considerando $\Delta_r^* = |U_r|\Delta_r$. Na figura 3.7 (a) e (c), observamos que $\epsilon_{dd}^*/\epsilon_{BCS}$ se afasta pouco do valor BCS no intervalo $V_0 \in [0, \sim 0.8]$. Mas, à medida que aumenta a hibridização, essa razão alcança um valor máximo, após o qual $\epsilon_{sd} \ll \epsilon_{BCS}$.

Para o par $s-d$, o quociente alcança valores consideravelmente maiores que o BCS, à semelhança do que ocorre com HTSC, sendo que para todos os valores dos parâmetros $(\alpha; \theta_D)$ estudados, obtemos $\epsilon_{sd} > \epsilon_{BCS}$ como se mostra na figura (3.7) (b) e (d). Próximo de V_c , ϵ_{sd} aumenta consideravelmente comparado ao resultado BCS, conforme $T_{c,sd}$ vai a zero. Em (e) e (f), comparamos para uma dada frequência, os efeitos do parâmetro α no valor de ϵ_r^* . Notamos que, no caso dos pares $d-d$, α não tem praticamente influência no quociente, enquanto que, para os pares $s-d$, à medida que aumentamos α , ϵ_{sd}^* diminui.

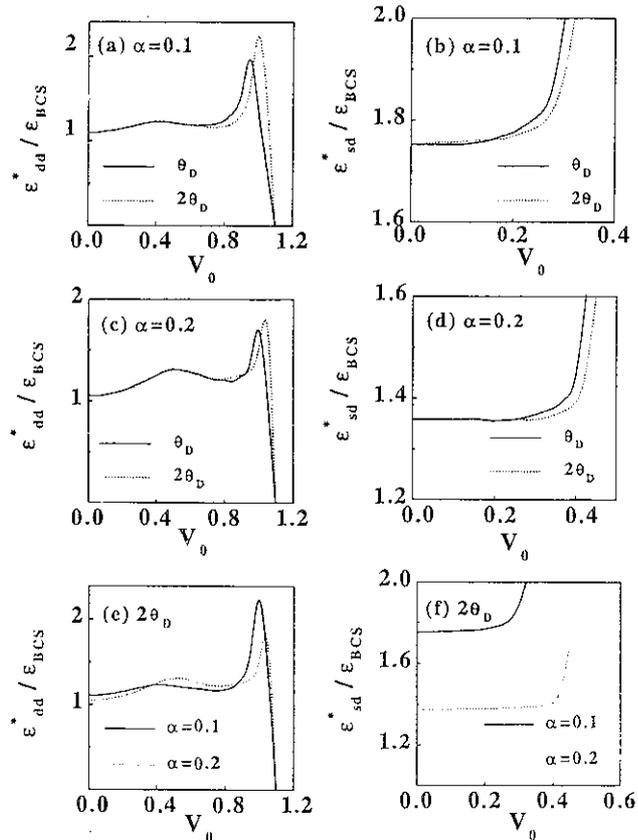


Figura 3.7: $\epsilon_r^* = 2\Delta_r^*(0)/k_B T_{c,r}$ ($r = sd, dd$), renormalizado ao valor $\epsilon_{BCS} = 3,55$, para alguns valores de α e frequência de corte $2\theta_D$, como função da hibridização V_0 .

O parâmetro de ordem supercondutora associado ao acoplamento $d-d$ é mostrado na figura 3.8 como função da temperatura T e renormalizado ao valor $\Delta(0)$, que corresponde ao valor do parâmetro de ordem supercondutora calculado para $T = 0K$ e $V_0 = 0$.

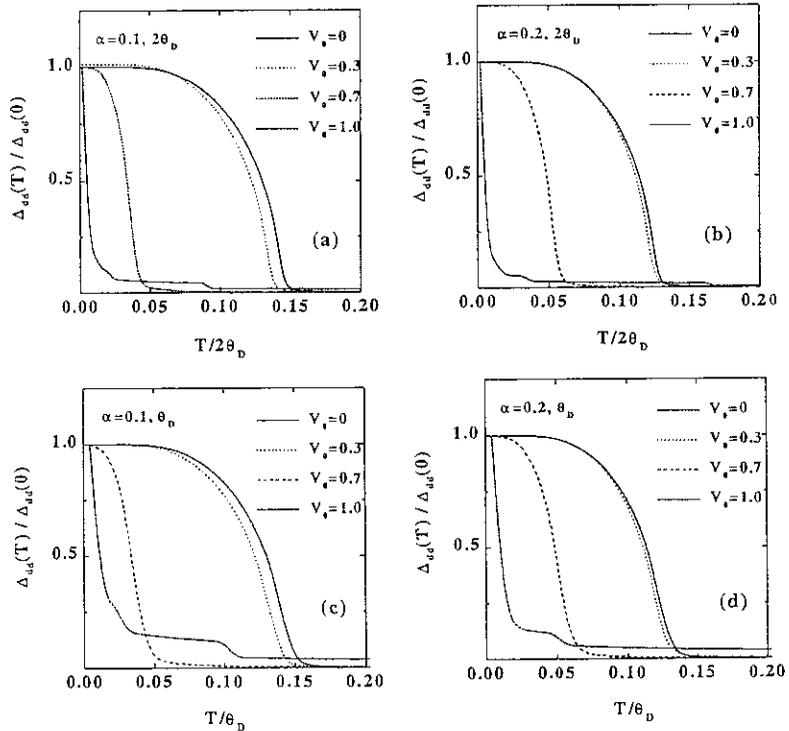


Figura 3.8: $\Delta_{dd}(T)/\Delta_{dd}(0)$ vs T/θ_D . Em (a) e (b) para uma dada frequência de corte $2\theta_D$, consideramos dois valores do parâmetro α , $\alpha = 0.1$ e $\alpha = 0.2$. Em (c) e (d), para θ_D , consideramos os mesmos valores de α . Assumimos $|U_{dd}| = 2eV$ e $W_s = 10eV$.

Podemos observar que, à medida que aumentamos a hibridização, a magnitude do parâmetro de ordem é menor, consistentemente com os resultados obtidos quando $T = 0K$ para ambos os valores adotados para α . $\Delta(T)$ decresce, conforme T aumenta e se anula, para $T = T_c$. Observamos que o efeito de aumentar α é de diminuir o valor de T_c , como mostrado na figura 3.9, onde também podemos observar que o comportamento de $\Delta_{dd}(T)/\Delta_{dd}(0)$ muda à medida que aumentamos a hibridização.

Para valores próximos de 1.0, $\Delta_{dd}(T)/\Delta(0)$ decresce exponencialmente a zero, enquanto que para valores menores de V_0 existe um valor crítico de T_c em torno de $T \sim 0.15\theta_D$, como mostrado na figura (3.8) (a) a (d).

Na figura 3.9, comparamos a influência dos parâmetros α e θ_D sobre o parâmetro de ordem supercondutora $\Delta_{dd}(T)/\Delta(0)$, em que podemos observar que $\Delta_{dd}(T)/\Delta(0)$ é independente da frequência de corte no intervalo de temperaturas $T/\theta_D \in [0, 0.11]$. Na mesma figura, observamos o efeito de α sobre $\Delta_{dd}(T)/\Delta(0)$.

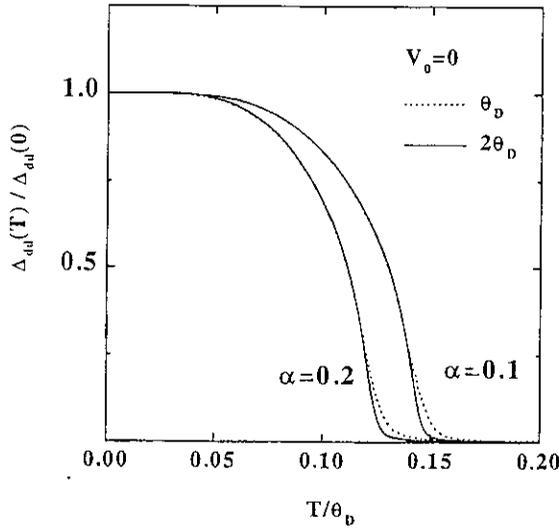


Figura 3.9: Influência da frequência de corte θ_D e do parâmetro α no valor de $\Delta_{dd}(T)/\Delta_{dd}(0)$ como função da temperatura renormalizada T/θ_D para $V_0 = 0$ (BCS). Assumimos $|U_{dd}| = 2eV$ e $W_s = 10eV$.

O parâmetro de ordem como função da temperatura T correspondente ao acoplamento interbandas $s - d$ é mostrado na figura 3.10.

Observamos que, contrariamente ao acoplamento $d-d$, a temperatura crítica na qual $\Delta_{sd}(T) = 0$, independe do valor da hibridização para $V_0 \in [0, < V_c]$. Fora desse intervalo e, em particular, para $V_0 = V_c$ o comportamento muda. Observamos também que $\Delta_{sd}(T)$ decai a zero de maneira assintótica conforme T aumenta, sendo que no intervalo de hibridização $V_0 \in [0, < V_c]$ o valor de T_c é independente deste parâmetro.

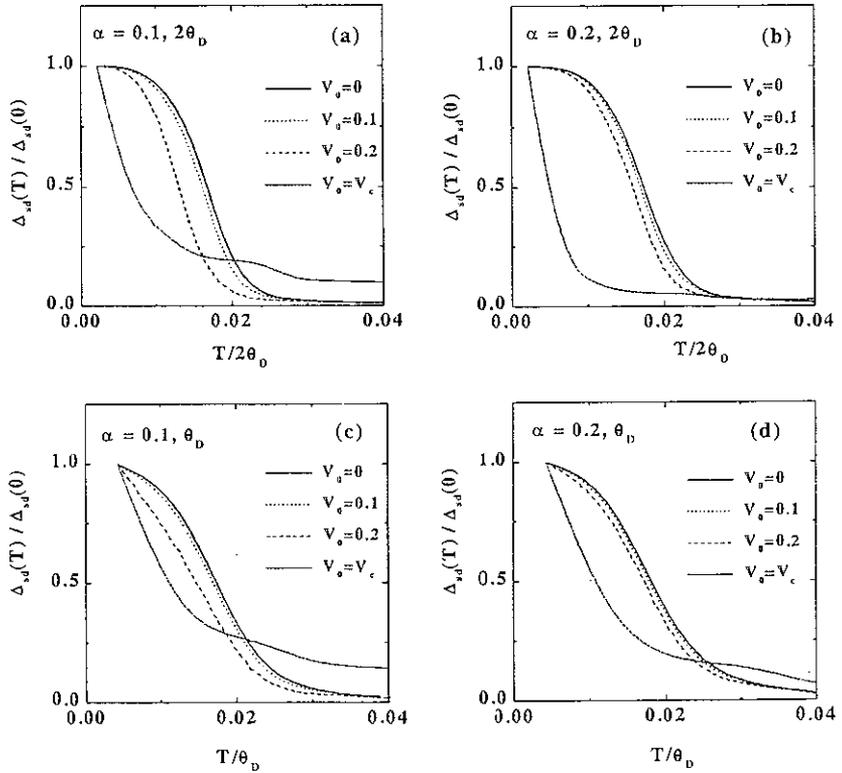


Figura 3.10: $\Delta_{sd}(T)/\Delta_{sd}(0)$ vs T/θ_D . Em (a) e (b) para $2\theta_D$, consideramos $\alpha = 0.1$ e $\alpha = 0.2$. Em (c) e (d), para θ_D e os mesmos valores de α . Assumimos $|U_{sd}| = |U_{dd}|/2 = 1eV$ e $W_s = 10eV$.

Na figura 3.11 verificamos que a frequência tem pouca influência sobre $\Delta_{sd}(T)$ e para valores de $T \in [0.5, 30]K$, sendo que para temperaturas acima deste intervalo o efeito é mais relevante. Notamos que T_c é independente de α e θ_D contrariamente ao acoplamento $d-d$ (vide fig.3.9). É interessante destacar que o comportamento observado para os parâmetros de ordem $\Delta_r(T)$ ($r = dd$ ou sd) como funções de T muda em relação àquele observado quando estudamos o efeito de V_0 sobre $\Delta_{dd}(0)$, o par $d-d$ se comporta como o $s-d$ e vice-versa.

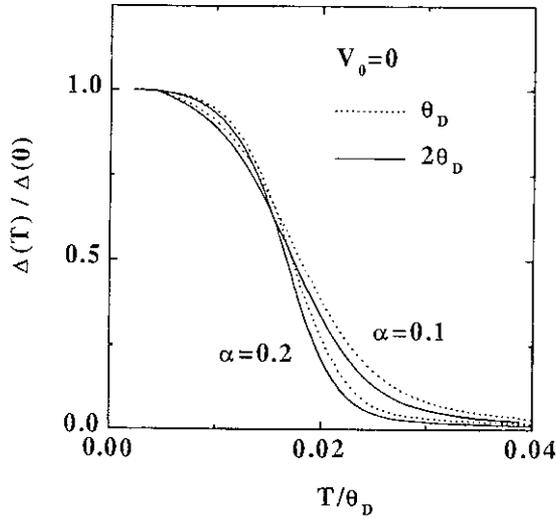


Figura 3.11: Influência da frequência de corte θ_D e do parâmetro α no valor de $\Delta_{sd}(T)/\Delta_{sd}(0)$ como função da temperatura renormalizada T/θ_D para $V_0 = 0$ (BCS). Assumimos $|U_{dd}| = 2eV$ e $W_s = 10eV$.

Espectro de energia das quasipartículas:

Quando consideramos a hibridização dependente de k , o espectro de energia das quasipartículas para o sistema desacoplado é facilmente calculado a partir da relação de dispersão $\omega_n(k)$ dada pela eq.(3.97) para o acoplamento $d-d$ e pela eq.(3.98) para o acoplamento $s-d$, como demonstrado na seção 3.6.3.

Na figura 3.12 (a-d), mostra-se o comportamento dos dois ramos das quasipartículas correspondentes aos pares $d-d$ para $\alpha = 0.2$ e frequências de corte θ_D (linhas sólidas) e $2\theta_D$ (linhas pontilhadas). Observamos que a hibridização influencia ambos os ramos, sendo mais pronunciado o seu efeito na raiz $\omega_{(n=2)}$. O comportamento do ramo $\omega_{(n=1)}$ indica o caráter itinerante das quasipartículas, enquanto que ω_2 se torna sem dispersão a partir de determinado valor de k , indicando gradualmente a localização das quasipartículas, como mostrado no gráfico (b) para $V_0 = 0.4$ (V_0 , no caso da hibridização ser dependente de k , é um adimensional). Neste valor de hibridização $T_{c,dd}$ se desvia do valor BCS.

No gráfico (a) para $V_0 = 0$ podemos observar a repulsão das energias das quasipartículas. À medida que aumentamos V_0 a repulsão se torna mais evidente, como mostrado em (b) e (c). Em (e) e (f), para uma dada frequência de corte ($2\theta_D$), a dependência da relação de dispersão com o parâmetro α mostra que o efeito de α é mais pronunciado no ramo ω_2 do que no ramo ω_1 . No gráfico (e), quando $V_0 = 0.4$ ($T_{c,dd} \simeq T(V_0 = 0) \equiv T(BCS)$), observamos que α não tem influência considerável sobre os dois ramos de $\omega(k)$, mas quando entramos no intervalo de V_0 em que a temperatura associada ao par se afasta consideravelmente da temperatura BCS, i.e., $V_0 = 0.6$, o efeito deste parâmetro na dispersão das quasipartículas, como se observa no gráfico (f), se torna relevante.

O efeito da frequência de corte θ_D na relação de dispersão $\omega(k)$ é mostrado nos gráficos (a-d), onde observamos que o ramo ω_1 é independente de θ_D para valores de $k > 0.0025$, sendo que, para valores menores de k , ω_1 aumenta quando aumentamos a frequência, verificando-se ainda que, em determinados intervalos de k , que ao duplicar θ_D , ω_1 duplica seu valor. Por outro lado, para valores muito pequenos de k , o ramo ω_2 é independente de θ_D e varia linearmente com k . Para valores maiores de k , a dispersão do ramo ω_2 aumenta conforme θ_D aumenta. Em (d), para $V_0 = 1.0$ os dois ramos ω_1 e ω_2 são independentes de θ_D . Neste valor de hibridização, $\Delta_{dd} \sim 10^{-5} \ll \Delta_{BCS}$, para ambas frequências de corte.

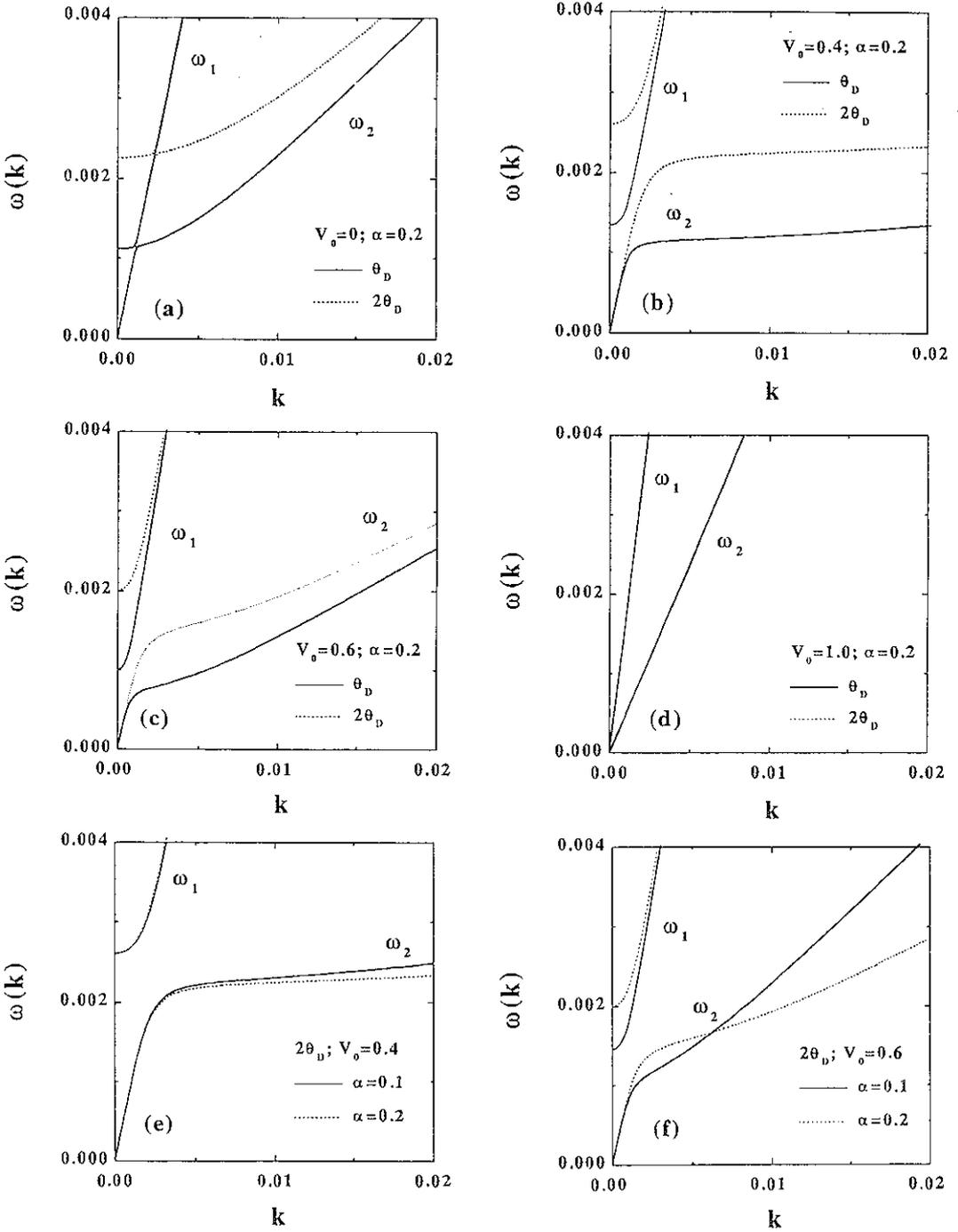


Figura 3.12: Comportamento das quasipartículas para o par $d-d$ com frequências de corte θ_D e $2\theta_D$, através do seu espectro $\omega(k)$ e para diferentes valores de V_0 (a-d). Em (e-f), mostra-se o efeito do parâmetro α sobre as energias das quasipartículas $\omega(k)$.

Na figura 3.13, são mostrados os resultados numéricos para as relações de dispersão do par interbandas $s - d$. Consiste com o resultado $\Delta_{qp, sd}^{\pm} = \Delta_{sd}(0)$, verificamos, para $k = 0$, que $\omega_1(k = 0) = \omega_2(k = 0)$. Diferentemente do acoplamento $d - d$, onde este valor depende dos parâmetros envolvidos no sistema (α, V_0, θ_D) . Assim, podemos dizer que o efeito da hibridização é de deixar o ramo ω_2 sem dispersão à medida que se aproxima do valor crítico $V_0 = V_c$ (c-d).

Também notamos que o efeito da frequência de corte é mais pronunciado para o ramo ω_2 do que para o ramo ω_1 , para os dois tipos de acoplamentos, sendo que se torna mais evidente quando tratamos a dispersão dos pares $d - d$. Em V_c , o ramo ω_2 praticamente não responde ao efeito de θ_D , característico de um regime predominantemente localizado. Entretanto, o ramo ω_1 revela o caráter itinerante das quasipartículas para ambos os acoplamentos, observando-se uma pequena variação com α e θ_D para baixas energias, enquanto que é praticamente independente destes parâmetros para valores de k superiores a $0.0025eV$.

No entanto, o efeito de α na dispersão dos pares $s - d$ para uma dada frequência de corte ($2\theta_D$), é mais evidente em ω_2 do que no ramo positivo, como se mostra nos gráficos (e) e (f). Em (f), observamos que, para $\alpha = 0.1$, o ramo ω_2 se torna sem dispersão, enquanto que, para $\alpha = 0.2$ (linha pontilhada), ainda revela um caráter itinerante.

Note-se que neste gráfico para $V_c(\alpha = 0.1) = 0.31$, $T_{c, sd}$ e $\Delta_{sd}(0)$ são nulos (vide figuras 3.1 e 3.4), enquanto que, para $\alpha = 0.2$, o sistema ainda se encontra na fase supercondutora.

Não observamos repulsão de níveis no espectro de energias das quasipartículas para o emparelhamento $s - d$.

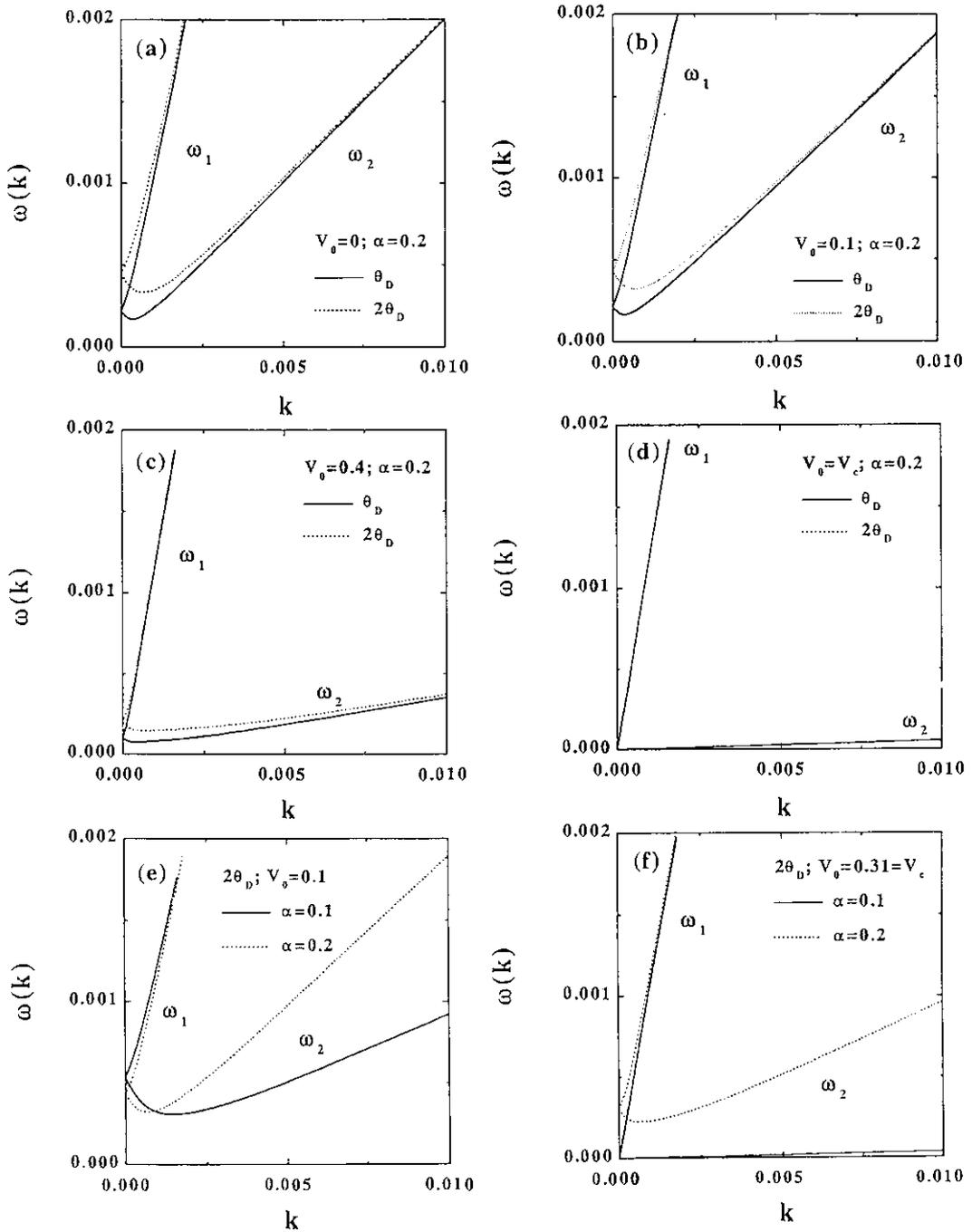


Figura 3.13: Comportamento das quasipartículas do emparelhamento $s - d$ para frequências de corte θ_D e $2\theta_D$, através do seu espectro $\omega(k)$ e para diferentes valores de V_0 (a-d). Em (e-f), apresenta-se o efeito do parâmetro α em $\omega(k)$.

O comportamento das curvas de dispersão do par $s - d$, em função da energia, apresenta um mínimo, a partir do qual $\omega(k)$ aumenta e se torna mais suave à medida que aumentamos a hibridização. De um modo geral, o espectro das quasipartículas, neste caso, é diferente do comportamento análogo para o par intrabanda $d - d$.

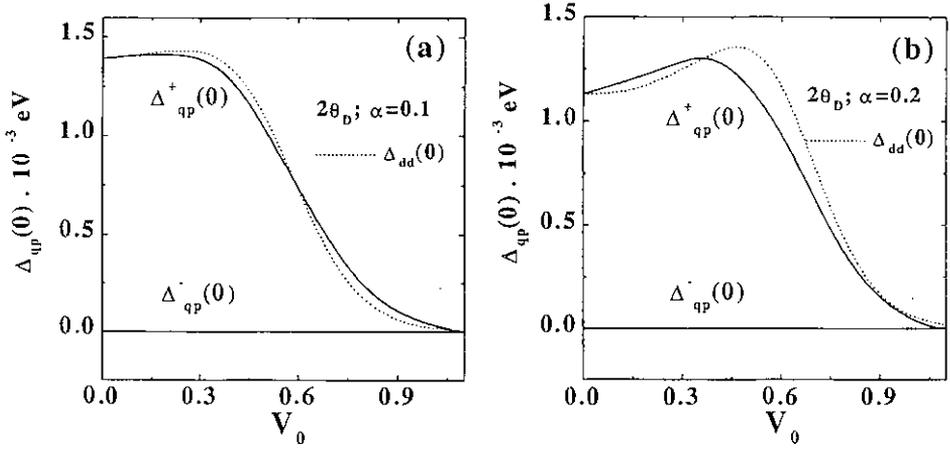


Figura 3.14: $\Delta_{qp}(0)$ vs V_0 para o par $d - d$, obtido diretamente dos gráficos $\omega(k)$ vs k associados ao par intrabandas quando $k = 0$ para $\alpha = 0.1$ e $\alpha = 0.2$ e frequência de corte $2\theta_D$.

Diretamente do conjunto de gráficos das figuras 3.12 e 3.13 para $k = 0$, também obtivemos os parâmetros de ordem $\Delta_{dd}(0)$ e $\Delta_{sd}(0)$ em função de V_0 , respectivamente. Nas figuras 3.14 e 3.15, observa-se que o resultado analítico da seção 3.6.3:

$$\Delta_{qp}^+|_{r=dd} = \Delta_{dd} \quad (3.220)$$

$$\Delta_{qp}^-|_{r=dd} = 0, \quad (3.221)$$

é verificado para os pares intrabandas $d - d$, sendo que

$$\Delta_{qp}^\pm|_{r=sd} = \Delta_{sd}, \quad (3.222)$$

no caso do par interbandas $s - d$ e para todas as frequências de corte e valores do parâmetro α (linhas sólidas) considerados. Por simplicidade, mostramos alguns

destes resultados que comparamos nas figuras 3.14 e 3.15 com os resultados obtidos das auto-consistências (3.43) (linhas pontilhadas).

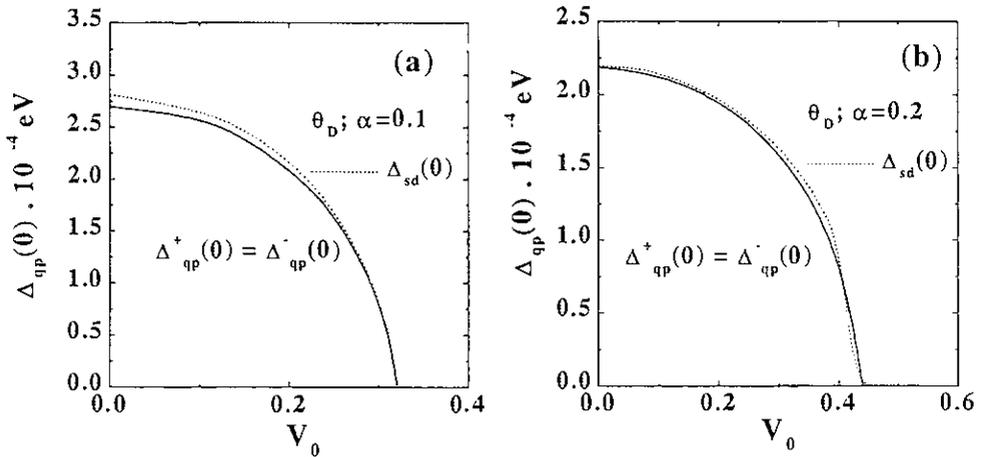


Figura 3.15: $\Delta_{qp}(0)$ vs V_0 para o par $s - d$, obtido diretamente dos gráficos $\omega(k)$ vs k associados ao par interbandas quando $k = 0$ para $\alpha = 0.1$ e $\alpha = 0.2$ e frequência de corte θ_D .

Propriedades termodinâmicas do sistema supercondutor: coeficiente isotópico γ_r e salto do calor específico ΔC_r :

Na figura 3.16 (a) o coeficiente isotópico $\gamma_{dd}^* = \gamma_{dd}/\gamma_{BCS}$ se comporta de tal modo que, à medida que V_0 aumenta, γ_{dd} se afasta muito do valor BCS. Próximo do potencial para o qual $T_{c,dd} \rightarrow 0$, γ_{dd} diminui drasticamente ($\gamma_{dd} \sim 0.2\gamma_{BCS}$). Seguindo o comportamento da temperatura crítica associada ao par $s - d$, observamos na figura 3.16 (b) que γ_{sd} , perto de V_c , assume valores bem abaixo do valor BCS, enquanto que para valores muito pequenos de V_0 este coeficiente tem o valor convencional.

Notar que, tanto o emparelhamento $s - d$, quanto o $d - d$ contribuem para reduzir o efeito isotópico quando comparado com o resultado BCS, como tem sido observado em sistemas supercondutores para metais de transição e supercondutores de altas temperaturas[74]. A frequência de corte θ_D não tem efeitos relevantes no coeficiente isotópico.

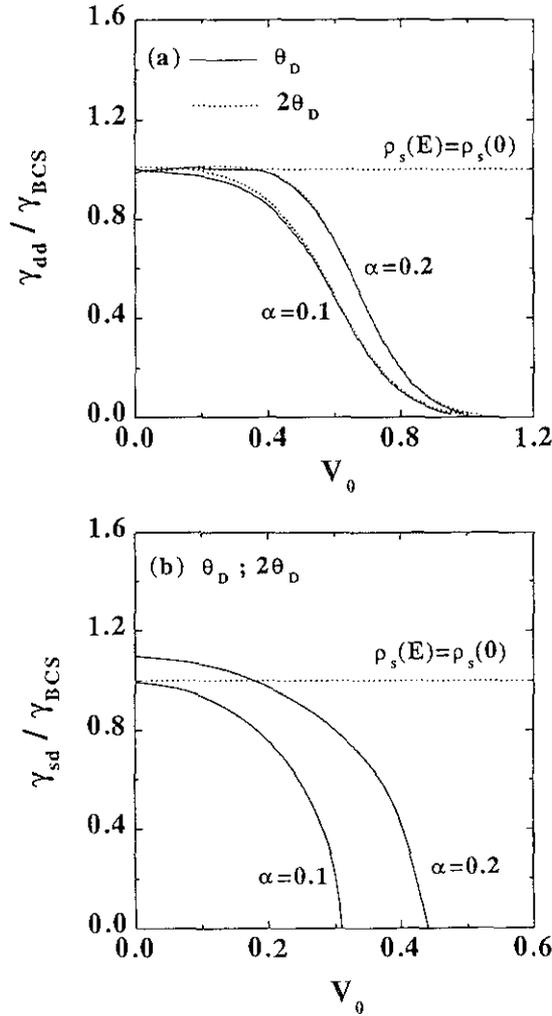


Figura 3.16: Coeficiente isotópico renormalizado γ_r / γ_{BCS} vs V_0 para diferentes valores de α e frequências de corte θ_D . Em (a) $r = dd$ e em (b) $r = sd$.

Apêndices

A O Método das funções de Green:

Neste Apêndice, apresentam-se brevemente as definições e equações básicas da técnica das funções de Green descritas por Zubarev [54].

Seja X um operador qualquer, define-se:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr} \{ X e^{-\beta(H-\mu N)} \}; \quad Z = \text{tr} \{ e^{-\beta(H-\mu N)} \}. \quad (1.234)$$

onde $\langle \dots \rangle$ indica a média estatística usual, H é a Hamiltoniana do sistema, N o operador de número total de elétrons, $\beta = 1/k_B T$ (k_B a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta) e μ o potencial químico. Sejam agora dois operadores na representação de Heisenberg: ($\hbar = 1$)

$$A(t) = e^{iHt} A(0) e^{-iHt}, \quad (1.235)$$

$$B(t) = e^{iHt} B(0) e^{-iHt}. \quad (1.236)$$

As funções de Green retardada (+) e avançada (-) são definidas por:

$$\ll A(t); B(t') \gg_{\pm} = \mp \theta_{\pm}(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle. \quad (1.237)$$

onde $[A(t), B(t')]_{\eta} = A(t)B(t') - \eta B(t')A(t)$, $\eta = \pm 1$ e $\theta(t)$ é a função de degrau de Heaviside:

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases}. \quad (1.238)$$

As funções de Green (1.237) satisfazem a equação de movimento:

$$i \frac{d}{dt} \ll A(t); B(t') \gg_{\pm} = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle + \ll [A(t), H]_{-}; B(t') \gg_{\pm}. \quad (1.239)$$

Como $\ll A(t); B(t') \gg_{\pm}$ são funções apenas de $(t - t')$, pode-se definir para z real, a transformada de Fourier:

$$\ll A; B \gg_{\pm, z} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ll A(t); B(0) \gg_{\pm} e^{izt} dt. \quad (1.240)$$

No caso da função de Green retardada, a integral (1.240) converge também para valores complexos de z , desde que $\text{Im}(z) > 0$. Desta maneira, a definição de $\ll A; B \gg_{+}$ pode ser estendida para o plano complexo e é uma função regular na parte superior do plano complexo z . De maneira análoga, $\ll A; B \gg_{-}$ é regular na parte inferior do plano. Podemos, portanto, introduzir a definição:

$$\ll A; B \gg_z = \begin{cases} \ll A; B \gg_{+, z} & \text{se } \text{Im}(z) > 0 \\ \ll A; B \gg_{-, z} & \text{se } \text{Im}(z) < 0 \end{cases}, \quad (1.241)$$

que é regular em todo o plano complexo z , exceto sobre o eixo real. A partir das equações (1.239) e (1.240) obtém-se a equação de movimento dos propagadores:

$$z \ll A(t); B(t') \gg_z = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \ll [A(t), H]_{-}; B(t') \gg_z, \quad (1.242)$$

e a relação fundamental de Zubarev[54] que relaciona a média térmica $\langle BA \rangle$ com as funções de Green:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = i \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dz [\ll A; B \gg_{z+i\delta} - \ll A; B \gg_{z-i\delta}] \left\{ \frac{e^{iz(t-t')}}{e^{\beta(z-\mu)} - \eta} \right\}. \quad (1.243)$$

Utilizando a notação de Hamann [6], o resultado anterior pode ser assim escrito:

$$\langle BA \rangle = F_z[\ll A; B \gg_z]. \quad (1.244)$$

No caso em que os operadores A e B são adjuntos hermitianos pode-se escrever:

$$\langle B(t)A(t) \rangle = -2\text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \ll A; B \gg_z f(z) dz, \quad (1.245)$$

onde

$$f(z) = \frac{1}{e^{\beta(z-\mu)} - \eta}. \quad (1.246)$$

é a função distribuição de Fermi-Dirac.

B Regra de soma de Friedel estendida:

A variação total na densidade de estados causada pela introdução da impureza pode ser calculada pela diferença da parte imaginária da função de Green perturbada $G_{jj}^\sigma(z)$ e a não perturbada $g_{jj}^\sigma(z)$, somando sobre todos os sítios. Fazendo “ $j = l$ ” na equação

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \frac{(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z)[(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} g_{0l}^\sigma(z) + (\alpha - 1) \frac{(\alpha - 1)g_{00}^\sigma(z)\delta_{j0}\delta_{0l} - \alpha(\delta_{j0}g_{0l}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z)\delta_{0l})}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z)[(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \quad (2.247)$$

Esta função de Green descreve a propagação dos elétrons do sítio j para o sítio l sendo espalhado, no sítio da impureza, por um potencial efetivo V_{ef}^σ dependente da energia:

$$V_{ef}^\sigma = (\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \quad (2.248)$$

No caso particular “ $\alpha = 1$ ”, não existe desordem no tunelamento e recupera-se o caso usual discutido na literatura para o problema de impurezas somente com o potencial local, isto é:

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \frac{V_0^\sigma}{1 - V_0^\sigma g_{00}^\sigma(z)} g_{0l}^\sigma(z) \quad , \quad (2.249)$$

após algumas passagens algébricas, este propagador pode ser exibido na forma

$$\begin{aligned} \Delta\rho^\sigma(z) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j (G_{jj}^\sigma(z) - g_{jj}^\sigma(z)) \quad (2.250) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha^2 - 1)g_{00}^\sigma(z) + [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma] \sum_j g_{j0}^\sigma(z)g_{0j}^\sigma(z)}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z)[(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \right\} \end{aligned}$$

lembrando que pode se escrever a seguinte relação:

$$\sum_j g_{j0}^\sigma(z)g_{0j}^\sigma(z) = -\frac{\partial}{\partial z} g_{00}^\sigma(z) \quad (2.251)$$

Substituindo a eq. (2.251) na eq. (2.250), obtém-se que a variação total na densidade de estados para o sistema perturbado (pela introdução de uma impureza) como função

- [79] D. Tristan Jover, R.J. Wijngaarden, H. Wilhelm, R. Griessen, S.M. Loureiro, J.J. Capponi, A. Schilling e H.R. Ott, "Pressure dependence of the superconducting critical temperature of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+y}$ up to 30 GPa", *Phys. Rev. B*, **54**, 4265 (1996).
- [80] J.J. Neumeier e H.A. Zimmermann, "Pressure-dependence of the superconducting transition-temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ as a function of carrier concentration - A test for a simple charge-transfer model", *Phys. Rev. B*, **47**, 8385 (1993).
- [81] E.V.L. Mello e C. Acha, "Extended Hubbard model applied to study the pressure effects in high-temperature superconductors", *Phys. Rev. B*, **56**, 466 (1997).
- [82] T. Takeuchi, Y. Nemoto, K. Itoh, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue e H. Maeda, "Superconducting Properties of V_3Si Multi-filamentary Conductor", *Adv. Cryo. Engine.*, **42** (1996).
- [83] Os dados experimentais das temperaturas críticas da Tabela 6, podem ser obtidos no sitio da Web \Rightarrow <http://www.Google.com>, **palavra chave:** "Superconductivity". Na página n° : 5 entrar em *Superconductivity Concepts*. Ou diretamente no endereço <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/supcon.html>.

da energia é

$$\Delta\rho^\sigma(z) = -\frac{1}{\pi}\text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha^2 - 1)g_{00}^\sigma(z) - [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma] \partial g_{00}^\sigma(z)/\partial z}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \right\} \quad (2.252)$$

A variação total na ocupação de elétrons de spin σ (ΔN^σ) causada pelo potencial efetivo é obtida através da integração da variação da densidade de estados, eq. (2.252), até o nível de Fermi ε_F ,

$$\Delta N^\sigma = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \Delta\rho^\sigma(z) dz = -\frac{1}{\pi}\text{Im} \ln \left\{ \alpha^2 - g_{00}^\sigma(\varepsilon_F) [(\varepsilon_F - \varepsilon_h)(\alpha^2 - 1) + V_0^\sigma] \right\} \quad (2.253)$$

Os potenciais V_0^σ são determinados autoconsistentemente, usando a condição de blindagem de Friedel para a diferença de carga total ΔZ

$$\Delta Z = \Delta N^\uparrow + \Delta N^\downarrow. \quad (2.254)$$

Notar que, na expressão acima, a diferença de carga ΔZ é fixa, enquanto que a variação total na ocupação eletrônica ΔN é variável e depende dos valores dos potenciais V_0^σ que são calculados autoconsistentemente. Esta auto-consistência é feita da seguinte forma: escolhem-se valores iniciais para os potenciais V_0^σ , que satisfazem a condição de Daniel-Friedel e calcula-se a variação na ocupação eletrônica (ΔN) para estes potenciais através da eq. (2.248). Este número deve ser igual a diferença de carga (ΔZ) introduzida pela impureza. Caso contrário, escolhem-se novos valores para os potenciais V_0^σ e repete-se todo processo até que a variação na ocupação eletrônica (ΔN) seja igual à diferença de carga (ΔZ).

C Parâmetros dos "phase-shift":

Levando-se em consideração a seguinte definição

$$F_\lambda(z \pm i\delta) = F_\lambda^R(z) + F_\lambda^I(z), \quad (3.255)$$

com ($\lambda = s, d; z = E + i\delta$) e

$$F_\lambda^R(z) = P \sum_k \frac{1}{E - \epsilon_k^{(s)}}, \quad (3.256)$$

e a parte imaginária

$$F_\lambda^I(z) = \pi \rho_\lambda(z), \quad (3.257)$$

com $\rho_\lambda(z)$ representando a densidade de estados dos elétrons de condução de caráter λ . Introduzindo-se os "phase-shift", podemos escrever

$$F_\lambda(z \pm i\delta) = |F_\lambda(z)| e^{\mp i\lambda(z)}, \quad (3.258)$$

onde

$$|F_\lambda(z)| = \{ [F_\lambda^R(z)]^2 + [F_\lambda^I(z)]^2 \}^{1/2}, \quad (3.259)$$

com

$$\cos \delta_\lambda(z) = \frac{F_\lambda^R(z)}{|F_\lambda(z)|}, \quad (3.260)$$

e

$$\text{sen} \delta_\lambda(z) = \frac{F_\lambda^I(z)}{|F_\lambda(z)|}. \quad (3.261)$$

Temos, então, para o sistema de banda única e de duas bandas as seguintes expressões:

Sistemas a uma banda única s

$$1 - V_{ef}(z)g_{00}(z) = |1 - V_{ef}(z)g_{00}(z)| e^{-in(z)}, \quad (3.262)$$

sendo que

$$V_{ef}(z) = V_{ef}^R(z) + V_{ef}^I(z), \quad (3.263)$$

com

$$V_{ef}^R(z) = \frac{V_0 + (\alpha^2 - 1)(z - \epsilon_c)}{\alpha^2}, \quad (3.264)$$

$$V_{ef}^I(z) = \frac{(\alpha^2 - 1)}{\alpha^2} \delta, \quad (3.265)$$

e dado que $\delta \rightarrow 0$, obtemos:

$$\cos \eta(z) = \frac{1 - [V_{ef}(z)g_{00}(z)]^R}{|1 - V_{ef}(z)g_{00}|}, \quad (3.266)$$

$$\sin \eta(z) = \frac{[V_{ef}(z)g_{00}(z)]^I}{|1 - V_{ef}(z)g_{00}|}. \quad (3.267)$$

Sistemas de duas bandas s, d

$$F_s(z \pm i\delta)F_d(z \pm i\delta) = |F_s(z)||F_d(z)|e^{\mp i[\delta_s + \delta_d]}. \quad (3.268)$$

Similarmente:

$$1 - V_{ef}^{dd}F_d(z) = |1 - V_{ef}^{dd}F_d(z)|e^{\mp i\eta_{dd}(z)}, \quad (3.269)$$

onde

$$|K(z)| = 1 - V_{ef}^{dd}(z)g_{00}^{dd}(z) = \left\{ [1 - V_{ef}^{dd}(z)F_d^R(z)]^2 + [V_{ef}^{dd}(z)F_d^I(z)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (3.270)$$

Novamente definimos as funções:

$$\cos \eta_{dd}(z) = \frac{1 - [V_{ef}^{dd}(z)F_d(z)]^R}{|K(z)|}, \quad (3.271)$$

$$\text{sen} \eta_{dd}(z) = \frac{[V_{ef}^{dd}(z)F_d(z)]^I}{|K(z)|} \quad (3.272)$$

e, finalmente,

$$1 - V_{ef}^{dd}F_d(z) - |V_{sd}|^2 F_s(z)F_d(z) = |X(z)|e^{\mp i\eta(z)}, \quad (3.273)$$

onde

$$\begin{aligned} |X(z)| = & \left\{ [1 - V_{ef}^{dd}F_d^R(z) - |V_{sd}|^2(F_d^R(z)F_s^R(z) - F_d^I(z)F_s^I(z))]^2 \right. \\ & \left. + [V_{ef}^{dd}F_d^I(z) - |V_{sd}|^2(F_d^R(z)F_s^I(z) + F_d^I(z)F_s^R(z))]^2 \right\}, \quad (3.274) \end{aligned}$$

logo,

$$\cos \eta(z) = \frac{[1 - V_{ef}^{dd} F_d^R(z) - |V_{sd}|^2 (F_d^R(z) F_s^R(z) - F_d^I(z) F_s^I(z))]}{|X(z)|} \quad (3.275)$$

e

$$\text{sen} \eta(z) = - \frac{[V_{ef}^{dd} F_d^I(z) - |V_{sd}|^2 (F_d^R(z) F_s^I(z) + F_d^I(z) F_s^R(z))]}{|X(z)|}. \quad (3.276)$$

D Desacoplamento Nagaoka:

De um modo geral, a aproximação Nagaoka-Elliot consiste em substituir combinações de operadores por seus valores médios, respeitando as simetrias do sistema em questão.

i) Desacoplamento dos dois primeiros termos de (2.33).

Sabemos que:

$$\begin{cases} S_0^\sigma S_0^{-\sigma} + \sigma S_0^z S_0^{-z} = S_0(S_0 + 1) + S_0^z \\ S_0^{-\sigma} S_0^z - S_0^z S_0^{-\sigma} = [S_0^{-\sigma}, S_0^z] = \sigma S_0^{-\sigma} \end{cases}, \quad (4.277)$$

portanto:

$$\begin{aligned} \delta_{i0} \left[\ll c_{0\sigma} (S_0^z S_0^z + S_0^\sigma S_0^{-\sigma}); c_{j\sigma}^\dagger \gg + \sigma \ll c_{0-\sigma} (S_0^{-\sigma} S_0^z - S_0^z S_0^{-\sigma}); c_{j\sigma}^\dagger \gg \right] \\ \simeq S_0(S_0 + 1) \delta_{i0} \Gamma_{0j}^{ss}(z) + \delta_{i0} \theta_{i0}^{ss}(z). \end{aligned}$$

ii) Desacoplamento dos termos remanescentes envolvendo $J^{(s)}$:

Admite-se que apenas operadores que conservam o número de partículas e o spin terão médias diferentes de zero, por exemplo:

$$\langle c_\uparrow^\dagger c_\downarrow \rangle = 0, \quad (4.278)$$

porém,

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle = \alpha_{ij}^{ss} \neq 0 \quad (4.279)$$

e independe de spin. Quanto aos operadores

$$\langle c_\uparrow^\dagger c_\uparrow S^+ \rangle = \langle c_\downarrow^\dagger c_\downarrow S^- \rangle = 0, \quad (4.280)$$

pela violação da conservação do spin total. No entanto,

$$\langle c_\uparrow c_\downarrow S_0^- \rangle = \langle c_\uparrow^\dagger c_\uparrow S_0^+ \rangle = 2 \langle c_\uparrow^\dagger c_\uparrow S_0^z \rangle = -2 \langle c_\downarrow^\dagger c_\downarrow S_0^z \rangle \neq 0. \quad (4.281)$$

Comutando os operadores e seguindo as prescrições do esquema de desacoplamento, obtêm-se:

$$\ll c_{i\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^\sigma; c_{j\sigma}^\dagger \gg \simeq - \langle c_{0-\sigma}^\dagger c_{i\sigma} S_0^\sigma \rangle \ll c_{0\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg + \langle c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^\sigma \rangle \ll c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg. \quad (4.282)$$

$$\ll c_{i-\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \simeq - \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} S_0^{-\sigma} \rangle \ll c_{0\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg + \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \ll c_{i-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \quad (4.283)$$

$$\begin{aligned} -2 \ll c_{i-\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^z; c_{j\sigma}^\dagger \gg &\simeq -2\sigma \delta_{i0} \ll c_{0-\sigma} S_0^z; c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &+ 2\sigma \langle c_{0-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \rangle \ll c_{i-\sigma} S_0^z; c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &+ 2\sigma \langle c_{0-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} S_0^z \rangle \ll c_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \ll c_{i-\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg &\simeq -\delta_{i0} \ll c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &- \langle c_{0-\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} \rangle \ll c_{i-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &+ \langle c_{0-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \rangle \ll c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg. \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} - \ll c_{i\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg &\simeq -\delta_{i0} \ll c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &- \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma} \rangle \ll c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \\ &+ \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \ll c_{0-\sigma} S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg. \end{aligned}$$

Levando-se em conta as definições para os operadores $\alpha_{ij}^{\delta\gamma}$ e $\beta_{ij}^{\delta\gamma}$ ($\delta, \gamma = s, d$), após alguma álgebra, encontram-se:

$$\begin{aligned} &\ll c_{i\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^\sigma; c_{j\sigma}^\dagger \gg - 2\sigma \ll c_{i-\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0\sigma} S_0^\sigma; c_{j\sigma}^\dagger \gg + \\ &\ll (c_{i-\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} - c_{i-\sigma} c_{0-\sigma}^\dagger c_{0-\sigma} - c_{i\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0-\sigma}) S_0^{-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \gg \simeq \quad (4.284) \\ &-3\beta_{i0}^{ss} \Gamma_{0j}^{ss}(z) - 2\delta_{i0} \theta_{0j}^{ss} + 2\alpha_{i0}^{ss} \theta_{0j}^{ss}(z) \end{aligned}$$

iii) Desacoplamento dos termos envolvendo $J^{(d)}$:

O processo de desacoplamento é similar ao efetuado no parágrafo ii). Portanto, tem-se:

$$\begin{aligned}
& \ll c_{i\sigma} d_{0-\sigma}^\dagger d_{0\sigma} S_0^\sigma; c_{j\sigma}^\dagger \gg - 2\sigma \ll c_{i-\sigma} d_{0-\sigma}^\dagger d_{0\sigma} S_0^z; c_{j\sigma}^\dagger \gg + \\
& \ll (c_{i-\sigma} d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} - c_{i-\sigma} d_{0-\sigma}^\dagger d_{0-\sigma} - c_{i\sigma} d_{0\sigma}^\dagger d_{0-\sigma}) S_0^z; c_{j\sigma}^\dagger \gg \simeq \\
& -3\beta_{i0}^{sd} \Gamma_{0j}^{ds}(z) - 2\delta_{i0} \theta_{0j}^{ss} + 2\alpha_{i0}^{sd} \theta_{0j}^{ds}(z)
\end{aligned} \tag{4.285}$$

Referências

- [1] J.O. Linde, *Ann. Physik*, **15**, 219 (1932).
- [2] N.F. Mott, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **32**, 281 (1936).
- [3] J. Friedel, "Electronic structure of primary solid solutions in metals", *Advances in Physics*, **3**, 446 (1954).
- [4] F. J. Blatt, "Residual resistivity of copper and silver alloys-dependence on periodic table", *Phys.Rev.*, **108**, 285(1957).
- [5] P. G. De Gennes e J. Friedel, "Anomalies de resistivite dans certains metaux magnetiques", *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 71 (1958).
- [6] P.E. Bloomfield e D.R. Hamann, "Specific heat of dilute magnetic alloys", *Phys. Rev.*, **164**, 856 (1967).
- [7] J.A. Blackman e R.J. Elliot, "Resistance due to potential scattering in dilute magnetic alloys", *J. Phys. C*, **2**, 1670 (1969); A. Troper e A. A. Gomes, "Effect of potential scattering on spin disorder resistivity", *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 99 (1975).
- [8] J Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys", *Prog. Theor. Phys.*, **32**:(1), 37 (1964).
- [9] J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer, "Theory of superconductivity", *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [10] *Veja por exemplo*, W. Wiethege, P. Entel, e B. Muhlschlegel, "Magnetism and superconductivity in the extended periodic Anderson model", *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **47**, 35 (1982) e referências incluídas.
- [11] J. Kondo, "Superconductivity in transition metals", *Prog. Theor. Phys.*, **29**, 1 (1963).

- [12] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú e A. Troper, "Some properties of two-band superconductors: Role of k-dependent hybridization", *Physica C*, 341-348, 137 (2000).
- [13] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú, e A. Troper, "Role of Intraband and Interband Pairings in two-band Superconductors: Deviation from BCS Results", *Journal of Magnetism and magnetic materials*, 226-230, 376 (2001).
- [14] V.P. Ramunni, G.M. Japiassú e A. Troper, "Specific heat jump in two-band superconductors", *Physica C*, 364-365, 190 (2001).
- [15] R. Kishore, "Isotope coefficient - some inequalities and the effect of mass dependence of carrier concentration within the Van Hove scenario in high T-C superconductors", *Physica C*, 253, 367-372 (1995).
- [16] R. Kishore e S. Lamba, "Specific heat jump in BCS superconductors", *Eur. Phys. J.*, B 8:(2), 161(1999).
- [17] M.B. Maple, N.Y. Ayoub, T. Bjornholm, E.A. Early, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Markert, J.J. Neumeier e C.L. Seaman, "Magnetism, Specific heat, and pressure-resistivity of the electron-doped compounds LN₂-XM₂CUO₄-Y (LN = PR, ND, SM, EU, GD, M = CE, TH)", *Physica C*, 162-164, 296 (1989).
- [18] J.G. Lin, K. Matsuishi, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, P.H. Hor e C.W. Chu, "Pressure effect on the superconducting transition-temperature of TL₂CAN-1BA₂CUNO₂N+4-delta", *Physica C*, 175, 627 (1991).
- [19] J.L. Gonzalez Alfonso, *Tese de Doutorado*, realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, no grupo de Filmes Finos: Supercondutividade (2000).

- [20] R. Kishore, "Studies of High Temperature Superconductors", Ed. A.V. Narlikar, Vol. 29, pp. 23-58 (1990).
- [21] R. Kishore e S.K Joshi, "Electron correlation in ferromagnetism .2. hybridization of s and d bands", *Phys. Rev. B*, **2**, 1411 (1970).
- [22] I.A. Campbell e A.A. Gomes, "Magnetic moments of impurities in ferromagnetic transition alloys", *Proc. Phys. Soc. (London)* **91**, 319 (1967).
- [23] W. Speier, J. F. van Acker e R. Zeller, "Electronic-structure of $Z+1$ impurities in metals", *Phys. Rev. B*, **41**, 2753 (1990); J. F. van Acker, W. Speier e R. Zeller, "Local perturbation and induced magnetization originating from $3d$ impurities in Pd", *ibid.* **43**, 9558 (1991); J. F. van Acker, W. Speier, J. C. Fugle e R. Zeller, "Parametrization of the electronic-structure of $Z + 1$ impurities", *ibid.* **43**, 13916 (1991).
- [24] N. A. de Oliveira, A. A. Gomes e A. Troper, "Transition-metal impurities in Fe: Magnetic- and hyperfine-field properties", *Phys. Rev B*, **52**, 13, 9137 (1995).
- [25] E. Daniel e J. Friedel, "Sur la polarisation de spin des electrons de conductibilite dans les metaux ferromagnetiques", *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1601 (1963).
- [26] J. Bardeen and W. Shockley, "Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals", *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950).
- [27] J.D. Esherley, *J.Appl.Phys.*, **25**, 255 (1954).
- [28] D. A. Papaconstantopoulos, "Handbook of the band structure of elemental solids", Plenum Press, New York (1986).
- [29] Alain Friederich, Tese de Doutorado, *Univeridade de Paris, Orsay* (1976).

- [30] G. De Vries e J. Bijvoet, "Magnetic effects of rare-earth impurities on electron transport in noble metals", *Journal of Applied Physics*, **39**, 797(1968).
- [31] G.V. Raynor, "Progress in the theory of alloys", *Progr. in Metal Phys.*, **1**, 1-76 (1949).
- [32] T. Vojta, I. Mertig and R. Zeller, "Calculation of the residual resistivity and the thermoelectric power of *sp* impurities in silver", *Phy. Rev. B*, **46**, 24, 15761 (1992).
- [33] I. Mertig, E. Mrosan, R. Zeller, P.H. Dederichs e P. Ziesche, "Electronic Properties of Dilute Copper Alloys: I) Theory", *Phys. Stat. Sol. (b)* **117**, 335 (1983).
- [34] I. Mertig, E. Mrosan e R. Schöpke, "Calculation of the residual resistivity of 3*d* transition metal impurities in Cu using an exact calculation of the linearised Boltzmann equation", *Phys. F: Met. Phys.*, **12**, 1689 (1982).
- [35] I. Mertig, E. Mrosan, R. Zeller e P.H. Dederichs, "Electronic Properties of Dilute Copper Alloys: II) Residual Resistivity", *Phys. Stat. Sol. (b)*, **117**, 619 (1983).
- [36] T. Toyoda e K. Kume, "Residual Resistivity of Au- or Cu-Based 4*d* Transition Metal Dilute Alloys", *Solid State Communication*, **15**, 1889 (1974).
- [37] "Metals: Electronic Transport Phenomena", Landolt Börnstein Vol. 15, 167-169 (Springer-Verlag, Berlin 1982).
- [38] W. Bindke, *Tese de Doutorado*, Univeristät Göttingen (1982).
- [39] P.H. Dederichs, R. Zeller e R. Podloucky, "Electronic-structure of magnetic-impurities in noble-metals", *B. AM. Phys. Soc.*, **25**:(3), 210 (1980). E. Wimmer, P. Herzig, A. Neckel, R. Podloucky, K. Schwarz, "Electronic-structure

- of NBO", *B. AM. Phys. Soc.*, **25**:(3), 395 (1980). R. Zeller, R. Podloucky e P.H. Dederichs, "Magnetic-impurities in Cu and Ag", *Zphys. B*, **38**:(2), 165 (1980).
- [40] A. Troper e A.A. Gomes, "Effect of potential scattering on spin disorder resistivity", *Phys. Stat. Sol. (b)*, **68**, 99 (1975).
- [41] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands", *Proc. R. Soc. London, A* **276**, 238 (1963).
- [42] A.A. Abrikosov e L.P. Gork'ov, "Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities", *Soviet Phys., JETP* **12**:(6), 1243 (1961).
- [43] G.M. Japiassú, M.A. Continentino e A. Troper, "Hybridization effect on superconductivity in transition-metals", *Physica, B* **171**, 98 (1991).
- [44] G.M. Japiassú, M.A. Continentino e A. Troper, "Mean-field treatment of the hybridization influence on narrow-band superconductivity", *Phys. Rev. B*, **45**, 6, 2986 (1992).
- [45] G.M. Japiassú, M. A. Continentino e A. Troper, "On the k -dependence of the hybridization in two-band superconductors", *J. Appl. Phys.*, **73**, 6648 (1993).
- [46] O.L.T de Menezes, "Importance of hybrid pairs in superconductors", *Solid State Communication*, **56**, 799 (1985); *ibid.* **57** 825 (1986).
- [47] J. Zielinski e P. Zawadzki, "Formation of heavy quasiparticles and singlet superconductivity in the periodic Anderson model", *Z. Phys., B-Condensed Matter* **72**, 261 (1988).
- [48] W. Wiethege, P. Entel e B. Muhschlegel, "Magnetism and superconductivity in the extended periodic Anderson model", *Z. Phys., B-Condensed*

- Matter 47, 35 (1982); J. Zielinski, "F-electron versus conduction electron superconductivity in the periodic Anderson model", *Z. Phys., B-Condensed Matter* 64, 429 (1986).
- [49] P.W. Anderson, "Localized magnetic states in metals", *Phys. Rev.*, 124, 41 (1961).
- [50] R. Micnas, J. Ranninger e S. Robaszkiewicz, "Superconductivity in narrow-band system with local nonrelated attractive interactions", *Rev. Mod. Phys.*, 62:(1), 113 (1990), e referências incluídas.
- [51] V.J. Emery, "Theory of high-TC superconductivity in oxides", *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2794 (1987); O. Entin-Wohlman e Y. Imry, "2-Band Electronic mechanism for superconductivity", *Physica C*, 153-155, 1323 (1988) e *Phys. Rev. B*, 40, 6731 (1989).
- [52] C. Kittel, "Quantum Theory of solids", John Wiley e sons, New York (1963), p. 150.
- [53] J. E. Hirsch, in "Theories of High Temperature Superconductivity", edited by J. Woods Halley (Addison-Wesley, Reading, MA, 1988), 241.
- [54] D.N. Zubarev, "2-Time Green functions in statistical physics", *Usp. Fiz. Nauk*, 71:(1), 71 (1960).
- [55] G. Czycholl, "Approximate treatments of intermediate valence and heavy fermions model systems", *Phys. Rep.*, 143 (1986).
- [56] E. Gosławska, M. Matlak, "Ferromagnetism and reentrant superconductivity", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 187, 51 (1998).
- [57] E. Maxwell, "Isotope effect in the superconductivity of mercury", *Phys. Rev.*, 78, 477 (1950).

- [58] C.A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright e L.B. Nesbett, "Superconductivity of isotopes of mercury", *Phys. Rev.*, **78**, 487 (1950).
- [59] P. Morel e P.W. Anderson, "Calculation of superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction", *Phys. Rev.*, **125**, 1263 (1962).
- [60] J.P. Carbotte, "Properties of boson-exchange superconductors", *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 1027 (1990).
- [61] J.P. Franck, S. Harker e J.H. Brewer, "Copper and oxygen-isotope effects in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 283, (1993).
- [62] D.J. Scalapino, "The case for $\text{D}(\text{X}(2)-\text{Y}(2))$ pairing in the cuprate superconductors", *Phys. Rep.*, **256**, 329 (1995).
- [63] D.L. Cox e M.B. Maple, "Electronic pairing in exotic superconductors", *Phys. Today*, **48**: (2) 32-40 Feb. (1995).
- [64] N.F. Mott, "Polaron models of high-temperature superconductors", *J. Phys.*, **CM5**, 3487 (1993).
- [65] G.M. Zhao, K. Conder, H. Keller e K.A. Muller, "Oxygen isotope effects in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: evidence for polaronic charge carriers and their condensation", *J. Phys.*, **CM10**, 9055 (1998).
- [66] J.P. Franck, "Physical Properties of HTSC IV"; Chapter 4, p.189. Editor: D.M. Ginsberg, World Scientific (1994).
- [67] E.V.L. de Mello e J.J. Rodríguez-Núñez, "Isotope Effect in correlated high- T_c temperature superconductors", *comunicação privada*, (2000).
- [68] O.L.T. de Menezes, "On the stability of interband pairs in superconductors", *Solid States Communications*, **65**, 12, 1559 (1988).

- [69] Veja por exemplo J.F. Annett, N. Goldenfeld e S.R. Renn em "Physical properties of high temperature superconductors", Ed. D.M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 571, 1994).
- [70] V.Z. Kresinand, V.P. Porkuomenko, *Soviet Phys. Solid State*, **16**, 2180 (1975).
- [71] A.P. Ramirez e colaboradores, "Isotope effect in superconducting RB3C60", *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1058 (1992).
- [72] C.C. Tsuei, C.C. Chi, D.M. Newns, P.C. Pattnaik e M. Daumling, "Thermodynamic evidence for a density-of-states peak near the Fermi level in YBA2CU3O7-Y", *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2134 (1992).
- [73] T. Hocquet, J.P. Jardin, P. Germain e J. Labbe, "Dependence of T-C on the physical parameters in single-layered copper oxides", *Phys. Rev. B*, **52**, 10330 (1995).
- [74] A.A. Abrikosov, "Theory of high-Tc superconducting cuprates based on experimental evidence", *Physica C*, 341-348, 97 (2000).
- [75] N.B. Brandt e O.A. Zarubina, "Superconductivity of vanadium under pressure to 250Kbar", *Fiz. Tverd. Tela* **15**:(11), 3423 (1973) [*Sov. Phys. Solid State* **15**, 2281 (1973)].
- [76] K. Sengupta, S.K. Ghatak, "Effect of hybridization on superconductivity in quasi-two-dimensional systems", *Physics Letters*, **A 186**, 419-422(1994).
- [77] "For a review on Superconductivity in Transition Metals", veja por exemplo, S.V.V Vonsovsky, Yu A. Yzyumov e E.Z. Kurmaev, em *Superconductivity of Transition Metals*, editado por M. Cardona, P. Fulde e H.J. Queisser (Spring-Verlag Berlin, 1982).
- [78] Vide Ref.[77], p.228.

“Propriedades de Transporte e da Supercondutividade em Sistemas Metálicos: Aplicações a Ligas Diluídas e Sistemas com Alta Temperatura Crítica”

VIVIANA PATRICIA RAMUNNI

Tese apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Física, fazendo parte da Banca examinadora os seguintes Professores:

Amós Troper – Presidente/CBPF

Ivan da Cunha Lima – UERJ

Mucio Amado Continentino – UFF

Affonso Augusto Guidão Gomes - CBPF

José Abdalla Helayel Neto – CBPF

Convidada especial: Glória Maria Japiassu – UFRJ