

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciência Exatas (ICEEx) - Departamento de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Julie Priscilla Souza dos Santos

**ESTUDO DOS PARES DE COOPER FOTÔNICOS E SUA RELAÇÃO
COM OS FORMALISMOS DA TEORIA BCS DA
SUPERCONDUTIVIDADE E DA TEORIA DA SUPERFLUIDEZ**

Belo Horizonte
2022

Julie Priscilla Souza dos Santos

**ESTUDO DOS PARES DE COOPER FOTÔNICOS E SUA RELAÇÃO
COM OS FORMALISMOS DA TEORIA BCS DA
SUPERCONDUTIVIDADE E DA TEORIA DA SUPERFLUIDEZ**

Versão final

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Ado Jório de Vasconcelos

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S237e Santos, Julie Priscilla Souza dos.

Estudo dos pares de Cooper fotônicos e sua relação com os formalismos da teoria BCS da supercondutividade e da teoria da superfluidez / Julie Priscilla Souza dos Santos. – 2022.

76f., enc. : il.

Orientador: Ado Jorio de Vasconcelos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 74-76.

1. Supercondutividade. 2. Superfluidez. 3. Espalhamento Raman. 4. Fótons.
I. Título. II. Vasconcelos, Ado Jorio de. III. Universidade Federal de Minas
Gerais, Departamento de Física.

CDU – 538.945 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “Estudo dos pares de Cooper fotônicos e sua relação com os formalismos da teoria BCS da supercondutividade e da teoria da superfluidez”, de autoria de **JULIE PRISCILLA SOUZA DOS SANTOS**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 22 de fevereiro de 2022.

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2022.

Prof. Ado Jorio de Vasconcelos
Orientador da estudante
Departamento de Física/UFMG

Profa. Maria Carolina de Oliveira Aguiar
Departamento de Física/UFMG

Prof. Reinaldo de Melo e Souza
Instituto de Física/UFF



Documento assinado eletronicamente por **Maria Carolina de Oliveira Aguiar, Professora do Magistério Superior**, em 22/02/2022, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Reinaldo Faria de Melo e Souza, Usuário Externo**, em 22/02/2022, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ado Jorio de Vasconcelos, Presidente de comissão**, em 22/02/2022, às 14:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1271062** e o código CRC **1E2C9795**.

Referência: Processo nº 23072.210402/2022-96

SEI nº 1271062

“O que os cientistas fazem é tentar de tudo, e então ver o que acontece.”

Leon N. Cooper, Prêmio Nobel em Física 1972.

“Estou entre aqueles que acham que a ciência tem uma grande beleza.”

Marie Curie, Prêmio Nobel em Física em 1903 e Prêmio Nobel em Química 1911.

Agradecimentos

Esse foi um trabalho muito desafiador, escrito no auge de uma depressão, em meio a uma pandemia e isolamento social. Dito isso, quero primeiramente me agradecer por não ter desistido de mim. Segundo, quero agradecer ao Professor Ado Jorio, meu mentor na escrita desse texto. Não teria conseguido sem o seu constante apoio e compreensão, meus mais sinceros agradecimentos. À minha família, a qual este trabalho é motivo de grande orgulho (a primeira mestra da família inteira!), meu muito obrigada por sempre acreditarem em mim e sempre terem fé que eu iria conseguir. Aos meus grandes amigos: Julha, Tatá, Andreia, Marcos, Duda, Arthur (que deu aquela força especial no inglês) e Denise por sempre estarem a postos para me fazer sentir ouvida e acolhida, amo muito vocês. Ao programa de pós-graduação em Física da UFMG, em especial à secretaria, por serem sempre atenciosos às necessidades de seus alunos e cuidarem bem de todos. Nunca irei me esquecer no meu primeiro dia no ICEx em que a Marília me chamou pelo nome sem mesmo nunca ter me visto, afinal todos os alunos ali eram únicos e especiais e ela conhecia cada um deles. À Capes pelo apoio financeiro e por estarem atentos às atipicidades do momento de pandemia e prorrogar as bolsas de estudo dos alunos sem burocracias, isso foi muito importante para mim.

Resumo

O espalhamento Raman correlacionado (SaS) ocorre com a criação de uma par de fótons Stokes (S) e anti-Stokes (aS), em que o fônon criado no processo S é aniquilado no processo aS. O processo SaS pode ser real ou virtual. O processo SaS virtual é mediado por uma excitação vibracional virtual em que a interação fóton-fóton é similar à atração elétron-elétron que cria pares de Cooper na teoria de supercondutividade convencional, descrita pela teoria BCS. Neste trabalho apresentamos um estudo de modelagem teórica para pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados pela troca de um fônon virtual, utilizando uma abordagem tipicamente adotada em física da matéria condensada. Em linhas gerais, a proposta parte da construção da supercondutividade eletrônica convencional, de acordo com a teoria BCS, na qual as operações são realizadas com base em relações de comutação de férmions. A teoria de superfluidez é também apresentada como teoria base para a relação entre os pares de fótons SaS e os pares de Cooper da teoria BCS. Uma revisão da teoria atual sobre os pares de fótons SaS é feita, assim como uma revisão do processo de espalhamento Raman. Alguns resultados experimentais que corroboram o estudo dos pares de fótons SaS em analogia aos pares de Cooper eletrônicos são discutidos. Na sequência, é proposta uma construção em que se considera os efeitos dos pares de Cooper fotônicos, com operações que respeitam a anticomutação usual dos bósons, no qual pode ser feita a aproximação de Bogoliubov e sua consequente transformação, determinando, assim, algumas propriedades do sistema.

Palavras-chave: Espalhamento Raman; Fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados; Pares de Fótons.

Abstract

The correlated Stokes-anti-Stokes (SaS) Raman scattering occurs with the creation of a Stokes (S) and anti-Stokes (aS) photon pair where the phonon created by the S process is annihilated by the aS process. This process is said to be mediated by a virtual vibrational mode where the photon-photon interaction can be considered similar to the electron-electron interaction in the BSC superconductivity theory, also called Cooper Pairs. In this work, we report a study and propose a theoretical modeling for SaS correlated photon pairs, using a common approach from condensed matter physics. The proposal starts from conventional electronic superconductivity, BCS theory, in which the operations are performed with commutation relations for fermions. Then, the superfluidity theory is presented as a base theory for the study of the analogy between photonic pairs SaS and electronic Cooper pairs from BCS theory. In sequence, a theoretical review about the photonic pairs SaS and a review about Raman process are made, followed by some experimental results who corroborate the study of photonic pairs SaS in analogy with electronic Cooper pairs. Finally, the construction based on photonic Cooper pairs is proposed, with operations that respect the anticommutation relations usual for bosons, where the Bogoliubov approximation can be considered, defining some properties of the system.

Keywords: Raman Scattering; Stokes-anti-Stokes photon correlation; Photon Pairs.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	11
2	Fundamentação Teórica: A Teoria de Supercondutividade BCS e a Superfluidez.....	15
2.1	A Supercondutividade Eletrônica.....	15
2.1.1	Fundamentos.....	15
2.1.2	O Estado Fundamental e Excitado.....	18
2.1.3	A Transição de Fase.....	28
2.2	A Superfluidez.....	32
2.2.1	Fundamentos.....	32
2.2.2	A Aproximação e Transformação de Bogoliubov.....	33
2.2.3	A Transição de Fase.....	35
3	Os pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados.....	37
3.1	O Espalhamento Raman.....	37
3.1.1	Descrição Clássica do Espalhamento Raman.....	38
3.1.2	Descrição Quântica do Espalhamento Raman.....	40
3.1.3	Características do Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes des-correlacionados.....	47
3.2	O espalhamento Stokes-anti-Stokes correlacionado e os Pares de Cooper Fotônicos.....	48
4	Resultados Experimentais.....	52

4.1	Caracterização da produção de pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados	52
4.2	A interação dos pares de fótons Stokes-anti-Stokes análoga à interação dos pares de Cooper eletrônicos.....	54
4.3	<i>Gap</i> de super-transparência.....	56
4.4	A transferência de perfil de amplitude do laser no processo de espalhamento Stokes-anti-Stokes	58
4.5	Pares de Cooper fotônicos em meios transparentes.....	59
5	A modelagem dos Pares de Fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados....	61
5.1	Estado Coerente de Pares de Cooper Fotônicos.....	61
5.2	A Aproximação de Bogoliubov	62
5.3	A transformação de Bogoliubov no Hamiltoniano Aproximado	64
5.4	A Quebra de Simetria e a Transição de Fase.....	69
6	Conclusões e Perspectivas.....	71
	Referências Bibliográficas.....	73

Capítulo 1

Introdução

A teoria de supercondutividade eletrônica BCS [1] é uma teoria microscópica para supercondutividade eletrônica convencional, efeito no qual a corrente percorre o material sem resistência elétrica por meio do acoplamento de pares de elétrons. À época de sua formulação, sabia-se que o fenômeno de supercondutividade era proveniente da interação dos elétrons com fônons. A teoria BCS baseia-se no conceito de emparelhamento de elétrons de spins e momentos opostos perto da superfície de Fermi, sendo formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer, recebendo a teoria o nome BCS em homenagem aos seus desenvolvedores [2].

Os supercondutores podem ser divididos em dois tipos, tipo I e tipo II, de acordo com propriedades específicas. Uma das diferenças está no efeito de cancelamento do campo magnético interno, efeito Meisner (figura 1.1), pois no supercondutor do tipo I o cancelamento do campo magnético é total.

A teoria de superfluidez é análoga à supercondutividade eletrônica. Na supercondutividade eletrônica, pares de elétrons se movem sem resistência, enquanto na superfluidez tem-se a movimentação de bósons sem dissipação de momento. Nas duas teorias aplica-se a aproximação e transformação de Bogoliubov, que fornece um poderoso método para o estudo de sistemas de muitas partículas.

A aproximação de Bogoliubov parte da consideração de que caso tenha-se um sistema de muitas partículas a atuação do operador de aniquilação não irá alterar fisicamente o sistema. A aproximação quebra a simetria do Hamiltoniano, resultando em uma quantidade não conservada e transição de fase. A transformação de Bogoliubov, por sua vez, atua como uma operação que permite estudar um Hamiltoniano não diagonal e determinar a

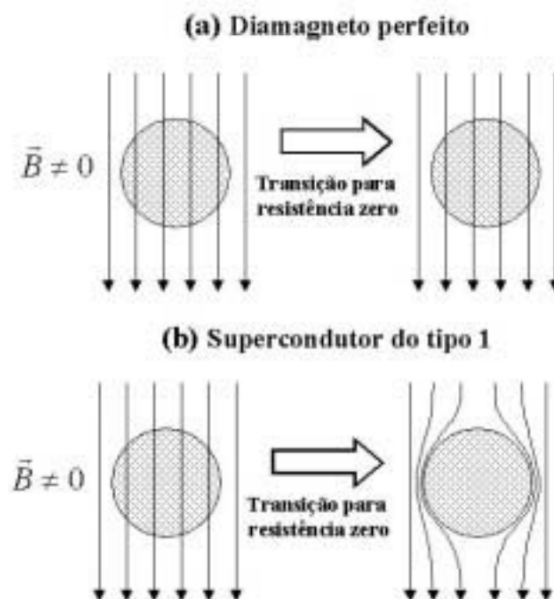


Figura 1.1: Diferença entre um diamagneto perfeito, em (a), e um supercondutor do Tipo I, em (b) [3].

energia do sistema. Na transformação define-se operadores que criam bogolóns, partículas presentes fora do estado fundamental na fase supercondutora ou superfluida [4].

A proposta desta dissertação é discutir a conexão dos fenômenos de supercondutividade eletrônica e superfluidez com o fenômeno de pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados, formados em processos de espalhamento Raman, fenômeno de espalhamento inelástico da luz [5], proposta em [6].

O espalhamento da luz é um fenômeno óptico que é uma ferramenta de estudo das propriedades dos materiais. O espalhamento inelástico da luz fornece uma forma de espectroscopia que permite estudar os materiais, uma vez que os fótons espalhados apresentam diferentes frequências em diferentes amostras. O espalhamento inelástico da luz recebe o nome de Efeito Raman em homenagem a Sir Chandrasekhara Venkata Raman, seu descobridor. Seu trabalho com espalhamento da luz lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 [7].

O espalhamento Raman é descrito em termos da aniquilação de um fóton de excitação e a criação de um fóton espalhado com energia inferior ou superior à de um fóton incidente. No processo Stokes, o fóton espalhado tem energia inferior à do fóton incidente, e a diferença de energia é convertida em um quantum de vibração da matéria. No processo anti-Stokes, um quantum de vibração é absorvido. A ocorrência do processo anti-Stokes é menos provável que a do processo Stokes pois depende da disponibilidade de um fônon [5]. Esta

diferença sendo descrita estatisticamente pela distribuição de Bose-Einstein. No processo Stokes-anti-Stokes correlacionado, proposto pela primeira vez por D.N. Klyshko [8], os processos de espalhamento Stokes e anti-Stokes se dão pela troca de um mesmo fônon, gerando um par de fótons espalhado correlacionado quanticamente [26]. Este processo pode ser real ou virtual [6], dependendo se a troca de energia entre os dois fótons é igual ou diferente da energia de modo de vibração do material. O caso virtual assemelha-se, do ponto de vista teórico, à teoria BCS da supercondutividade eletrônica [6].

O processo de formação de pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados pode ser descrito por meio de diagramas de Feynman, para comparar as diferenças entre os processos de criação de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados e descorrelacionados, real e virtual:

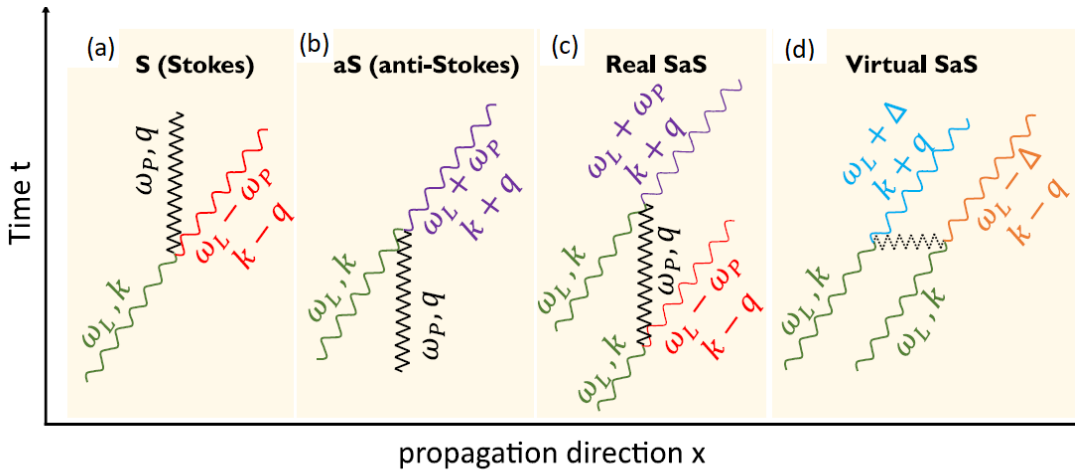


Figura 1.2: Diagrama dos Processos (a) Stokes, (b) anti-Stokes, (c) SaS real e (d) SaS virtual [6].

No processo Stokes da figura 1.2 (a), um fônon é criado e a luz incidente é espalhada com uma energia menor que a inicial, perdida para a vibração da rede. No processo anti-Stokes (b), um fônon disponível é eliminado somando sua energia à energia do fóton incidente. No processo descrito em (c) o espalhamento é correlacionado, envolvendo a troca de um fônon real e que tem um tempo de vida ditado pelos processos de espalhamento de fônons no material. O mesmo fônon gerado no espalhamento Stokes é utilizado por outro fóton incidente para gerar um processo anti-Stokes. Já o processo (d), a correlação se dá pela troca de um fônon virtual, cujo tempo de vida é limitado pelo princípio da incerteza, sendo o processo considerado instantâneo.

Nesta dissertação, partimos da supercondutividade eletrônica, sendo essa a teoria moti-

vadora de buscar uma relação entre o comportamento experimental dos pares de fótons, observados no Laboratório de Nano-Espectroscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, e uma teoria de dinâmica de partículas correlacionadas já existente. Mesmo com semelhanças entre os Hamiltonianos de interação para os pares de Cooper eletrônicos e para os pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados, fazer uma correlação direta entre as duas teorias encontra desafios na própria natureza das partículas que obedecem a princípios e estatísticas distintas. Neste contexto, uma analogia com a superfluidade se mostra interessante e é explorada nesse trabalho.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: o capítulo 2 é uma fundamentação teórica da teoria da supercondutividade BCS e da teoria de superfluidade, abordando seus fundamentos e transição de fase. O capítulo 3 aborda a teoria existente dos pares do Cooper Stokes-anti-Stokes correlacionados, trazendo também alguns aspectos do efeito Raman. O capítulo 4 traz os resultados experimentais motivadores de se estudar pares de fótons correlacionados. O Capítulo 5 é uma proposta de modelagem de pares de fótons baseando-se na teoria de superfluidade explorada no capítulo 2. O capítulo 6 apresenta as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica: A Teoria de Supercondutividade BCS e a Superfluidez

Neste capítulo introduzimos os conceitos e fundamentos da teoria da supercondutividade BCS e da superfluidez, fundamentos para a abordagem desenvolvida na construção da dissertação.

2.1 A Supercondutividade Eletrônica

Nesta seção discutiremos alguns aspectos básicos da teoria de supercondutividade eletrônica no contexto da teoria BCS [10]. O estudo aqui apresentado tem como base os textos [1][2][10][11][12][13][14].

2.1.1 Fundamentos

Quando a temperatura de um material é reduzida abaixo da temperatura crítica e sua resistência elétrica desaparece, temos a transição para um estado do material cuja propriedade é a supercondutividade. Verifica-se que vários metais puros, ligas e semicondutores dopados, denominados supercondutores convencionais, que ocorre por meio do pareamento de elétrons e tornam-se supercondutores a temperaturas muito baixas, próximo do zero absoluto [13]. O pareamento de elétrons não explica todos os fenômenos de

supercondutividade observados, principalmente os com temperaturas críticas mais altas. Neste trabalho, estudamos a supercondutividade relacionada diretamente relacionada com o pareamento de elétrons em baixas temperaturas.

Na teoria de Bloch da condutividade eletrônica, os elétrons de condução são considerados livres para se mover através da rede, podendo sofrer espalhamento ocasionado pelas vibrações da rede. O espalhamento de elétrons por vibrações em rede é geralmente descrito pela absorção ou emissão de quantuns vibracionais, denominados fônons [2].

No artigo precursor da teoria BCS [1] , de 1957, é proposta uma teoria microscópica para supercondutividade, que já era sabida ser proveniente da interação dos elétrons com fônons. O modelo, baseado no conceito de emparelhamento de elétrons de spins opostos e momentos perto da superfície de Fermi, foi apresentada por Bardeen, Cooper e Schrieffer e é devido a eles a nomenclatura BCS [2]. Da inclusão da interação Coulombiana no Hamiltoniano de interação do sistema, foi notado que a interação efetiva entre os elétrons que formam os pares de Cooper origina-se da interação dos elétrons com os fônons.

Para acoplamento elétron-fônon tomamos [16]

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} M_{\mathbf{q}}(a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}})c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k},\sigma}, \quad (2.1)$$

em que \mathbf{k} é o vetor de onda do elétron, \mathbf{q} do fônon, e σ a variável de spin do elétron. A letra c indica o operador de aniquilação e c^{\dagger} a criação de elétrons, e a letra a o operador de aniquilação e a^{\dagger} a criação de fônons. O elemento de matriz $M_{\mathbf{q}}$ depende apenas de \mathbf{q} e a direção do spin do elétron mantém-se inalterado na interação elétron-fônon. Na figura 2.1 podemos observar o processo de interação elétron-fônon por meio de um estado intermediário virtual, onde um elétron \mathbf{k}' excita um fônon \mathbf{q} que é absorvido por um elétron \mathbf{k} ou um elétron \mathbf{k} emite um fônon $-\mathbf{q}$ que é absorvido por um elétron \mathbf{k}' .

Representando o estado inicial por $|i\rangle$, o estado virtual por $|m\rangle$ e o estado final por $|f\rangle$, a interação é descrita pela expressão [16]

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \left[\frac{\langle f | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} a_{\mathbf{q}} | m_1 \rangle \langle m_1 | c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}',\sigma'} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} | i \rangle}{E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{\langle f | c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}',\sigma'} a_{-\mathbf{q}} | m_2 \rangle \langle m_2 | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} | i \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} \right].$$

Renomeando os índices, podemos substituir $E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}$ no primeiro denominador por

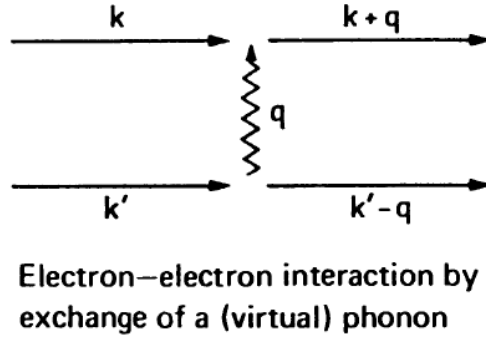


Figura 2.1: Ilustração da interação elétron-fônon virtual [16].

$E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$. O valor $1/2$ aparece porque a soma cobre os dois estados intermediários. Usamos a expressão acima para escrever o Hamiltoniano de uma forma que a interação apareça explicitamente, o que nos permite escrever o Hamiltoniano efetivo como:

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} |M_{\mathbf{q}}|^2 (\alpha - \beta) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma}, \quad (2.2)$$

em que α e β são valores a serem determinados. Esta passagem será explicitada no item 3.2 desta dissertação. Agora podemos calcular

$$\langle f | \mathcal{H}_{eff} | i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \langle f | V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma} | i \rangle, \quad (2.3)$$

com

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = \frac{|M_{\mathbf{q}}|^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2}. \quad (2.4)$$

Temos como resultado o Hamiltoniano de interação apresentado no artigo de 1957 [1], que descreve a supercondutividade eletrônica BCS:

$$\mathcal{H}_s = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} \times c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma} + H_{coulomb} \quad (2.5)$$

no qual a interação elétron-fônon para o fônon com vetor de onda \mathbf{q} é representado pelo elemento de matriz $M_{\mathbf{q}}^2$.

A teoria da formação dos pares de Cooper fundamenta-se nas auto-energias dos elétrons e no fato de a interação deles com os fônons ser negativa, $|E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, situação em que o termo negativo domina a interação e supera a força Coulombiana de repulsão.

A interação efetiva entre o par de elétrons (par de Cooper) resulta da troca de um fônon virtual entre os dois elétrons que constituem o par [11]. Mesmo a energia de interação negativa originada da interação elétron-fônon em uma rede sendo relativamente fraca, haverá a formação de um estado condensado no qual os pares de elétrons podem se mover sem sofrer espalhamento, apresentando, nesta situação, as propriedades supercondutoras [1].

2.1.2 O Estado Fundamental e Excitado

A construção aqui apresentada baseia-se nos conceitos da teoria quântica de campos e busca descrever o fenômeno no qual elétrons se movem livremente em materiais específicos quando submetidos a determinadas condições. Para tal, foram utilizadas as referências [15] e [14].

A descrição de um supercondutor pode ser feita utilizando um hamiltoniano de interação que tenha um potencial atrativo entre pares de spin, com spins e momentos opostos. Esse hamiltoniano é bem conhecido e pode ser encontrado em [14]

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{p}\sigma} \epsilon_{\vec{p}} \hat{c}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\sigma} - \kappa^2 \sum_{\vec{p}\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}. \quad (2.6)$$

O *spin* em 2.6 é rotulado por σ e pelas setas para cima e para baixo. Apesar de ser um hamiltoniano de interesse físico, do qual se pode tirar diversas informações importantes sobre o sistema, a construção mais interessante dessa teoria é o estado coerente, que consegue retirar informações físicas importantes sobre o estado energético dos pares, descrevendo propriedades interessantes do sistema. Esse estado aqui será denotado por $|\Psi_{BCS}\rangle$.

Para criar esse estado formado de pares de Cooper no vácuo, opostos em spin e em momento, é aplicado o seguinte operador:

$$\hat{P}^\dagger = \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \quad (2.7)$$

Para um completo entendimento da construção aqui realizada, é importante trazer as

relações de comutação do operador 2.7.

Nota-se que $[\hat{P}_{\vec{p}}^\dagger, \hat{P}_{\vec{q}}^\dagger] = 0$ e $[\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{q}}] = 0$. Quando $p \neq q$ tem-se $[\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{q}}^\dagger] = 0$, então calculemos o caso em que os momentos são iguais,

$$[\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger] = \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger - \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}. \quad (2.8)$$

Podemos escrever $\hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} = 1 - \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\downarrow}$ e $\hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} = \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}$, de forma que

$$[\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger] = \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger - \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger - \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}. \quad (2.9)$$

Definindo $\hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} = N_{\vec{p}\uparrow}$ e $\hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} = N_{-\vec{p}\downarrow}$ e reescrevendo o termo $\hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger = 1 - \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}$, podemos reconstruir a equação acima como:

$$[\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger] = (1 - N_{\vec{p}\uparrow})(1 - N_{-\vec{p}\downarrow}) - N_{\vec{p}\uparrow} N_{-\vec{p}\downarrow} = 1 - N_{\vec{p}\uparrow} - N_{-\vec{p}\downarrow}. \quad (2.10)$$

O operador 2.7 obedece, então, às seguintes operações de comutação:

$$\begin{aligned} [\hat{P}_{\vec{p}}^\dagger, \hat{P}_{\vec{q}}^\dagger] &= 0 \\ [\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{q}}] &= 0 \\ [\hat{P}_{\vec{p}}, \hat{P}_{\vec{q}}^\dagger] &= \delta_{\vec{p}\vec{q}}(1 - N_{\vec{p}\uparrow} - N_{-\vec{p}\downarrow}). \end{aligned}$$

Da aplicação do operador 2.7 no vácuo temos o estado coerente:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{p}} C_{\vec{p}} \exp(\gamma_{\vec{p}} \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger) |0\rangle, \quad (2.11)$$

em que os $C_{\vec{p}}$ são constantes de normalização a serem encontradas e $\gamma_{\vec{p}}$ um número complexo que depende do momento \vec{p} .

O estado supercondutor é descrito comumente como um estado de pares de Cooper sujeito à condensação de Bose-Einstein [14]. Essa associação surge do fato de as relações de comutação típicas de bósons serem observadas no operador que cria o estado de pares de elétrons, embora a relação não seja exata, uma vez que para bósons $[a_\alpha, a_\alpha^\dagger] = \delta_{\alpha\beta} I$. Apesar dessa notável semelhança nas relações de comutação do operador \hat{P}^\dagger com as operações usuais das partículas bosônicas, o operador \hat{P}^\dagger cria pares de elétrons que obedecem ao princípio da exclusão de Pauli.

Devido a essa obediência ao princípio da exclusão, vários termos da equação 2.11 se anulam mutuamente, simplificando o estado e possibilitando uma normalização analítica do estado. Assim temos:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{p}} C_{\vec{p}} (1 + \gamma_{\vec{p}} \hat{P}_{\vec{p}}^{\dagger}) |0\rangle. \quad (2.12)$$

Normalizando a equação acima, temos:

$$C_{\vec{p}} = \frac{1}{\sqrt{1 + |\gamma_{\vec{p}}|^2}}. \quad (2.13)$$

Definindo duas grandezas que posteriormente atribuiremos importância fundamental para o entendimento e modelagem do sistema [4]:

$$u_{\vec{p}} = \frac{1}{(1 + |\gamma_{\vec{p}}|^2)^{1/2}} \quad (2.14)$$

$$v_{\vec{p}} = \frac{\gamma_{\vec{p}}}{(1 + |\gamma_{\vec{p}}|^2)^{1/2}} \quad (2.15)$$

de forma que $|u_{\vec{p}}|^2 + |v_{\vec{p}}|^2 = 1$. Com esta construção podemos escrever o estado coerente BCS como:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{p}} (u_{\vec{p}} + v_{\vec{p}} \hat{P}_{\vec{p}}^{\dagger}) |0\rangle. \quad (2.16)$$

Com a equação de onda 2.16, podemos calcular o valor esperado do número de partículas com momento \vec{p} e spin definido:

$$\langle \hat{N}_{\vec{p}\uparrow} \rangle = \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle = |v_{\vec{p}}|^2. \quad (2.17)$$

É esse resultado 2.17 que atribui significado físico a $v_{\vec{p}}$ e $u_{\vec{p}}$, que são inicialmente definidas apenas como uma condição para a normalização do estado. Tem-se que $|v_{\vec{p}}|^2$ é a ocupação média de pares com momento \vec{p} e spin para cima. Sendo um sistemas de elétrons, o valor $|u_{\vec{p}}|^2 = 1 - |v_{\vec{p}}|^2$ representa a não ocupação.

Sendo o operador número dado por:

$$\hat{N} = \sum_{\vec{p}\sigma} \hat{c}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\sigma} = \sum_{\vec{p}} (\hat{N}_{\vec{p}\uparrow} + \hat{N}_{\vec{p}\downarrow}). \quad (2.18)$$

O número total de elétrons no estado supercondutor é somando sobre todas as ocupações de spin para cima e de spin para baixo, o resultado disso é obtido com base no resultado da equação 2.17:

$$\langle \hat{N} \rangle = 2 \sum_{\vec{p}} |v_{\vec{p}}|^2. \quad (2.19)$$

Contudo, segundo Ballentine [4], o número de partículas no estado BCS é não definido a princípio, pois estados contêm uma superposição de componentes com um número incerto de partículas. O estado coerente com um número variável de elétrons é de importância para o desenvolvimento do cálculo da minimização do valor médio da energia $\langle \hat{H} \rangle$, feito com base no cálculo variacional sujeito à definição de vínculos, sendo um deles o número médio de partículas $\langle \hat{N} \rangle$, que deve ser constante. Os vínculos são trabalhados por meio dos multiplicadores de Lagrange. Essa construção, para a determinação de um $\langle \hat{H} \rangle$ mínimo é desenvolvida a seguir.

Usaremos $|\Psi_{BCS}\rangle$ como uma função de onda variacional para o Hamiltoniano em 2.6, que explicita as interações em um sistema supercondutor. O valor esperado da energia é:

$$E = \langle \Psi_{BCS} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{BCS} \rangle. \quad (2.20)$$

Explicitando o cálculo, tem-se:

$$E = \langle 0 | \prod_{\vec{p}} (u_{\vec{p}}^* + v_{\vec{p}}^* \hat{c}_{\vec{p}} \hat{c}_{-\vec{p}}) \left[\sum_{\vec{p}\sigma} \epsilon_{\vec{p}} \hat{c}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\sigma} - \kappa^2 \sum_{\vec{p}\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \right] \prod_{\vec{p}} (u_{\vec{p}} + v_{\vec{p}} \hat{c}_{\vec{p}}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}}^\dagger) | 0 \rangle.$$

Calculando separadamente, por conveniência, os termos do Hamiltoniano, temos no primeiro termo, acordando com o resultado em 2.19:

$$\sum_{\vec{p}\sigma} \epsilon_{\vec{p}} \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} |v_{\vec{p}}|^2.$$

Para o segundo termo é necessário determinar o resultado da expressão abaixo:

$$\kappa^2 \sum_{\vec{p}\vec{k}} \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle.$$

Para tanto calculamos:

$$\langle \Psi_{BCS} | \hat{P}_{\vec{k}}^\dagger \hat{P}_{\vec{p}} | \Psi_{BCS} \rangle = \prod_{\vec{q}\vec{r}} \langle 0 | (u_{\vec{q}}^* + v_{\vec{q}}^* \hat{P}_{\vec{q}}) \hat{P}_{\vec{k}}^\dagger \hat{P}_{\vec{p}} (u_{\vec{r}} + v_{\vec{r}} \hat{P}_{\vec{r}}^\dagger) | 0 \rangle.$$

Nos casos em que:

$$p = r \rightarrow \hat{P}_{\vec{p}} (u_{\vec{p}} + v_{\vec{p}} \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger) | 0 \rangle = v_{\vec{p}} \hat{P}_{\vec{p}} \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger | 0 \rangle = v_{\vec{p}} | 0 \rangle$$

$$k = q \rightarrow \langle 0 | (u_{\vec{k}}^* + v_{\vec{k}}^* \hat{P}_{\vec{k}}^\dagger) \hat{P}_{\vec{k}} = \langle 0 | \hat{P}_{\vec{k}} \hat{P}_{\vec{k}}^\dagger v_{\vec{k}}^* = v_{\vec{k}}^* \langle 0 |$$

.

Quando $\mathbf{p} = \mathbf{q}$ e $\mathbf{k} = \mathbf{r}$ os termos se cancelam, alguns termos do produto são igualmente nulos, resultando:

$$\langle \Psi_{BCS} | \hat{P}_{\vec{k}}^\dagger \hat{P}_{\vec{p}} | \Psi_{BCS} \rangle = v_{\vec{p}} v_{\vec{k}}^* \langle 0 | (u_{\vec{p}}^* + v_{\vec{p}}^* \hat{P}_{\vec{p}}^\dagger) (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} \hat{P}_{\vec{k}}^\dagger) | 0 \rangle = v_{\vec{p}} v_{\vec{k}}^* u_{\vec{p}}^* u_{\vec{k}}$$

Rotulando novamente \mathbf{p} e \mathbf{k} temos que a energia esperada é:

$$E = 2 \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} |v_{\vec{p}}|^2 - \kappa^2 \sum_{\vec{p}\vec{k}} v_{\vec{p}}^* v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^* u_{\vec{p}} \quad (2.21)$$

Minimizaremos a energia em 2.21 usando dois vínculos e o método dos multiplicadores de Lagrange. O primeiro vínculo é o que fixa o número de partículas:

$$N = 2 \sum_{\vec{p}} |v_{\vec{p}}|^2. \quad (2.22)$$

Para esse vínculo, o multiplicador de Lagrange aplicado é o definido como μ . A escolha da letra grega μ como o multiplicador de Lagrange não é aleatória, ele guarda informações físicas que têm implicância na termodinâmica, sendo identificado nos livros de Mecânica Estatística como o potencial químico. O segundo vínculo é a relação entre $u_{\vec{p}}$ e $v_{\vec{p}}$, dada

pela expressão $|v_{\vec{p}}|^2 + |u_{\vec{p}}|^2 = 1$. Para este vínculo, o multiplicador será definido como $E_{\vec{p}}$. Para entender melhor o método aqui aplicado, iremos trazer um breve resumo.

Método dos multiplicadores de Lagrange

Seja uma função $f : \mathbf{R}^n \rightarrow \mathbf{R}$ de classe C^1 e que possua vínculos em $g_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, m < n$), então, isso implica que existem escalares $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ tais que:

$$\nabla f = \lambda_1 \nabla g_1 + \dots + \lambda_m \nabla g_m. \quad (2.23)$$

Na prática, o método permite que determinemos os extremos da função f que está sujeita às restrições g_i [28]. Usando agora o método dos multiplicadores de Lagrange para determinar os extremos da energia do estado fundamental BCS, temos:

$$f = E - \mu N + \sum_{\vec{p}} E_{\vec{p}} (|u_{\vec{p}}|^2 + |v_{\vec{p}}|^2 - 1). \quad (2.24)$$

As soluções de f devem satisfazer:

$$\frac{\partial f}{\partial u_{\vec{p}}} = 0 \text{ e } \frac{\partial f}{\partial v_{\vec{p}}} = 0,$$

tal que, da equação 2.24, tem-se:

$$\frac{\partial E}{\partial u_{\vec{p}}} - \mu \frac{\partial N}{\partial u_{\vec{p}}} + E_{\vec{p}} u_{\vec{p}}^* = -\epsilon_{\vec{p}} u_{\vec{p}} - \kappa^2 \sum_{\vec{k}\vec{p}} v_{\vec{p}}^* v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^* + \mu u_{\vec{p}}^* + E_{\vec{p}} u_{\vec{p}}^* = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial E}{\partial v_{\vec{p}}} - \mu \frac{\partial N}{\partial v_{\vec{p}}} + E_{\vec{p}} v_{\vec{p}}^* = \epsilon_{\vec{p}} v_{\vec{p}} - \kappa^2 \sum_{\vec{k}\vec{p}} v_{\vec{k}}^* u_{\vec{k}}^* u_{\vec{p}} + \mu v_{\vec{p}}^* + E_{\vec{p}} v_{\vec{p}}^* = 0. \quad (2.26)$$

Definindo $\Delta = \kappa^2 \sum_{\vec{p}} u_{\vec{p}}^* v_{\vec{p}}$, podemos colocar as equações acima na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{\vec{p}} - \mu & \Delta \\ \Delta^* & -(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\vec{p}}^* \\ v_{\vec{p}}^* \end{pmatrix} = E_{\vec{p}} \begin{pmatrix} u_{\vec{p}}^* \\ v_{\vec{p}}^* \end{pmatrix}.$$

Podemos resolver essa equação secular fazemos:

$$\left| \begin{pmatrix} \epsilon_{\vec{p}} - \mu & \Delta \\ \Delta^* & -(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \end{pmatrix} - E_{\vec{p}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = \left| \begin{pmatrix} \epsilon_{\vec{p}} - \mu - E_{\vec{p}} & \Delta \\ \Delta^* & -(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) - E_{\vec{p}} \end{pmatrix} \right| = 0.$$

De forma que os autovalores são:

$$E_{\vec{p}} = \pm \sqrt{(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)^2 + |\Delta|^2}. \quad (2.27)$$

Para a determinação dos autovetores, faremos as seguintes definições:

$$\cos 2\theta_{\vec{p}} = \frac{\epsilon_{\vec{p}} - \mu}{E_{\vec{p}}} \quad \text{e} \quad \sin 2\theta_{\vec{p}} = \frac{\Delta}{E_{\vec{p}}}. \quad (2.28)$$

Assim, os autovetores

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)u_{\vec{p}}^* + \Delta v_{\vec{p}}^* &= E_{\vec{p}}u_{\vec{p}}^* \\ \cos 2\theta_{\vec{p}}u_{\vec{p}}^* + \sin 2\theta_{\vec{p}}v_{\vec{p}}^* &= u_{\vec{p}}^* \\ (\cos 2\theta_{\vec{p}} - 1)u_{\vec{p}}^* &= -\sin 2\theta_{\vec{p}}v_{\vec{p}}^* \\ \frac{u_{\vec{p}}^*}{v_{\vec{p}}^*} &= \frac{\sin 2\theta_{\vec{p}}}{1 - \cos 2\theta_{\vec{p}}} = \frac{2 \sin \theta_{\vec{p}} \cos \theta_{\vec{p}}}{1 - (1 - 2 \sin^2 \theta_{\vec{p}})} \\ &= \frac{\cos \theta_{\vec{p}}}{\sin \theta_{\vec{p}}}. \end{aligned}$$

Sendo a identidade $|u_{\vec{p}}|^2 + |v_{\vec{p}}|^2 = 1$, temos:

$$u_{\vec{p}}^* = \cos \theta_{\vec{p}} \quad \text{e} \quad v_{\vec{p}}^* = \sin \theta_{\vec{p}}. \quad (2.29)$$

Ou ainda:

$$|u_{\vec{p}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\vec{p}} - \mu}{E_{\vec{p}}} \right) \quad (2.30)$$

$$|v_{\vec{p}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\vec{p}} - \mu}{E_{\vec{p}}} \right). \quad (2.31)$$

A figura 2.2 mostra a forma da função $E_{\vec{p}}$, a ser definida posteriormente como a dispersão de bogolons. Com a construção realizada até aqui, podemos determinar a energia do

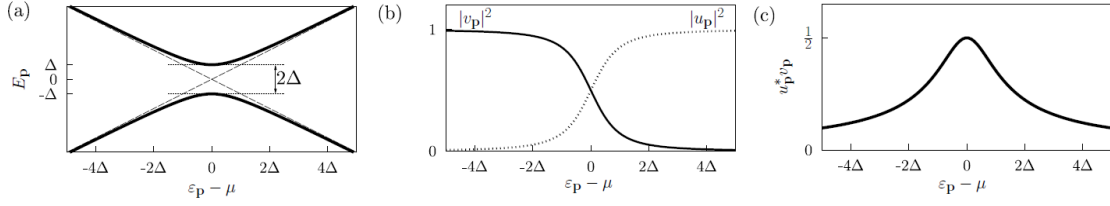


Figura 2.2: **(a)** Função $E_{\vec{p}}$ (posteriormente será identificada como dispersão de bogolons). **(b)** As funções $|v_{\vec{p}}|^2$ e $|u_{\vec{p}}|^2$, mostrando que abaixo de μ o estado é predominantemente ocupado eletronicamente e acima é buraco. Próximo de μ tem-se uma mistura de ocupação de elétron e de buraco. **(c)** $u_{\vec{p}}^* v_{\vec{p}} = \Delta/2E_{\vec{p}}$, que tem um máximo quando há muitos estados de elétrons e estados disponíveis para os quais se espalhar [14].

estado fundamental e o *gap* da transição de fase, que veremos que é o valor definido como Δ . Para tanto, faremos uso da transformação de Bogoliubov, método que simplifica o cálculo do estado fundamental e do espectro de excitação através da introdução de transformação canônica que deve preservar as relações de anticomutação do operador \hat{P} .

A transformação de Bogoliubov

Como citado anteriormente, ao introduzir a transformação de Bogoliubov, facilitamos a determinação do Δ . Porém, a transformação de Bogoliubov retorna implicações físicas discutidas ao longo desta seção. Além disso, verificamos se o Δ é de fato o *gap* de energia no espectro do estado fundamental supercondutor. Para tanto, vamos considerar o Hamiltoniano com a média dos operadores de pares, o Hamiltoniano é obtido por meio de uma aproximação de campo médio, onde os valores esperados são tomados com base no estado fundamental *BCS* e pode ser verificado em [14],

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{p}\sigma} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \hat{c}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\sigma} - \kappa^2 \sum_{\vec{p}} (\langle \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \rangle \hat{c}_{-\vec{p}\uparrow} \hat{c}_{\vec{p}\downarrow} - \langle \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \rangle \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger). \quad (2.32)$$

Denotaremos aqui o estado fundamental BCS como $|BCS\rangle$. O valor esperado da energia nesse estado é obtido a partir do mesmo processo do estado $|\Psi_{BCS}\rangle$ (2.16) de pares de elétrons. Considerando que Δ possa ser complexo, sempre será possível fazer uma transformação global do tipo $\hat{c}_i \rightarrow e^{i\phi/2} \hat{c}_i$ e $\hat{c}_i^\dagger \rightarrow e^{i\phi/2} \hat{c}_i^\dagger$ e torná-lo real. Tal transformação, que escolhe um Δ particular, implicará em quebra de simetria, conforme será visto na próxima seção.

Assim, pode-se reescrever o Hamiltoniano (2.32) com as médias dos operadores como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{p}\sigma} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \hat{c}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{p}\sigma} - \sum_{\vec{p}} (\Delta^* \hat{c}_{-\vec{p}\uparrow} \hat{c}_{\vec{p}\downarrow} - \Delta \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger) \quad (2.33)$$

Para diagonalizar o Hamiltoniano acima usaremos a transformação de Bogoliubov [4], definida de maneira que ela seja uma transformação canônica, preservando as relações de comutação:

$$\hat{b}_\zeta = u_\zeta \hat{c}_\zeta - v_\zeta \hat{c}_{-\zeta}^\dagger \quad , \quad \hat{b}_{-\zeta} = u_\zeta \hat{c}_{-\zeta} + v_\zeta \hat{c}_\zeta^\dagger \quad (2.34)$$

$$\hat{b}_\zeta^\dagger = u_\zeta \hat{c}_\zeta^\dagger - v_\zeta \hat{c}_{-\zeta} \quad , \quad \hat{b}_{-\zeta}^\dagger = u_\zeta \hat{c}_{-\zeta}^\dagger + v_\zeta \hat{c}_\zeta \quad (2.35)$$

A mudança dos sinais provoca uma alteração na fase do vetor $|BCS\rangle$, o que não é uma alternativa fisicamente possível. Os operadores oriundos da transformação de Bogoliubov criam e destroem uma excitação de quasipartícula. Fisicamente o conceito não é intuitivo, podemos tentar entendê-lo como uma combinação linear de excitações de partícula e de buraco [4].

Para efetuar a transformação, é necessária a inversa da transformação acima:

$$\hat{c}_\zeta = u_\zeta^* \hat{b}_\zeta + v_\zeta \hat{b}_{-\zeta}^\dagger \quad , \quad \hat{c}_{-\zeta} = u_\zeta^* \hat{b}_{-\zeta} - v_\zeta \hat{b}_\zeta^\dagger \quad (2.36)$$

$$\hat{c}_\zeta^\dagger = u_\zeta \hat{b}_\zeta^\dagger + v_\zeta^* \hat{b}_{-\zeta} \quad , \quad \hat{c}_{-\zeta}^\dagger = u_\zeta \hat{b}_{-\zeta}^\dagger - v_\zeta^* \hat{b}_\zeta \quad (2.37)$$

Vamos escrever o Hamiltoniano em sua forma matricial:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{p}} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger & \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{\vec{p}} - \mu & -\Delta \\ -\Delta^* & -(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \\ \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}$$

Escrevendo a transformação também matricialmente:

$$\begin{pmatrix} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \\ \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\vec{p}}^* & v_{\vec{p}} \\ -v_{\vec{p}}^* & u_{\vec{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \\ \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}$$

Da forma que foi definida, tal transformação é canônica e deve preservar as relações de comutação. Tendo isso explicitado podemos ir atrás da diagonalização de $\hat{\mathcal{H}}$.

Vamos calcular uma matriz D , que será nosso Hamiltoniano transformado, dado pelo pro-

duto das matrizes:

$$D = \begin{pmatrix} u_{\vec{p}}^* & v_{\vec{p}} \\ -v_{\vec{p}}^* & u_{\vec{p}} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \epsilon_{\vec{p}} - \mu & -\Delta \\ -\Delta^* & -(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\vec{p}}^* & v_{\vec{p}} \\ -v_{\vec{p}}^* & u_{\vec{p}} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)u^2 + uv^*\Delta + vu^*\Delta^* - (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)v^2 & uv(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) - u^2\Delta + v^2\Delta^* + u(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)v \\ u^*v^*(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) - u^2\Delta^* + v^2\Delta + u(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)v & -(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)u^2 - uv^*\Delta - vu^*\Delta^* + (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)v^2 \end{pmatrix}$$

em que os índices \vec{p} foram omitidos para simplificar a notação. Considerando que a transformação diagonaliza $\hat{\mathcal{H}}$, os termos fora da diagonal da matriz D devem ser nulos, tal que, se igualarmos o item de matriz D_{12} a zero, resulta:

$$2(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)uv = \Delta(u^2 - v^2) \quad ; \quad \text{para } \Delta \in \mathbf{R}$$

Anteriormente, mostramos que: $u_{\vec{p}} = \cos \theta_{\vec{p}}$ e $v_{\vec{p}} = \sin \theta_{\vec{p}}$ (2.29), o que permite escrever:

$$2(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) \sin 2\theta = \Delta \cos 2\theta$$

$$\tan 2\theta = \frac{\Delta}{(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)}$$

Sendo uma transformação canônica, nas diagonais da matriz diagonalizada estão os autovalores da matriz original, de forma que podemos afirmar:

$$D_{11} = E_{\vec{p}}$$

$$E_{\vec{p}} = (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)(\cos 2\theta) + \Delta(\sin 2\theta)$$

$$= \frac{(\epsilon_{\vec{p}} - \mu) + \frac{\Delta^2}{\epsilon_{\vec{p}} - \mu}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{\epsilon_{\vec{p}} - \mu}\right)^2}}$$

$$= \sqrt{(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)^2 + \Delta^2}$$

Agora vamos verificar se no estado fundamental existem excitações de quasipartículas. Aplicaremos o operador de bogolon no estado fundamental BCS.

$$\hat{b}_{\vec{p}\uparrow} \left(\prod_{\vec{p}} \cos \theta_{\vec{p}} + \sin \theta_{\vec{p}} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle$$

Sendo a transformação inversa:

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_{\vec{p}\uparrow} \\ \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{\vec{p}} & -\sin \theta_{\vec{p}} \\ \sin \theta_{\vec{p}} & \cos \theta_{\vec{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \\ \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \rightarrow \begin{aligned} \hat{b}_{\vec{p}\uparrow} &= \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \cos \theta_{\vec{p}} - \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \sin \theta_{\vec{p}} \\ \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger &= \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} \sin \theta_{\vec{p}} + \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \cos \theta_{\vec{p}} \end{aligned}$$

Aplicando $\hat{b}_{\vec{p}\uparrow}$ e $\hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}$ ao estado $|BCS\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{b}_{\vec{p}\uparrow} |BCS\rangle &= 0 \\ \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow} |BCS\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Logo, o estado $|BCS\rangle$ é um estado de zero quasipartículas e os bogolons são de fato excitações, inexistentes no estado supercondutor. Desta forma, podemos reescrever o Hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{p}} \begin{pmatrix} \hat{b}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger & \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\vec{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\vec{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_{\vec{p}\uparrow} \\ \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}.$$

No qual os operadores \hat{b}^\dagger e \hat{b} criam e aniquilam os chamados bogolons, respectivamente. O Hamiltoniano diagonalizado para as excitações no supercondutor é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{p}} E_{\vec{p}} (\hat{b}_{\vec{p}\uparrow}^\dagger \hat{b}_{\vec{p}\uparrow} + \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}^\dagger \hat{b}_{-\vec{p}\downarrow}), \quad (2.38)$$

sendo a energia $E_{\vec{p}} = \sqrt{(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)^2 + |\Delta|^2}$. Nota-se que as excitações de quasipartículas possuem energia inicial acima da energia do estado fundamental. Essa energia é a dita energia do *gap*, dentro desse intervalo de energia são proibidas excitações de quasipartícula. Essa proibição impede a criação de excitações que dissipam o momento e frustam o superfluxo de corrente em baixas energias.

2.1.3 A Transição de Fase

Nesta seção trataremos duas abordagens para a transição de fase supercondutora. Uma terá foco em como a escolha de uma fase, em preterimento de outra, fixa o estado e

transformações de calibre provocam uma quebra de simetria no sistema supercondutor criando uma corrente, conhecida como corrente de Noether, que impede o superfluxo da corrente. Outra faz uso de uma abordagem fenomenológica aplicando a equação de Ginzburg-Landau, usualmente aplicada em transições de fase. Os dois formalismos fazem uso do importante conceito do parâmetro de ordem, que é uma grandeza física que tem seu valor nulo na fase de mais alta simetria, e não nulo na outra.

Equação de Ginzburg-Landau

A teoria aqui desenvolvida descreve fenomenologicamente o estado supercondutor e a variação espacial do parâmetro de ordem do estado [2]. Introduzimos um parâmetro de ordem tal que

$$\psi^*(\vec{x})\psi(\vec{x}) = n_S(\vec{x}) \quad (2.39)$$

é a concentração local de pares de elétrons no supercondutor. Faremos uso da equação de energia livre $F_S(\vec{x})$ do supercondutor em função do parâmetro de ordem. Assumindo que o supercondutor está próximo à temperatura de transição de fase,

$$F_S(\vec{x}) = F_N + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left(-i\hbar\nabla - q\frac{A}{c} \right) \psi \right|^2 - \int_0^{B_a} \vec{M} \cdot d\vec{B}_a, \quad (2.40)$$

sendo α , β e m constantes a serem definidas e que guardam informações físicas do sistema. F_N é a energia livre do material no estado de alta simetria (não supercondutor). Os termos $\alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4$ são a típica forma de Landau para a expansão da energia livre em termos de um parâmetro de ordem que se anula acima da transição de fase. Existe um paralelo direto com a equação de Landau que caracteriza a transição de fase de um ferromagneto para um paramagneto [2]. O termo $|\nabla\psi|^2$ representa um aumento da energia provocado pela variação do parâmetro de ordem, possuindo a forma da energia cinética na mecânica quântica. O termo que referencia o momento das partículas $-i\hbar\nabla$ vem acompanhado do momento $-qA/c$ como forma de garantir a invariância da energia livre, e temos uma forma de transformação de calibre de um campo eletromagnético. O termo da integração possui uma magnetização fictícia, representando um aumento da energia ocasionado pela expulsão do fluxo magnético do supercondutor, o efeito Meissner. O módulo $|\psi^*\psi|$ representa a densidade de pares em \vec{x} , os vetores ψ são da forma $\psi = \psi_0 e^{i\theta}$ e o fator de fase guarda relação com corrente que flui sem dissipação dentro do material supercondutor. $\psi \neq 0$ no estado supercondutor. Acima da temperatura crítica, T_c , ψ é nulo pois não há pares de Cooper lá.

Considerando o supercondutor na ausência de campos magnéticos e de variações espaciais no parâmetro de ordem, tem-se uma energia livre:

$$F_S(\vec{x}) = F_N + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 \quad (2.41)$$

Podemos calcular o estado de mínimo da energia livre em termos do parâmetro de ordem:

$$\frac{\partial(F_S - F_N)}{\partial n} = \alpha + \beta n_S^2 = 0 \quad (2.42)$$

Assumindo o valor de $\alpha = a(T - T_C)$, assim como é feito na teoria de Landau para a transição de fase ferromagnética, para $\alpha > 0$ (quando $T > T_C$), o mínimo estável é em $|\psi_0^2| = 0$. A forma que esse potencial de transição de segunda ordem assume pode ser visto na figura abaixo [15]:

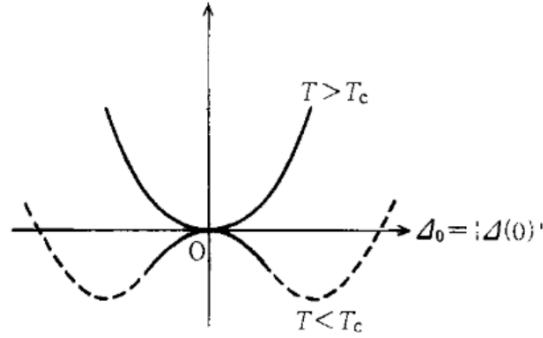


Figura 2.3: Potencial do parâmetro de ordem da supercondutividade [15].

Em $\alpha < 0$ o mínimo é quando $|\psi_0|^2 = \alpha/\beta \equiv |\psi_\infty|^2$. O valor $|\psi_\infty|^2$ é definido como o ψ no interior da amostra, longe dos gradientes de ψ , em que α muda de sinal e β permanece negativo para uma transição de segunda ordem [27].

Essa é a então chamada teoria clássica da supercondutividade, uma vez que está limitada a um regime estático e com os termos todos sendo considerados independentes. Na teoria clássica é possível pensar o momento e a posição de forma independente. No regime quântico essa não é uma aproximação possível. A teoria quântica de campos fornece o ferramental para que os termos acoplados sejam assim estudados, obedecendo ao regime quântico, demonstrando limitações na teoria de Ginzburg-Landau [15].

Seleção de fase

Considerando, primeiramente, o operador aniquilação no espaço real sem variação temporal como:

$$\hat{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \sum_{\vec{p}} \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}}. \quad (2.43)$$

Esse operador de campo tem um autoestado coerente definido como:

$$\hat{\Psi}(\vec{x}) |\psi(\vec{x})\rangle = \sqrt{\rho(\vec{x})} e^{i\theta(\vec{x})} |\psi(\vec{x})\rangle, \quad (2.44)$$

em que $\rho(\vec{x})$ é a densidade do número de partículas no estado. A aproximação de Bogoliubov se faz importante, uma vez que fixa o número de partículas no estado coerente. Da aproximação $\hat{c}_{\vec{p}=0} |BCS\rangle = \sqrt{N_0} |BCS\rangle$, sendo o estado BCS coerente apenas quando o momento nulo está ocupado, vê-se que este termo irá dominar a soma. Em um supercondutor, o parâmetro de ordem do sistema é dado pela expressão abaixo, podendo ser calculado com base nas argumentações acima:

$$\langle BCS | \hat{\Psi}(\vec{x}) | BCS \rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \sum_{\vec{p}} \langle BCS | \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} | BCS \rangle e^{i(\vec{p}-\vec{p})\cdot\vec{x}} = \sqrt{n} e^{i\theta_0}, \quad (2.45)$$

sendo $\sqrt{n} = \sqrt{N_{\vec{p}}/\nu}$. Ocorre que o operador de campo $\hat{\Psi}$ desenvolveu um estado fundamental com um valor esperado diferente de zero, indicando quebra de simetria [14]. A equação em 2.45 é um parâmetro de ordem do sistema, e também é possível determinar que o valor esperado do operador número é \sqrt{n} em todo o supercondutor e a fase é fixada em θ_0 . Dessa maneira, o *gap* de energia é também um parâmetro de ordem do sistema:

$$\Delta = \kappa^2 \sum_{\vec{p}} \langle BCS | \hat{c}_{-\vec{p}\downarrow} \hat{c}_{\vec{p}\uparrow} | BCS \rangle \quad (2.46)$$

A fixação da fase quebra a simetria do estado fundamental supercondutor, que agora pode estar em apenas uma fase. Isso implica uma quebra de simetria local do tipo $U(1)$. Anteriormente à quebra de simetria poderia ser feita uma mudança de fase de forma a manter a Lagrangiana do sistema invariante. Para garantir tal invariância deve ser feita uma transformação de calibre do campo. A Lagrangiana é invariante sobre transformações globais, logo, deve ser feita uma transformação da simetria global para local, afim de atender o tipo de simetria do supercondutor.

2.2 A Superfluidez

De forma semelhante à supercondutividade eletrônica, no qual pares de elétrons se movem sem resistência, na superfluidez tem-se a movimentação de bósons sem perda de momento. Podemos usar a teoria quântica de campos para descrever o gás de bósons que interagem entre si fracamente. Os métodos permitem entender o estado fundamental, as excitações e a quebra de simetria que leva à transição de fase.

Algumas diferenças são determinantes no tratamento da superfluidez e da supercondutividade. A natureza das partículas nos dois casos é distinta, uma vez que temos bósons na superfluidez e férmions na supercondutividade. Tal mudança implica em um tratamento estatístico diferenciado, assim como proíbe ou permite determinadas considerações. Uma consideração interessante para o caso da supercondutividade é a possibilidade de fazer uso do princípio da exclusão de Pauli, o que permite fazer a construção do estado coerente BCS de forma direta e analítica. No caso dos bósons, não se pode usar tal princípio, o que dificulta a construção do estado, sendo necessário ir por outros caminhos para estudar o fenômeno do ponto de vista quântico.

Nesta seção faremos uma construção simplificada da teoria de superfluidez, conforme a referência [14], uma vez que o conceito será retomado no capítulo 5, momento em que a matemática do problema será expandida e discutida mais detalhadamente.

2.2.1 Fundamentos

No problema da superfluidez, temos partículas bosônicas interagindo fracamente por meio de um potencial g que não depende do momento. Um Hamiltoniano descrevendo um sistema desse tipo é:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \int d^3x \nabla \hat{\phi}^\dagger(x) \cdot \nabla \hat{\phi}(x) + \frac{g}{2} \int d^3x d^3y \hat{\phi}^\dagger(x) \hat{\phi}^\dagger(y) \hat{\phi}(y) \hat{\phi}(x) \delta^{(3)}(x-y) \\ &= \sum_{\vec{p}} \frac{\vec{p}^2}{2m} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + \frac{g}{2\nu} \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{q}} \hat{a}_{\vec{p}-\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} \hat{a}_{\vec{p}}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

A forma com o somatório é obtida ao por o sistema em uma caixa de forma que

$$\hat{\phi}(x) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\vec{p}} \hat{a}_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}},$$

sendo o estado fundamental desse Hamiltoniano $|\Omega\rangle$, representando um grande número de partículas bosônicas interagentes. O hamiltoniano 2.47 é de complicada resolução devido a essa interação de muitos elementos, e faz-se necessária uma aproximação que possibilite a resolução do hamiltoniano. Considerando este um sistema de baixa energia, Bogoliubov desenvolveu uma aproximação para este estado que se baseia no condensado de Bose-Einstein. A aproximação de Bogoliubov e sua transformação são discutidas na seção seguinte.

2.2.2 A Aproximação e Transformação de Bogoliubov

A aproximação de Bogoliubov considera que se o sistema tem baixa energia, o número de partículas N_0 no estado fundamental $\vec{p} = 0$ será macroscopicamente grande. Neste caso ao invés da relação exata:

$$\hat{a}_{\vec{p}=0} |\Omega\rangle = \sqrt{N_0} |N_0 - 1\rangle$$

é possível utilizar a aproximação:

$$\hat{a}_{\vec{p}=0} |\Omega\rangle \approx \sqrt{N_0} |\Omega\rangle.$$

Essa aproximação foi pensada por Bogoliubov como uma forma de poder substituir os operadores $\hat{a}_{\vec{p}=0}$ e $\hat{a}_{\vec{p}=0}^\dagger$ pelo número $\sqrt{N_0}$. Esta seria, para Bogoliubov, uma forma de se buscar novos fenômenos. Com a aproximação, o termo referente ao potencial independente do momento na equação 2.47 poderia ser quebrado e substituídos pelo valor $\sqrt{N_0}$.

Nota-se que os termos com número ímpar de operadores terão valor esperado nulo. Neste caso, consideraremos apenas os termos em que temos os operadores em valores par com índice 0, possibilitando a troca dos operadores de criação e aniquilação com índice 0 pela raiz do valor esperado de partículas no estado fundamental.

Existem seis possíveis combinações não nulas de operadores [14]:

$$\begin{aligned}
\vec{p} = 0, \vec{k} = 0 & \quad , \quad \hat{a}_{-\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_0 \hat{a}_0 \rightarrow N_0 \hat{a}_{-\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}, \\
\vec{p} = 0, \vec{k} + \vec{q} = 0 & \quad , \quad \hat{a}_{-\vec{q}}^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} \hat{a}_0 \rightarrow N_0 \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}, \\
\vec{p} = 0, \vec{p} - \vec{q} = 0 & \quad , \quad \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} \hat{a}_0 \rightarrow N_0 \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}, \\
\vec{k} = 0, \vec{k} + \vec{q} = 0 & \quad , \quad \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 \hat{a}_{\vec{p}} \rightarrow N_0 \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}}, \\
\vec{k} = 0, \vec{p} - \vec{q} = 0 & \quad , \quad \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_0 \hat{a}_{\vec{p}} \rightarrow N_0 \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}}, \\
\vec{k} + \vec{q} = 0, \vec{p} - \vec{q} = 0 & \quad , \quad \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_{-\vec{q}} \hat{a}_{\vec{q}} \rightarrow N_0 \hat{a}_{-\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}},
\end{aligned}$$

Substituindo todos os subscritos, temos $\hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 \hat{a}_0 = N_0^2$. Feita a aproximação, a parte referente ao potencial no Hamiltoniano pode ser escrita como:

$$\hat{\mathcal{H}}_I \approx \frac{g}{2\nu} \left[N_0^2 + 4N_0 \sum_{\vec{p} \neq 0} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} + N_0 \sum_{\vec{p} \neq 0} (\hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{p}}^\dagger + \hat{a}_{\vec{p}} \hat{a}_{-\vec{p}}) \right] \quad (2.48)$$

A aproximação acima mostra-se totalmente adequada do ponto de vista físico e dá origem à quebra de simetria. Se olharmos para o Hamiltoniano original, antes da aproximação de Bogoliubov, veremos que este é invariante sobre transformações globais do tipo $\hat{a}_{\vec{p}} \rightarrow \hat{a}_{\vec{p}} e^{i\alpha}$, garantido a simetria $U(1)$ do sistema. Contudo, ao efetuar a transformação, temos uma interação em que os seus termos mudam sob a mesma transformação, tendo uma quebra da simetria $U(1)$ e perda da sua quantidade conservada associada, para o caso do superfluido é o número de partículas. Sem a conservação dessa quantidade, apenas inferimos o seu valor, uma vez que podemos dizer que a soma de partículas no estado fundamental N_0 com todas as outras partículas fora dessa condição resulta no total N de partículas, ou seja:

$$N = N_0 + \sum_{\vec{p} \neq 0} \hat{a}_{\vec{p}}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}} \quad (2.49)$$

Algumas outras manipulações ainda podem ser feitas de forma a eliminar mais termos do Hamiltoniano. Porém, o próximo problema é que o Hamiltoniano transformado é não diagonal, isto é, não é escrito em termos de operadores na forma de operadores número. É a transformação de Bogoliubov que irá oferecer um mecanismo para essa diagonalização, seguindo de maneira muito semelhante à realizada no problema da supercondutividade

(Seção 2.1). Faremos essa transformação para bósons detalhadamente no capítulo 5.

2.2.3 A Transição de Fase

Ao realizar a transformação de Bogoliubov no Hamiltoniano que descreve bósons interagindo fracamente, obtemos informação sobre as excitações de quasipartícula do sistema, ou seja, informação sobre o estado do sistema fora do estado fundamental. Devido ao fato de a aproximação de Bogoliubov considerar interações fracas e ao fato de que baixando a energia os bósons interagem relativamente forte, formando o condensado de Bose-Einstein, a transformação de Bogoliubov não nos traz informações de mínimo. Isso acontece também para o caso da supercondutividade, contudo, para pares de elétrons, conseguimos construir um estado coerente de pares e determinar a energia do estado de mínimo, na superfluidez esse processo não ocorre assim.

O nosso tratamento iniciou-se com a aproximação de Bogoliubov sobre um estado coerente desconhecido $\hat{b}_{\vec{p}=0} |\Omega\rangle \approx \sqrt{N_0} |\Omega\rangle$. Isso nos induz a buscar esse estado, e se de fato ele for coerente, teremos $\hat{b}_{\vec{p}=0} |\Omega\rangle = \sqrt{N_0} e^{i\theta_0} |\Omega\rangle$. O estado sendo macroscopicamente ocupado, a fase passa a ser conhecida e a incerteza sobre essa grandeza tende a 0, sendo a quantidade θ_0 muito bem definida. Nesse caso, a transformação levaria a um estado macroscopicamente ocupado.

A fixação da fase, como já discutimos para a supercondutividade, implica em quebra de simetria. Tal conceito será retomado na construção da modelagem do sistema de pares de fótons correlacionados Stokes-anti-Stokes.

A corrente dissipada pode ser determinada ao aplicar o teorema de Noether na Lagrangiana do sistema. Já considerando a Lagrangiana do sistema transformada em coordenadas polares, temos:

$$\mathcal{L} = -\rho\partial_0\theta - \frac{1}{2m} \left[\frac{1}{4\rho}(\nabla\rho)^2 + \rho(\nabla\theta)^2 \right] - \frac{g}{2}(n - \rho)^2, \quad (2.50)$$

em que ρ é a densidade do número de partículas, m sua massa e $n = \mu/g$ é a densidade de bósons no estado fundamental. Essa equação é uma equação simétrica sobre transformações globais do tipo $U(1)$, que é quebrada ao fixar a fase no estado fundamental macroscopicamente ocupado. A quebra gera perda de uma quantidade conservada, acordando com o teorema de Noether. A aplicação do teorema mostra matematicamente como a fase constante implica na conservação de quantidades do sistema. Para que o resultado

seja sobre o estado de menor energia, aplicaremos o teorema sobre a Lagrangiana que descreve puramente o estado de mais baixa energia:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2g} \left(\frac{\partial\theta}{\partial t} \right)^2 - \frac{n}{2m} (\nabla\theta)^2 \quad (2.51)$$

Da aplicação do teorema de Noether:

$$\begin{aligned} D\theta(x) &= 1 \\ \Pi_\theta^0 &= \frac{1}{g} \partial_0\theta \\ \Pi_0^i &= \frac{n}{m} \partial_i\theta \end{aligned}$$

e as correntes conservadas:

$$J^0(x) = -\frac{1}{g} \partial_0\theta(x) \quad (2.52)$$

$$\vec{J}(x) = \frac{n}{m} \nabla\theta(x) \quad (2.53)$$

Das equações acima, nota-se que o gradiente na fase resulta em corrente, no estado fundamental a fase é uniforme, logo seu gradiente é nulo, ou seja, há uma ausência de corrente no estado fundamental. Quando a fase é deformada o gradiente deixa de ser nulo, assim podemos dizer que a corrente é resultado da quebra de simetria.

Capítulo 3

Os pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados

No ano de 2017, pesquisadores da UFMG em parceria com a UFRJ e UFF publicaram o primeiro artigo tratando sobre os pares de Cooper fotônicos [6]. O fenômeno descrito consiste basicamente em um acoplamento fóton-fóton mediado por um fônon virtual, tal qual acontece na formação dos pares de Cooper eletrônicos convencionais, em um processo de espalhamento Raman do tipo Stokes-anti-Stokes correlacionados [6]. Neste capítulo será apresentada a base teórica do espalhamento Raman, e seu desenvolvimento até os pares de Cooper fotônicos.

3.1 O Espalhamento Raman

A luz, ao passar por um material, tem parte da sua energia transmitida através da amostra sem interação e parte interage com o material por meio de fenômenos de absorção, reflexão, fotoluminescência ou espalhamento [5]. A quantidade de luz transmitida e como os fótons remanescentes irão interagir com a amostra será determinada pelas propriedades eletrônicas e vibracionais do material. A energia dos fótons também influenciará em quais fenômenos acontecerão dentro da amostra e em qual proporção, sendo possível ter vários fenômenos ocorrendo dentro da amostra.

No espalhamento Raman, configurando um espalhamento inelástico da luz pelo meio, o fóton espalhado tem energia e momento diferentes do fóton incidente. Pela conservação da energia, se a energia desse fóton espalhado for menor que a do fóton incidente, a

energia remanescente permanecerá no meio. Se for maior, o meio perderá energia para o fóton. Se esse processo envolver troca de energia com vibrações atômicas da matéria, os fônons, os fótons absorvem ou geram quanta de vibrações no material. A estrutura do meio determinará como o fóton afetará os níveis vibracionais do material, e por esse motivo, o espalhamento Raman é uma ferramenta para caracterização das propriedades vibracionais da matéria [5].

3.1.1 Descrição Clássica do Espalhamento Raman

Embora o objeto desta dissertação seja um efeito puramente quântico, é importante explicitar aqui que é possível explicar alguns aspectos do espalhamento inelástico da luz como um fenômeno óptico clássico.

Definimos a polarização atômica p como:

$$p = \alpha E_{local}, \quad (3.1)$$

em que α é a polarizabilidade atômica do material e E_{local} é o campo elétrico local. A polarização total do material P pode ser escrita, aproximadamente, como a soma da polarização molecular individual, tal que:

$$P = \sum_j N_j \alpha_j E_{local(j)}, \quad (3.2)$$

em que N_j é o número de átomos de cada espécie j . Se o campo elétrico local é dado pela equação de Lorentz:

$$P = \sum_j N_j \alpha_j \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right), \quad (3.3)$$

resolvendo para a suscetibilidade elétrica χ , temos

$$\chi \equiv \frac{P}{E} = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j}. \quad (3.4)$$

Da definição da constante dielétrica $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ chega-se à relação de Clausius-Mossotti [5]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j, \quad (3.5)$$

relacionando a constante dielétrica com a polarizabilidade α .

Apenas com a teoria eletromagnética clássica é possível entender o espalhamento da luz em frequências distintas. A polarização total do sólido vai ser representada com o produto de uma polarizabilidade tensorial, indicando o sentido das cargas positivas e negativas sob a influência do campo elétrico aplicado. O campo elétrico da luz é oscilante e tem uma frequência óptica ω_i tal que

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin \omega_i t. \quad (3.6)$$

A estrutura vibracional da amostra, com frequência ω_q , modula a polarizabilidade α , assim

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t, \quad (3.7)$$

Resultando em uma polarização induzida pelo campo elétrico:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{E}_0 \sin \omega_i t (\alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t) \\ &= \mathbf{E}_0 \left[\alpha_0 \sin \omega_i t + \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_i - \omega_q) t - \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_i + \omega_q) t \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Da equação acima, vê-se que a luz é espalhada elasticamente com frequência ω_i e inelasticamente, com um aumento ou decréscimo de ω_q , frequência dos fônons, na frequência ω_i do campo elétrico de excitação. Embora o tratamento clássico seja suficiente para explicitar a presença do espalhamento elástico Stokes (frequência menor) e anti-Stokes (frequência maior), este tratamento não é capaz de descrever intensidades dos fenômenos, o que está atrelado ao conceito de número de fótons e à probabilidade de ocorrência do espalhamento. Para isso, precisamos utilizar a descrição quântica.

3.1.2 Descrição Quântica do Espalhamento Raman

Neste tópico trataremos da descrição quântica do espalhamento Raman, de fundamental importância para o estudo dos pares de Cooper de fótons.

O efeito Raman é descrito em termos da aniquilação de um fóton de excitação e a criação de um fóton espalhado com energia inferior ou superior à do fóton incidente. No processo Stokes, o fóton espalhado tem energia inferior à do fóton incidente, e a diferença de energia é convertida em um quantum de vibração da matéria, o fônon. No processo anti-Stokes, um quantum de vibração é absorvido. A ocorrência do processo anti-Stokes é menos provável que a do processo Stokes pois depende da disponibilidade de um fônon [5].

A Regra de Ouro de Fermi provê uma base teórica essencial para entender os processos de espalhamentos no material. Será necessário também fazer uso da Teoria da Pertubação dependente do tempo. Inicialmente consideramos a equação de Schrodinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t))\psi, \quad (3.9)$$

sendo $\mathcal{H}'(t)$ a parte perturbativa dependente do tempo e \mathcal{H}_0 a parte não perturbada. Podemos expandir a função de onda em termos de um conjunto completo de auto funções do Hamiltoniano não perturbado, de forma que:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (3.10)$$

em que $a_n(t)$ são os coeficientes de expansão, dependentes do tempo. Combinando as equações acima, obtemos a expressão:

$$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) e^{i\omega_{mn}t} \langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle, \quad (3.11)$$

a frequência de Bohr é dada por $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$, e o elemento de matriz dependente do tempo é dado por $\langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle = \int u_m^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}'(t) u_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Da aplicação da teoria da perturbação, consideramos o elemento de matriz pequeno e escrevemos cada amplitude como uma expansão $a_m = \sum_{i=0}^{\infty} a_m^{(i)}$. Os valores a_m variam no tempo por conta da perturbação dependente do tempo. O estado não perturbado deve ser independente do

tempo, tal que $\dot{a}_m^{(0)} = 0$ e $a_m^{(0)} = \delta_{ml}$ em que l é o rótulo do estado inicial. Com a delta de Kronecker dentro do somatório, podemos eliminar os termos distintos e o termo de correção de primeira ordem:

$$\dot{a}_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n^{(0)} e^{i\omega_{mn}t} \langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle = \frac{1}{i\hbar} a_l^{(0)} e^{i\omega_{ml}t} \langle m | \mathcal{H}'(t) | l \rangle. \quad (3.12)$$

Para a aplicação no sistema de espalhamento do nosso interesse, podemos considerar a perturbação com uma dependência temporal senoidal de frequência ω , e para todo sistema ressonante podemos escrever:

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}'(0) e^{\pm i\omega t}. \quad (3.13)$$

Resolvendo a equação diferencial para \dot{a} e usando a forma trigonométrica da função de expoente complexo, obtemos a probabilidade de encontrar um elétron em um estado m como

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\langle m | \mathcal{H}'(t) | l \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2((\omega_{ml} \pm \omega)t/2)}{(\omega_{ml} \pm \omega)^2}, \quad (m \neq l) \quad (3.14)$$

com ω sendo a frequência aplicada e ω_{ml} é a frequência ressonante de transição. Na situação em que $\omega' = \omega_{ml} \pm \omega$ se aproxima de zero e que estão presentes fótons de frequência ω_{ml} , o sistema faz uma transição do estado l para o estado m com uma probabilidade de transição proporcional a t . Isso significa que se esperarmos tempo suficiente, ocorrerá essa transição de l para m . Aqui, tem-se uma probabilidade de transição por unidade de tempo, e é a Regra de Ouro de Fermi que provê essa quantidade probabilística [5].

Com o sistema exposto a uma perturbação por um tempo suficientemente longo, de forma que se pode usar o ferramental do princípio da incerteza de Heisenberg ($\Delta E \Delta t \sim \hbar$) tal que a incerteza na energia durante o período que durar a perturbação será $\Delta E \sim \hbar/t$ ou ainda $\Delta \omega_{lm} \sim 2\pi/t$. Aqui devemos nos preocupar se a probabilidade de transição está consistente com o princípio da incerteza em todos os níveis de energia e tempo. Para garantir a consistência com a incerteza de Heisenberg, a grandeza *probabilidade unitária de transição por tempo* é introduzida:

$$W_m = \frac{1}{t} \sum_{m' \approx m} |a_{m'}^{(1)}(t)|^2. \quad (3.15)$$

Usando o $|a_{m'}^{(1)}(t)|^2$ derivado em 3.14, resulta

$$|a_{m'}^{(1)}(t)|^2 = \frac{4|\langle m' | \mathcal{H}'(t) | l \rangle|^2 \sin^2(\omega't/2)}{\hbar^2 \omega'^2}. \quad (3.16)$$

Assim, a grandeza W_m pode ser determinada executando uma soma contínua sobre a energia, balanceada pela densidade de energia $\rho(E_m)$. Porém, aqui estamos considerando uma distribuição de energia pequena em torno de E_m , mas a função *seno* no interior da integral varia muito rapidamente, assim, é possível integrar apenas sobre essa parte de W_m e, escrevendo $dE = \hbar d\omega'$,

$$W_m = \frac{4}{\hbar^2 t} \int |\mathcal{H}'_{m'l}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{m'l}t/2)}{\omega_{m'l}^2} \rho(E_{m'}) dE_{m'} \approx \frac{4|\mathcal{H}'_{m'l}|^2 \rho(E_m)}{\hbar^2 t} \int \frac{\sin^2 \frac{\omega't}{2}}{\omega'^2} d\omega', \quad (3.17)$$

em que as frequências ω próximas de ω' vão contribuir mais significativamente na integral. Com uma simples mudança de variável, a integral acima pode ser resolvida analiticamente, obtendo o resultado abaixo, conhecido como a Regra de Ouro de Fermi:

$$W_m \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}'_{ml}| \rho(E_m). \quad (3.18)$$

Com a fórmula da regra de ouro é possível calcular a probabilidade de transição por unidade de tempo, podendo ser aplicado no estudo do espalhamento Raman.

No processo de espalhamento Raman é necessário olhar para o processo de primeira ordem, assim como o de ordens superiores. Usualmente consideramos as perturbações de ordem dois ou superior, quanto maior a ordem da perturbação, mais elementos de matrizes são adicionados, assim como mais termos no denominador.

A luz incidente pode levar a energia inicial E_i do elétron para um estado de maior energia E_m . Se o estado m é um estado eletrônico real, a absorção da luz é ressonante. Pode ocorrer de o elétron em seu estado inicial ser excitado para um estado virtual m' e decair para i novamente, emitindo a luz espalhada. Na teoria da perturbação, os estados virtuais são descritos como uma combinação linear de autoestados do sistema com uma grande incerteza de energia e tempo de vida muito curto.

A intensidade Raman de primeira ordem será emitida em $E_S = E_i \pm E_q$, em que $E_q = \hbar\omega_q$ é a energia do fônon envolvido no processo, ditando o deslocamento em energia da luz espalhada em relação à fonte de energia em $E_i = E_{laser}$. Essa energia é obtida por

pertubação de terceira ordem como [5]

$$I(\omega_q, E_{laser}) = \sum_j \left| \sum_{m,m'} \frac{M^{op}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, im') M^{ep}(\mathbf{q}, m'm) M^{op}(\mathbf{k}, mi)}{(E_{laser} - \Delta E_{mi})(E_{laser} \pm \hbar\omega_q - \Delta E_{m'i})} \right|^2, \quad (3.19)$$

sendo $\Delta E_{m^{(l)}i} \equiv (E_{m^{(l)}} - E_i) - i\gamma_r$, o termo γ_r fornece o fator de alargamento do evento ressonante. Os sinais \pm aplicam-se ao espalhamento Stokes ($-$) e anti-Stokes ($+$). O processo é descrito pela excitação de dipolo $M^{op}(\mathbf{k}, mi)$ na transição do elétron de vetor de onda \mathbf{k} que transita de um estado i para m , pela interação elétron-fóton $M^{ep}(\mathbf{q}, m'm)$ e pela transição de dipolo $M^{op}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, im')$.

Processos Raman de segunda ordem são descritos por uma perturbação de quarta ordem. A emissão e a absorção de fônons são possíveis e a ordem de acontecimento do processo de espalhamento elástico e inelástico também pode ser alterada. Assim, a intensidade é dada pela fórmula:

$$I(\omega, E_{laser}) \propto \sum_i \left| \sum_{m',m'',\omega_1,\omega_2} J_{m',m''}(\omega_1, \omega_2) \right|^2, \quad (3.20)$$

em que

$$J_{m',m''}(\omega_1, \omega_2) = \frac{M^{op}(\mathbf{k}, im'') M^{ep}(-\mathbf{q}, m''m') M^{ep}(\mathbf{q}, m'm) M^{op}(\mathbf{k}, mi)}{(E_{laser} - \Delta E_{mi})(E_{laser} \pm \hbar\omega_q \pm \Delta E_{m'i})(E_{laser} \pm \hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_2 - \Delta E_{m''i})},$$

em que $\hbar\omega_1$ e $\hbar\omega_2$ são as energias dos fônons envolvidos nos processos de 2ª ordem. Como o momento é conservado no processo, na maior parte do tempo, os estados m' e m'' serão o mesmo se os outros estados forem geralmente maiores em energia. Para ter duas condições de ressonância ao mesmo tempo, um estado intermediário também deve estar em ressonância.

Processos de espalhamento inelástico, tais como o espalhamento Raman, podem ser descritos por meio dos diagramas de Feynman, forma em que pode ser visualmente representadas como as partículas envolvidas no processo (fótons, fônons e elétrons) interagem e suas trajetórias, tempo de vida e até se as excitações são reais ou virtuais.

Em cada um dos diagramas, é possível aplicar a regra de ouro de Fermi sobre os seus vértices e obter suas contribuições na probabilidade de espalhamento por unidade de tempo, a exemplo de

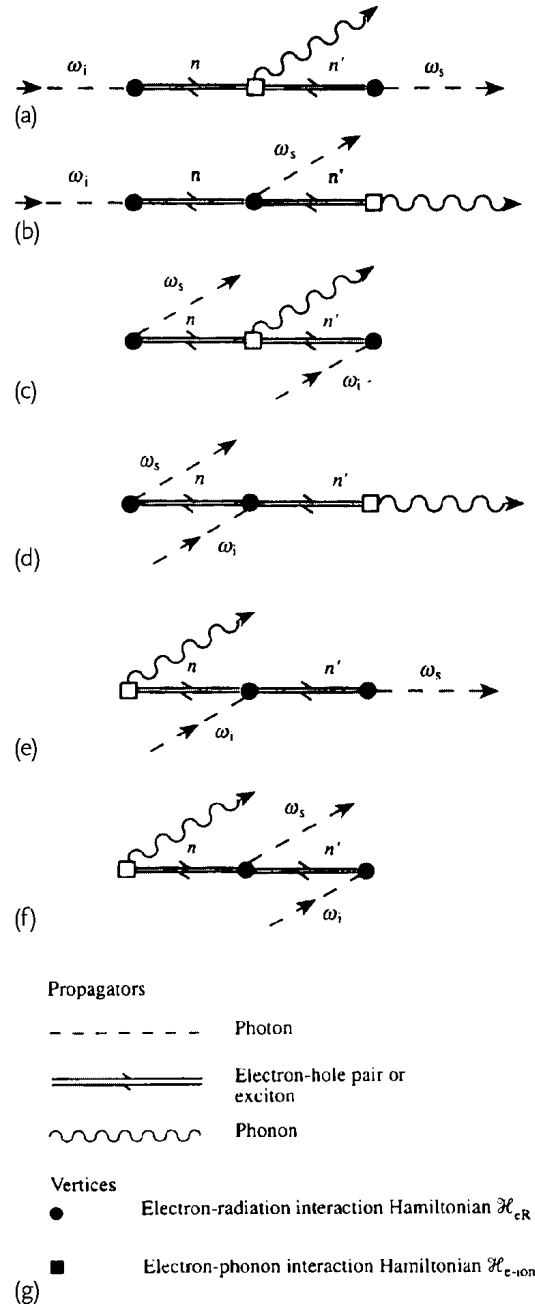


Figura 3.1: (a-f) Diagramas de Feynman para processos de espalhamento Raman (Stokes) com um único fônon (1^a ordem). (g) Legenda dos símbolos usados nos diagramas [24].

$$\frac{\langle n | \mathcal{H}_{eR}(\omega_{laser}) | i \rangle}{[E_{laser} - (E_n - E_i)]}, \quad (3.21)$$

sendo essa a contribuição do primeiro vértice da figura 3.1 (a) e o Hamiltoniano $\mathcal{H}_{eR}(\omega_{laser})$ a interação entre o elétron e o campo de radiação incidente ($\omega_i = \omega_{laser}$), fazendo o sistema ir de um estado inicial i para um estado intermediário n . No segundo vértice temos a contribuição da interação $\mathcal{H}_{e-ion}(\omega_{laser})$ que denota a interação do elétron com a

estrutura vibracional do íon (interação elétron-fônon) tendo um denominador de energia correspondente a

$$E_{laser} - (E_n - E_i) - \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_n) = [E_{laser} - (E_{n'} - E_i) - \hbar\omega_q]. \quad (3.22)$$

No terceiro vértice obtemos o denominador

$$[E_{laser} - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s - (E_f - E_i)] \equiv \delta(E_{laser} - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s), \quad (3.23)$$

uma vez que a energia final e inicial são a mesma, precisamos inserir a função delta para obter a probabilidade por unidade de tempo de forma correta. Tal probabilidade, com todas as contribuições estimadas pela regra de ouro de Fermi, será tal que

$$P_{ph}(\omega_s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{e-ion} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{eR}(\omega_{laser}) | i \rangle}{[E_{laser} - (E_n - E_i)][E_{laser} - (E_{n'} - E_i) - \hbar\omega_q]} \right|^2 \times \delta(E_{laser} - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s). \quad (3.24)$$

Somando sobre todos os diagramas na figura 3.1, obtém-se a probabilidade total do processo de espalhamento Raman de 1^a ordem.

As derivações realizadas até aqui usaram da regra de ouro de Fermi e consideraram diversas interações existentes no processo de espalhamento inelástico da luz na matéria, porém, sem adentrar na natureza dessas interações.

O Hamiltoniano \mathcal{H}_{eR} denota a interação do elétron com o campo de radiação eletromagnética. Com esta interação, é possível obter a força de Lorentz sofrida pelo elétron nesse campo. A forma desse Hamiltoniano é:

$$\mathcal{H}_{eR} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

as quantidades m , \mathbf{p} , e , \mathbf{A} e $V(\mathbf{r})$ representam, respectivamente, a massa, o momento, a carga, o potencial vetor e potencial cristalino. Sob transformações de calibre essa interação se mantém invariante e fica com a forma

$$\mathcal{H}_{eR} = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] - \frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2m} \quad (3.26)$$

O primeiro termo entre colchetes é basicamente o Hamiltoniano de um elétron livre em um potencial $V(\mathbf{r})$. Em campos eletromagnéticos não muito intensos, o termo do potencial vetor ao quadrado pode ser desprezado e a parte puramente de interação do elétron com o campo fica:

$$\mathcal{H}_{eR} = -\frac{e}{m}\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad (3.27)$$

considerando ondas planas monocromáticas, a interação 3.27 pode ser considerada aproximação de dipolo, trazendo o momento como $\mathbf{p} \equiv m(d\mathbf{r}/dt)$ e considerando a derivada temporal do potencial pela posição nula. Podemos reescrever a interação 3.27 como:

$$\mathcal{H}_{eR} = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t). \quad (3.28)$$

Outro Hamiltoniano importante para o processo Raman é o que descreve a interação entre o elétron e as vibrações da rede \mathcal{H}_{e-ion} . A conjugação das duas interações permite o cálculo dos elementos de matriz M^{op} e M^{ep} em 3.19.

A interação elétron-fônon descreve como a energia dos elétrons se altera em um potencial de deformação atômica [5]. A forma da interação pode ser descrita por

$$\mathcal{H}_{e-ion}^{\sigma}(\mathbf{R}_{S'}, \mathbf{R}_S) = \int \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{S'}) \nabla \nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\sigma}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_S) d^3r \quad (3.29)$$

em que $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_S)$ é a função de onda do elétron no sítio R_S e $\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\sigma})$ é o potencial atômico. O cálculo dessa interação irá depender da estrutura atômica do sistema.

A formalização quântica do processo Raman permite um entendimento microscópico dos processos envolvidos e abre margem para o estudo dos processos Stokes e anti-Stokes com a teoria quântica de campos, assim como torna o processo comparável com outros processos quânticos conhecidos. É com base na teoria quântica que poderemos construir uma possível modelagem para os pares Stokes-anti-Stokes correlacionados, discutida nas próximas seções.

3.1.3 Características do Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes descorrelacionados

Vimos que o espalhamento inelástico da luz pode ser entendido qualitativamente por meio da teoria clássica do eletromagnetismo e que a teoria quântica nos possibilita um entendimento mais aprofundado e quantitativo do fenômeno. Na descrição clássica, foi possível notar que a luz emitida pode ter um acréscimo ou decréscimo na sua frequência. Na teoria quântica, o fenômeno de acréscimo da frequência se dá pela destruição de um quantum vibracional (processo anti-Stokes) e o decréscimo se dá pela criação (processo Stokes). Como um processo quântico, ele é probabilístico, e a chance de ocorrer depende de diversos fatores. Por se tratar da criação ou aniquilação de fônons, que são bósons, a probabilidade dos processos Stokes e anti-Stokes ocorrerem é dada pela distribuição de Bose-Einstein [5]. O número médio de fótons n com energia E_q é dado por

$$n = \frac{1}{e^{E_q/k_B T} - 1}, \quad (3.30)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. A energia do oscilador harmônico com n fônons é dada por $E_q(n + 1/2)$, ou seja, depende da temperatura. No processo Stokes, temos que os fônons vão de uma quantidade $n \rightarrow n + 1$ e no anti-Stokes, de $n + 1 \rightarrow n$. A razão dos sinais Stokes e anti-Stokes pode ser obtida então, pela relação

$$\frac{I_s}{I_{aS}} \propto \frac{n + 1}{n} = e^{E_q/k_B T}, \quad (3.31)$$

sendo que I_s e I_{aS} representam a intensidade dos picos Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Como pode ser obtido pela equação 3.31, o sinal Stokes é mais intenso que o sinal anti-Stokes. Probabilisticamente, o evento Stokes tem uma chance maior de ocorrer uma vez que para a criação do fóton anti-Stokes é necessário haver um fônon disponível, não havendo essa limitação para o Stokes.

O espectro obtido da intensidade do sinal como função da energia da luz apresenta importância na espectroscopia Raman. Convencionalmente, a energia do processo Stokes ocorre com deslocamento positivo em relação à energia do laser, enquanto o processo anti-Stokes ocorre com deslocamento de energia negativa. Logo, o sinal Stokes aparece em uma posição oposta à posição do sinal Stokes, vide figura 3.2, em relação ao pico central do espalhamento elástico, ou Rayleigh [5].

O espectro do espalhamento elástico da luz, Rayleigh, apresenta, sempre, uma intensidade

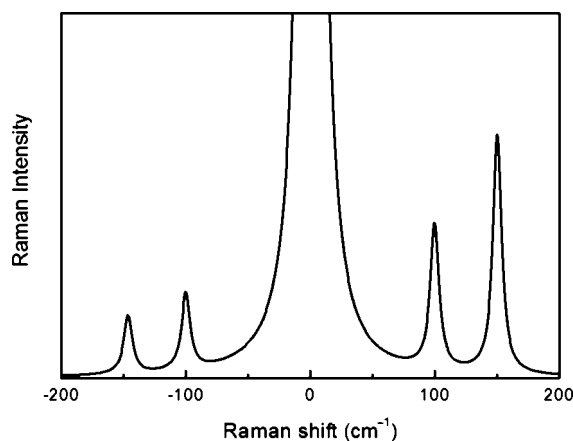


Figura 3.2: Espectro Raman (picos em $\pm 100\text{cm}^{-1}$ e $\pm 150\text{cm}^{-1}$) e espectro Rayleigh (em 0cm^{-1}) [5]

muito maior que as intensidades dos picos Raman. Em medidas de espectroscopia Raman, o espalhamento Rayleigh deve ser filtrado.

3.2 O espalhamento Stokes-anti-Stokes correlacionado e os Pares de Cooper Fotônicos

Aqui, discutiremos o espalhamento Stokes-anti-Stokes correlacionado, efeito no qual ocorre a troca de um fônon, isto é, o quanta de vibração do meio que intermedia o processo de espalhamento de dois fótons não contribui para o aumento das vibrações da rede cristalina ao final do processo [12].

O processo de formação de pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados pode ser descrito por meio de diagramas de Feynman, para comparar as diferenças entre os processos de criação de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados e descorrelacionados, real e virtual:

No processo Stokes da figura 3.3 (a), um fônon é criado e a luz incidente é espalhada com uma energia menor que a inicial, perdida para a vibração da rede. No processo anti-Stokes (b), um fônon disponível é eliminado somando sua energia à energia do fóton incidente. No processo descrito em (c) o espalhamento é correlacionado, envolvendo a troca de um fônon real e que tem um tempo de vida ditado pelos processos de espalhamento de fônons no material. O mesmo fônon gerado no espalhamento Stokes é utilizado por outro fóton incidente para gerar um processo anti-Stokes. Já o processo (d), a correlação se dá pela

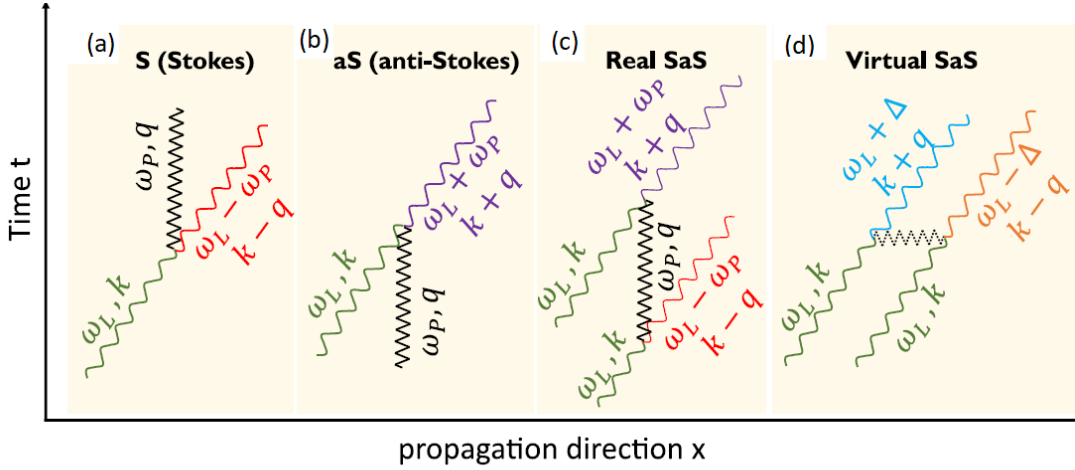


Figura 3.3: Diagrama dos Processos (a) Stokes, (b) anti-Stokes, (c) SaS real e (d) SaS virtual [6]

troca de um fônon virtual, cujo tempo de vida é limitado pelo princípio da incerteza, sendo o processo considerado instantâneo.

A seguir, derivaremos o Hamiltoniano de interação que demonstra a semelhança do espalhamento SaS virtual com a interação dos pares de Cooper eletrônicos na teoria BCS.

Consideremos aqui o operador de criação de fótons b^\dagger de energia $\hbar\omega_k$, e b o respectivo operador destruição, e c^\dagger_q (c_q) os operadores de criação (destruição) de fônons de energia $\hbar\nu_q$, de forma que podemos escrever o Hamiltoniano não perturbado, ou Hamiltoniano livre, como [6]

$$H_0 = \sum_k \hbar\omega_k b_k^\dagger b_k + \sum_w \hbar\nu_w (c_w^\dagger c_w) \quad (3.32)$$

O Hamiltoniano que descreve os processos do efeito Raman é [6]

$$H_1 = \sum_{q,k} M_q (c_q^\dagger + c_{-q}) b_k b_{k-q}^\dagger \quad (3.33)$$

O Hamiltoniano de interação 3.33 contém os dois tipos de processo Raman. Um em que o fóton perde energia no espalhamento criando um fônon (processo Stokes) e o outro no qual o fóton ganha energia destruindo um fônon (processo anti-Stokes). M_q é o parâmetro de grandeza da interação fóton-fônon.

Fazemos uma transformação canônica para um Hamiltoniano $H' = e^{-S}He^S$, onde $H = H_0 + H_1$, que não possua termos diagonais do ordem $\mathcal{O}(|M_q|)$. Expandimos esta transformação em série:

$$H' = e^{-S}He^S = H + [H, S] + \frac{1}{2}[[H, S], S] + \dots \quad (3.34)$$

Escolhemos $S^\dagger = -S$ de tal forma que seja satisfeita a condição

$$H_1 + [H_0, S] = 0. \quad (3.35)$$

Combinando as equações acima, resulta em

$$H' = H_0 + \frac{1}{2}[H_1, S] + \mathcal{O}^3. \quad (3.36)$$

A motivação para essa construção é eliminar os fônons, uma vez que são vistuais. contudo, o efeito prático da variação pelo parâmetro S é escrever o termo de interação de uma forma diferente, porém mantendo a forma de H_0 , o qual sabemos resolver analiticamente.

Propondo uma solução [6]:

$$S = \sum_{k,q} (\alpha_- c_q^\dagger + \alpha_+ c_{-q}) b_k b_{k-q}^\dagger, \quad (3.37)$$

na qual os parâmetros α_\pm são determinados da condição 3.35. Para isso precisamos calcular

$$\begin{aligned} [H_0, c_q^\dagger b_k b_{k-q}^\dagger] &= [H_0, c_q^\dagger] b_k b_{k-q}^\dagger + c_q^\dagger [H_0, b_k] b_{k-q}^\dagger + c_q^\dagger b_k [H_0, b_{k-q}^\dagger] \\ &= \hbar(\nu_q - \omega_k + \omega_{k-q}) c_q^\dagger b_k b_{k-q}^\dagger. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Analogamente:

$$[H_0, c_{-q} b_k b_{k-q}^\dagger] = \hbar(-\nu_{-q} - \omega_k + \omega_{k-q}) c_{-q}^\dagger b_k b_{k-q}^\dagger, \quad (3.39)$$

o que resulta:

$$\alpha_{\pm} = \frac{M_q}{\hbar(\omega_k - \omega_{k-q} \pm \nu_q)}, \quad (3.40)$$

no qual foi usado o teorema de Kramer $\nu_q = \nu_{-q}$. Sendo a interação abaixo do tipo BCS para fótons,

$$H_{int}^{pp} = \sum_{k,k',q} M_q (\alpha_- - \alpha_+) b_{k+q}^{\dagger} b_{k'-q}^{\dagger} b_k b_{k'}. \quad (3.41)$$

Resultando, da substituição do valor de α (3.40), no Hamiltoniano de interação fóton-fóton acima:

$$H_{int}^{pp} = \sum_{k,k',q} \frac{|M_q|^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]} b_{k+q}^{\dagger} b_{k'+q}^{\dagger} b_k b_{k'} \quad (3.42)$$

que é similar ao Hamiltoniano da equação 2.5 da teoria de supercondutividade eletrônica do formalismo BCS.

No próximo capítulo, discutiremos alguns dos principais resultados experimentais envolvendo os pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

O processo Stokes-anti-Stokes correlacionado, no qual o mesmo fônon participa tanto da conversão de frequência Stokes (S) quanto da anti-Stokes, foi observado experimentalmente. A verificação experimental da ocorrência do processo Stokes-anti-Stokes virtual é o motivador para buscar modelagens teóricas apropriadas para o fenômeno. O histograma da figura 4.1 demonstra a distribuição da ocorrência dos processos Stokes-anti-Stokes correlacionado virtual (em $\Delta\tau = 0$) e descorrelacionado (em $\Delta\tau \neq 0$). O fato de o número de contagens em $\Delta\tau = 0$ ser superior ao dobro das contagens em $\Delta\tau \neq 0$ ($I_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$) evidencia o caráter de correlação quântica dos fótons SaS. A quantidade de pares correlacionados é dada por $I_{SaS}^{corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - \bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$; em que $\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$ é o valor médio das contagens em $\Delta\tau \neq 0$ [19].

4.1 Caracterização da produção de pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados

A produção de pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados por fônons reais ou virtuais pode ser caracterizada por meio da medição do deslocamento Raman correlacionado ϵ , sendo a investigação experimental do processo feita mediante a contagem de coincidências dos fótons Stokes-anti-Stokes de frequência $\omega_L \pm \epsilon$ fora (virtual) e dentro (real) de ressonância quando $\epsilon = \hbar\nu$. [21]

O processo Stokes-anti-Stokes em função da energia dos fótons Stokes e anti-Stokes espalhados foi caracterizado experimentalmente no trabalho de Aguiar Júnior *et al.* [18], para

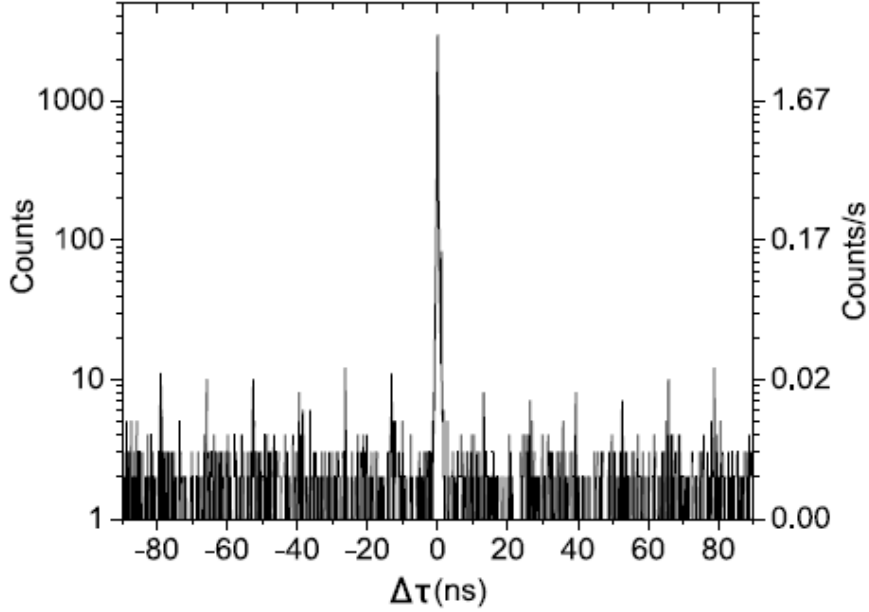


Figura 4.1: Histograma do número de contagens de pares de fótons, no intervalo de tempo $\Delta\tau$ entre a detecção de fótons Stokes e anti-Stokes em diamante, a $\pm 900\text{cm}^{-1}$ do laser em um tempo de 600s de integração do sinal, com laser de excitação a uma potência de $16,6\text{mW}$. Resultado reproduzido da referência [19]

uma amostra de diamante (figura 4.2). A contagem de pares gerados simultaneamente obtidas em um intervalo $\Delta\tau = 0$ possui contribuições de processo Stokes-anti-Stokes correlacionados e processo de coincidências acidentais. A taxa de coincidências acidentais deve, então, ser subtraída da taxa de contagem $I_{SaS}(\Delta\tau = 0)$ com o intuito de obter a contagem dos pares de fótons Stokes e anti-Stokes correlacionados. Espera-se que a taxa de coincidências acidentais em $\Delta\tau = 0$ seja semelhante à média da taxa de coincidência para valores em $\Delta\tau \neq 0$, denominada $\bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0)$. Fica definida, então,

$$I_{SaS}^{Corr} = I_{SaS}(\Delta\tau = 0) - \bar{I}_{SaS}(\Delta\tau \neq 0) \quad (4.1)$$

como a taxa de produção de pares no espalhamento Stokes-anti-Stokes correlacionado [21].

Na figura 4.2 é construído um gráfico de distribuição das contagens de fótons em coincidência em função do deslocamento Raman ϵ . Da análise da figura, pode-se separar a produção de pares Stokes-anti-Stokes correlacionados por fônon real (em $\pm 1332\text{cm}^{-1}$) dos processos Stokes-anti-Stokes produzidos por fônons virtuais (fora de $\pm 1332\text{cm}^{-1}$). Entre o pico Raman de primeira ordem e o espalhamento Rayleigh, tem-se que ϵ assume valores

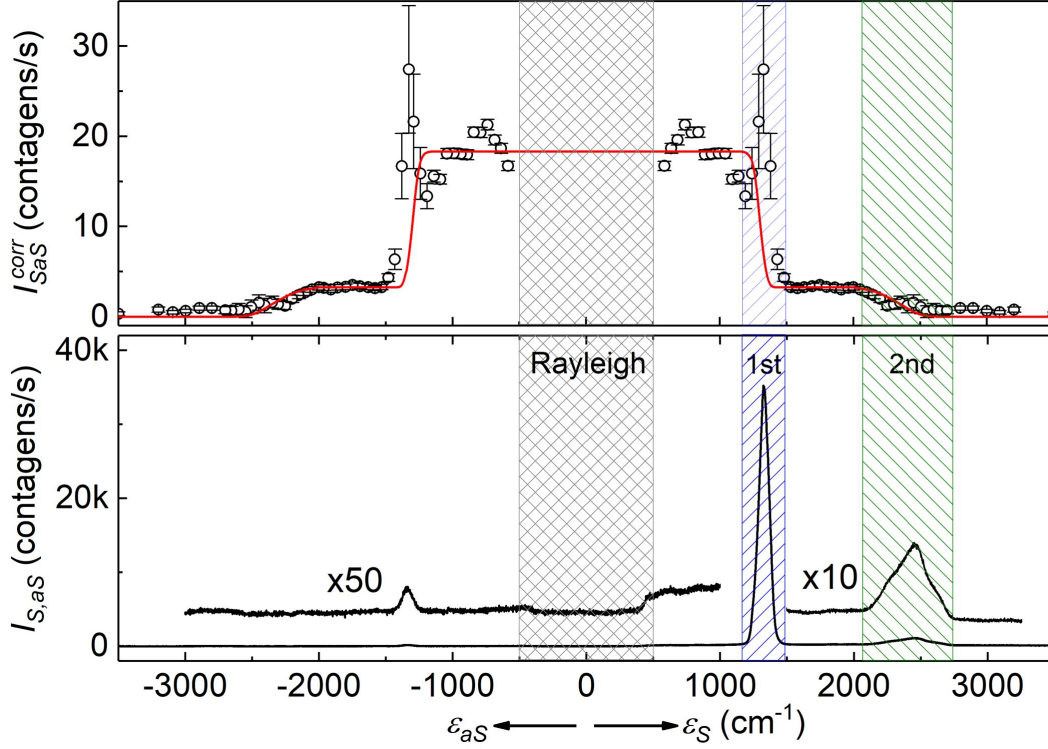


Figura 4.2: Em (a) tem-se pontos da contagem experimental da detecção de pares SaS correlacionados por segundo, medidas com dois contadores de fótons (APD - Avalanche Photodiode). A linha vermelha é um modelo análogo ao modelo BCS simplificado, conforme explicado no texto. Em (b) tem-se o espectro Raman do diamante medido com um espectrômetro [18].

menores que a frequência do fônon real $\nu_q = 1332\text{cm}^{-1}$. Entre o pico Raman de primeira ordem e o pico Raman de segunda ordem em 2100cm^{-1} , a contagem da intensidade I_{SaS}^{Corr} é aproximadamente constante. A contagem de pares de fótons Stokes-anti-Stokes cai e chega a zero após o pico Raman de segunda ordem [21].

4.2 A interação dos pares de fótons Stokes-anti-Stokes análoga à interação dos pares de Cooper eletrônicos

Por meio do estudo do Hamiltoniano da interação Stokes-anti-stokes virtual (equação 3.42) e analisando o seu valor esperado, obtém-se a interação entre os fótons, definida como $V_{kk'}$.

$$V_{kk'} = \frac{M_q^2 \hbar \nu_q}{(\hbar \omega_k - \hbar \omega_{k-q})^2 - (\hbar \nu_q)^2} \quad (4.2)$$

A interação será negativa para os casos em que $|\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \nu_{\mathbf{q}}$ e positiva caso contrário (a equação 4.2 não está definida para o caso da igualdade), analogamente com o que acontece para a supercondutividade eletrônica 2.5. As grandezas relacionadas no denominador de 4.2 são a diferença de energia entre o fóton espalhado e o fóton incidente $(\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2$ e a energia do fônon $(\hbar\nu_{\mathbf{q}})^2$, ambos ao quadrado. A expressão 4.2 pode ser reescrita em termos do deslocamento Raman $\epsilon_{S,aS}$, de modo que seja possível estimar os valores esperados da grandeza, tal que [21]

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{S,aS} = \frac{M_{\mathbf{q}}^2}{hc} \left[\frac{\hbar\nu_{\mathbf{q}}}{\epsilon_{S,aS}^2 - (\hbar\nu_{\mathbf{q}})^2} \right] \quad (4.3)$$

em que \hbar é a constante de Plank sobre 2π e c é a velocidade de luz no vácuo em unidades do Sistema Internacional de Unidades.

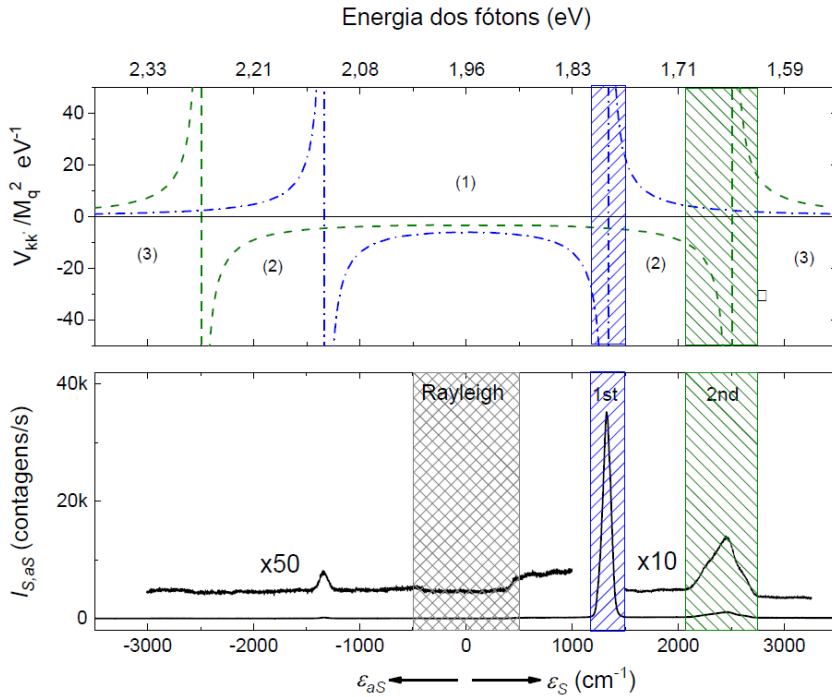


Figura 4.3: (a) $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{1^a}$ em azul e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{2^a}$ em verde, em função do deslocamento Raman para os processos de 1ª ordem e 2ª ordem, respectivamente. (b) Espectro Raman do diamante [21]

Para o caso do diamante, é possível observar a dependência do potencial de interação do espalhamento Raman Stokes-anti-Stokes com a interação entre os fótons no gráfico das interações de primeira ($V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{1^a}$) e de segunda ordem ($V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{2^a}$).

4.3 *Gap* de super-transparência

Discutimos nas seções iniciais sobre o *Gap* de energia supercondutora e como ele pode ser caracterizado teoricamente (equação 2.46). Define-se, partindo do Hamiltoniano de interação entre fótons Stokes-anti-Stokes (equação 3.42), uma grandeza $\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ dada tal que

$$\Delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{M_{\mathbf{q}}^2 \alpha_L^2 \nu_{\mathbf{q}}}{\hbar[(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \nu_{\mathbf{q}}^2]} \quad (4.4)$$

chamado de *gap* de super-transparência, em que os operadores $b_k b_{k'}$ da equação 3.42 foram substituídos pela média de fótons incidentes $|\alpha_L^2|$. Tal grandeza relaciona-se com a probabilidade do espalhamento Stokes-anti-Stokes ocorrer [21]. Ainda podemos descrever a taxa de produção de pares de fótons Stokes-anti-Stokes como

$$I_{SaS}^{corr} = \Delta k \left| \alpha_L^2 V_0 \frac{T_L}{\hbar} \right|^2 R_L \quad (4.5)$$

para $\epsilon_{S,aS} < \nu_{\mathbf{q}}$ e $I_{SaS}^{corr} = 0$ para $\epsilon_{S,aS} > \nu_{\mathbf{q}}$. Esta propriedade foi contabilizada no comportamento de V_0 , que é definida como a interação entre os fótons mediada por fônons, considerada constante não nula para $\epsilon_{S,aS} < \nu_{\mathbf{q}}$ e nula para $\epsilon_{S,aS} > \nu_{\mathbf{q}}$, em analogia à teoria BCS de supercondutividade. Δk é a coleção espectral obtida experimentalmente a partir da taxa entre a resolução do cromador e a faixa espectral onde o potencial é não nulo. R_L é a taxa de repetição do laser e T_L é a largura temporal do pulso do laser. Os dados experimentais do deslocamento Raman ajustado podem ser observados no gráfico da figura 4.4. A linha vermelha em (a) corresponde ao dado obtido no experimento e as linhas verde e azul em (b) correspondem aos ajustes dos potenciais de interação simplificados $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{1a}$ e $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{2a}$, respectivamente. [21]

Na tese de doutorado de Aguiar e Silva [21], o autor explora a dependência do *Gap* de super transparência com a potência do laser de excitação. A potência do laser determina a quantidade de fótons que irão incidir sobre a amostra. Foi determinado experimentalmente que para processos Stokes-anti-Stokes virtuais ocorre a criação de um par Stokes-anti-Stokes para cada 10^{16} fótons incidentes, aproximadamente, na incidência de um laser com potência de $40mW$. A eficiência do espalhamento Raman aumenta com o aumento da potência do laser, de forma que

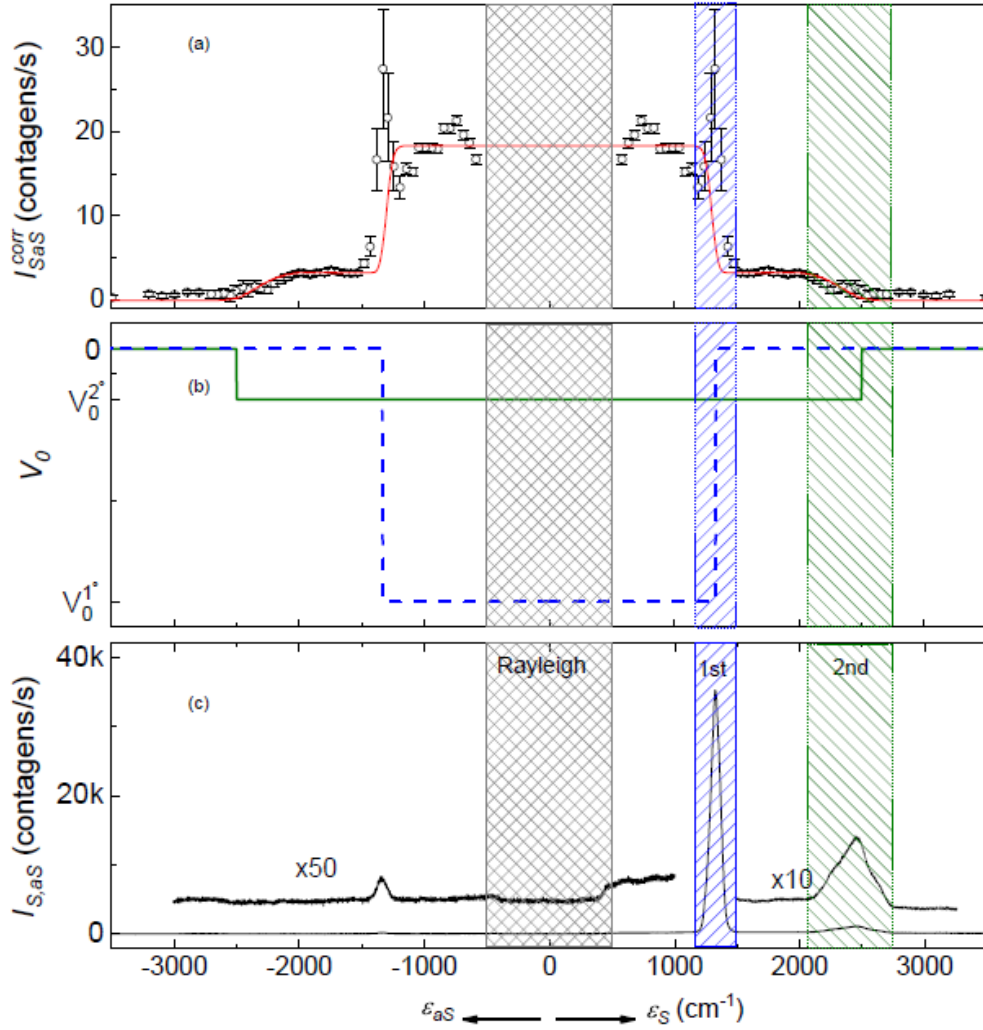


Figura 4.4: (a) Dados experimentais (círculos) ajustados (vermelho), segundo modelo descrito no texto (b) $V_{kk'}^{1a}$, em azul e $V_{kk'}^{2a}$, em verde, em função do deslocamento Raman. (c) Espectro Raman de referência do diamante [21].

$$I_{SaS}^{corr} = \Delta k \left| \frac{P_L}{\hbar\omega_L R_L} V_0 \frac{T_L}{\hbar} \right|^2 R_L = \frac{\Delta k}{R_L} \left| \frac{V_0}{\hbar\omega_L} \frac{T_L}{\hbar} \right|^2 P_L^2$$

evidenciando o comportamento quadrático com P_L . Da investigação experimental dessa dependência em diamante, obteve-se o gráfico em 4.5.

Observa-se no gráfico 4.5, em linha sólida preta, o comportamento quadrático da relação entre a intensidade do espalhamento Raman virtual correlacionado e a potência do laser. No eixo vertical direito do gráfico temos a evolução da energia de interação $\Delta = V_0 |\alpha_L|^2$ (equação 4.5) com a potência de excitação da amostra [21].

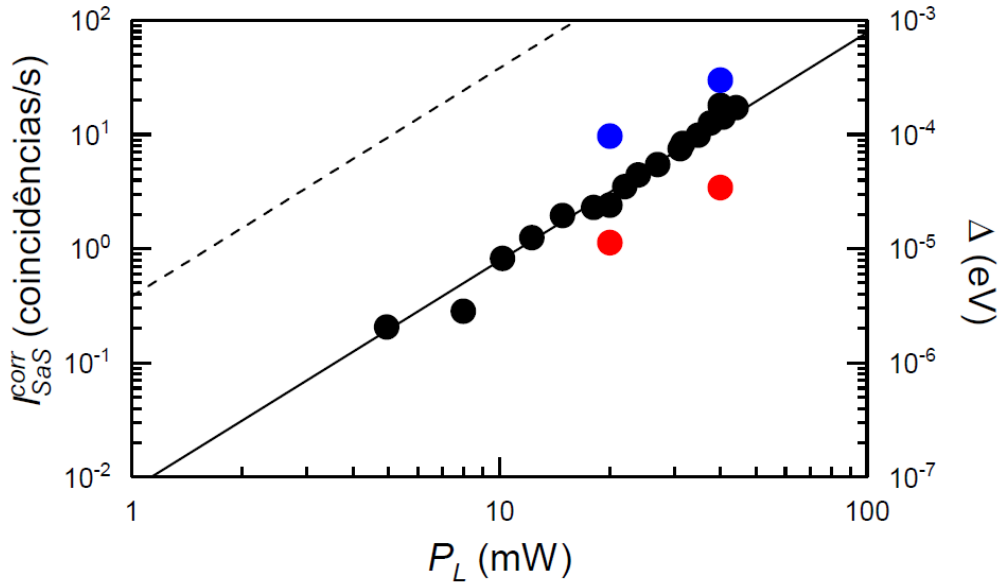


Figura 4.5: Taxa de produção de pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados em função da potência do laser [21].

4.4 A transferência de perfil de amplitude do laser no processo de espalhamento Stokes-anti-Stokes

No processo de espalhamento dos fótons Stokes e anti-stokes correlacionados são observadas correlações, a correlação temporal quântica e a correlação de energia. Espera-se também uma correlação espacial associada à conservação de momento do processo. Na tese de doutorado de Aguiar Júnior [21], é estudado, preliminarmente, a distribuição dos fótons Stokes-anti-Stokes a longo da transversal do feixe do laser aplicado. Na mesma montagem experimental é observado o espalhamento angular do laser transmitido através da amostra de diamante. Na figura 4.6 estão apresentados: os valores normalizados das intensidades dos espalhamentos Stokes (\oplus vermelho) e anti-Stokes (\oplus azul) descorrelacionados, a intensidade do laser (\oplus verde), a intensidade do processo Stokes-anti-Stokes real (\star oca) e virtual (\star) e as contagens de coincidências acidentais no processo real (\star verde), todas em função da abertura da íris que limita o ângulo de coleção do espalhamento.

O comportamento dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes descorrelacionados, com a abertura da íris, demonstra o esperado para o espalhamento por fônons, um espalhamento em todas as direções [21]. Observa-se também que a intensidade do laser (linha verde) só vem a ser afetada quando o raio de abertura da íris se torna menor que o raio do feixe (2 mm), e neste ponto a intensidade do laser começa a cair. Observa-se também que o perfil

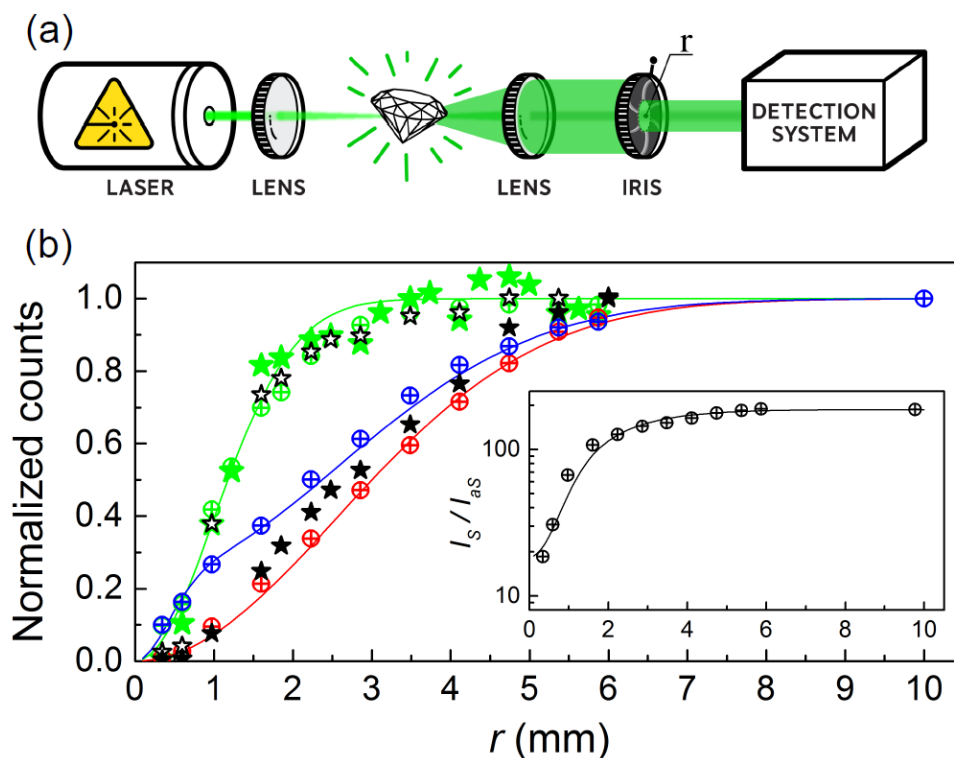


Figura 4.6: Relação das intensidades do espalhamento Raman com a abertura da íris. Intensidade anti-Stokes em azul, intensidade Stokes em vermelho, intensidade do laser em verde, intensidade do processo SaS real representadas pelas estrelas pretas e ocas, intensidade processo SaS virtual representada pelas estrelas verdes, intensidade das contagens acidentais estrelas pretas sólidas. O gráfico menor ilustra a razão I_S/I_{aS} [21]

das intensidades correlacionadas, virtual e real, coincide com o perfil do laser, enquanto as contagens acidentais coincidem com o perfil dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes descorrelacionados.

Logo, os pares de fótons correlacionados do processo atravessam a amostra seguindo o mesmo caminho do laser incidente não interagente com a amostra. Tal resultado experimental demonstra uma analogia à transferência de perfil de amplitude na conversão paramétrica e à interpretação de uma supercorrente fotônica que não é espalhada pelo material.

4.5 Pares de Cooper fotônicos em meios transparentes

Foram desenvolvidos experimentos com o intuito de verificar a ocorrência dos pares fotônicos Stokes-anti-Stokes correlacionados em meios transparentes em geral [22]. A presença

dos pares correlacionados virtuais, e também reais, foram observados em diamante, vidro, quartzo, acetonitrila, butanol, ciclohexano, metanol, decano, hexano, propanol, tolueno e água destilada [21][6][20].

Segundo Aguiar Júnior [21], ainda não é possível afirmar quais propriedades dos materiais influenciam na formação ou não dos pares SaS, contudo, observa-se estar diretamente relacionado com a intensidade do espalhamento Raman. Como mostrado no Hamiltoniano de interação 3.42, em que ν_q é responsável por gerar o processo de espalhamento, o elemento de matriz M_q está relacionado à eficiência do espalhamento Raman, de forma que $I_S \propto (M_q)^2$. Sendo a intensidade Raman proporcional à área abaixo do pico, observa-se o comportamento $I_{SaS}^{corr} \propto A_{Raman}^2$ ao relacionar a intensidade I_{SaS}^{corr} em função da área A_{Raman} abaixo do pico Raman ao quadrado, como mostrado na figura 4.7.

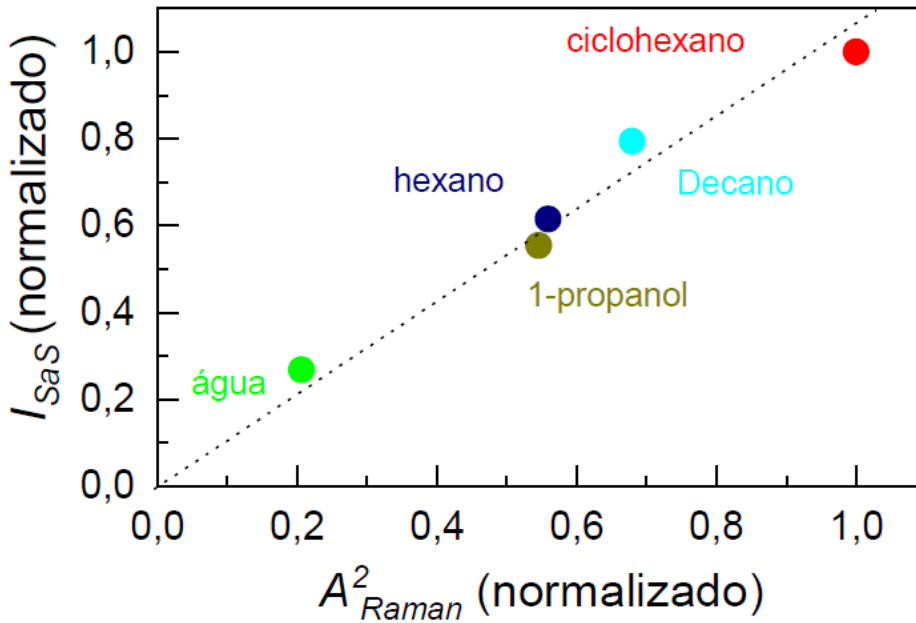


Figura 4.7: Intensidade Stokes-anti-Stokes em meios transparentes em função do quadrado da área do pico Stokes. [21]

Tal resultado demonstra que a intensidade do processo Stokes-anti-Stokes correlacionado é governada pela eficiência do espalhamento Raman. Espalhamento este provocado por fônons reais, o que fortalece a analogia do fenômeno de correlação virtual de pares fótons Stokes-anti-Stokes com os pares de Cooper eletrônicos.

Capítulo 5

A modelagem dos Pares de Fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados

5.1 Estado Coerente de Pares de Cooper Fotônicos

Baseando-se na teoria da Supercondutividade BCS e na Teoria de Superfluidez, propomos que o estado que descreve pares de Cooper de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados é também coerente.

Vamos tentar seguir a mesma formulação do estado proposto na Supercondutividade BCS, porém, desta vez, o operador não irá criar pares de elétrons com momento e spins opostos, mas pares de fótons Stokes-anti-Stokes.

Propomos que o estado coerente que queremos construir é obtido da atuação do operador $\hat{P}_{SaS}^\dagger = \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_{k+q}^\dagger$ no vácuo $|0\rangle$, da seguinte forma:

$$|\psi_{SaS}\rangle = \prod_k C_k \exp\{\alpha_k \hat{P}_k^\dagger\} |0\rangle. \quad (5.1)$$

C_k são constantes de normalização e α_k um número complexo que depende de k . Para o estado ficar completamente definido resta determinar C_k . Para tanto, serão necessárias as relações de comutação do operador \hat{P}_{SaS}^\dagger , a serem aqui definidas.

O operador \hat{P}_{SaS}^\dagger é formado por operadores que criam bósons. Sabemos que bósons são simétricos sob permutações de partículas, logo temos que $\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta^\dagger = \hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_\alpha^\dagger$ e também

$\hat{N}_\alpha = \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha$. Não é difícil notar que as relações de comutação do operador de pares de Cooper Stokes-anti-Stokes se comportam como os operadores que criam pares de elétrons ligados.

Expandindo a aplicação de \hat{P}_{SaS}^\dagger no vácuo:

$$|\Psi_{SaS}\rangle = \prod_k C_k (1 + \alpha \hat{P}_{SaS}^\dagger + \frac{1}{2} \alpha^2 \hat{P}_{SaS}^\dagger \hat{P}_{SaS}^\dagger + \dots) |0\rangle. \quad (5.2)$$

Contudo, mesmo determinando as relações de comutação para o operador sugerido e este apresentar intrínseca semelhança com os operadores que criam pares de elétrons, não é possível determinar o estado coerente normalizado para os pares Stokes-anti-Stokes. Isso ocorre porque, apesar de os pares de elétrons apresentarem comportamento semelhante aos dos bósons quando estes estão organizados em pares, eles ainda são elétrons e obedecem ao princípio da exclusão. É o princípio da exclusão de Pauli que permite tirar do estado coerente BCS termos de ordem quadrática ou superior, pois esses são identicamente nulos. Sem poder fazer uso do princípio da exclusão para um sistema de fótons, resta apenas a possibilidade de truncar o estado em algum ponto. Apesar de o truncamento ser uma possibilidade a ser considerada, é preciso determinar experimentalmente os critérios a serem adotados nesta aproximação. Justifica-se o tratamento exponencial se α for pequeno.

A não determinação completa do estado coerente nos obriga a buscar outros caminhos para a descrição do fenômeno. É importante ressaltar que é possível considerar diferentes formas de se criar os pares Stokes-anti-Stokes de forma que o estado criado seja normalizável. Neste trabalho iremos tentar descrever o comportamento dos pares SaS por meio da aproximação e transformação de Bogoliubov.

5.2 A Aproximação de Bogoliubov

Buscamos descrever um sistema com um Hamiltoniano que descreve partículas (pares) bosônicas interagindo fracamente. O objetivo é determinar a energia do seu estado fundamental, a energia de excitação e a quebra de simetria que modifica a dinâmica das partículas. A superfluidez é um fenômeno que possui características semelhantes e é estudada como um gás de partículas, que obedecem à estatística de Bose-Einstein, um estado da matéria cujo momento flui sem dissipação. Sabendo que para a superfluidez a

descrição por meio da aproximação e transformação de Bogoliubov permitiu um maior entendimento dos sistemas superfluidos, vamos aplicar os mesmos conceitos no Hamiltoniano que descreve a interação entre os pares de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionados.

A construção aqui apresentada é original, porém, foi baseada nos trabalhos [6][20][22][14].

O Hamiltoniano efetivo que será utilizado nas demonstrações é dado na equação 3.42:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{kk'q} \frac{M_q^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]} \hat{b}_{k+q}^\dagger \hat{b}_{k'-q}^\dagger \hat{b}_k \hat{b}_{k'}. \quad (5.3)$$

Podemos considerar que, para uma quantidade muito grande de fótons incidentes, como no caso de uma fonte laser, retirar uma única partícula não altera o sistema. Ao fazer essa razoável consideração, estamos usando a aproximação de Bogoliubov (detalhes da aproximação podem ser encontrados no capítulo 2). Assim, a parte da interação do hamiltoniano pode ser reescrita como:

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}^{pp} \approx \sum_{kq} \frac{M_q^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]} \left[N_0^2 + 4N_0 \sum_{k \neq 0} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + N_0 \sum_{k \neq 0} (\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k \hat{b}_k) \right]. \quad (5.4)$$

Obtemos a expressão 5.4 por meio da aplicação direta da aproximação de Bogoliubov de forma semelhante à realizada na demonstração do Hamiltoniano em 2.48.

O Hamiltoniano 5.3 possui simetria $U(1)$, isto é, sob a transformação $\hat{b}_k \rightarrow \hat{b}_k e^{i\beta}$ 5.3 é invariante. Porém, 5.4 sob essa mesma transformação tem os termos dobrados $\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger$ não invariantes, provocando uma quebra de simetria e não conservação de uma quantidade, de acordo com o teorema de Noether.

Descreveremos N , o número total de partículas, como a soma das partículas no estado fundamental, N_0 , com as partículas fora desse estado, da forma:

$$N = N_0 + \sum_{k \neq 0} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k. \quad (5.5)$$

O Hamiltoniano 5.3 pode ser escrito como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{int}^{pp}. \quad (5.6)$$

Tal que

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \hbar\omega_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{M_q^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]} \left[N_0^2 + 4N_0 \sum_{k \neq 0} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + N_0 \sum_{k \neq 0} (\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k \hat{b}_k) \right].$$

Fazendo uso da expressão 5.5 em substituição aos termos N_0 , e fazendo as devidas operações algébricas, o Hamiltoniano agora pode ser escrito em termos de N como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k \neq 0} (\hbar\omega_k + n_k) \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} n_k (\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger + \hat{b}_k \hat{b}_k), \quad (5.7)$$

em que:

$$n_k = 2N \frac{M_q^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]}. \quad (5.8)$$

O Hamiltoniano expresso em 5.7 é não diagonal, não sendo expresso em termos de operadores do tipo número, da forma $\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k$. Na próxima seção trataremos o método que possibilita a diagonalização desse Hamiltoniano.

5.3 A transformação de Bogoliubov no Hamiltoniano Aproximado

O método para transformar $\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger$ e $\hat{b}_k \hat{b}_k$ em operadores números e a diagonalização de uma interação dada em termos desses operadores é a transformação de Bogoliubov. A transformação irá definir um novo conjunto de operadores $\hat{\beta}_k^\dagger$ e $\hat{\beta}_k$ obtidos por meio da transformação:

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_k \\ \hat{b}_k^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k & -v_k \\ -v_k & u_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\beta}_k \\ \hat{\beta}_k^\dagger \end{pmatrix}.$$

Por hipótese, esse conjunto irá diagonalizar o Hamiltoniano 5.7. As quantidades u_k e v_k são definidas de forma a obedecer as seguintes regras:

$$u_k^2 - v_k^2 = 1$$

e

$$u_k^* = u_k,$$

$$v_k^* = v_k.$$

Essas regras são assim definidas para que os novos operadores $\hat{\beta}_k^\dagger$ e $\hat{\beta}_k$ obedeam às mesmas regras de comutação dos operadores dos quais eles foram obtidos, da forma

$$[\hat{\beta}_k, \hat{\beta}_k^\dagger] = \delta_{kq}, \quad (5.9)$$

$$[\hat{\beta}_k^\dagger, \hat{\beta}_k^\dagger] = [\hat{\beta}_k, \hat{\beta}_k] = 0. \quad (5.10)$$

Podemos notar que a forma que os termos u_k e v_k se relacionam é antissimétrico com os termos que são definidos para a diagonalização do Hamiltoniano da interação elétron-elétron na supercondutividade BCS. Isso é resultado da natureza distinta das partículas de cada sistema, sendo aqui um sistema de bósons e lá um sistema de férmions.

Os novos operadores definidos na transformação de Bogoliubov também podem descrever um tipo de excitação de quasi-partícula. A transformação nos dá a licença para a busca de novos tipos de excitações. Para garantir a existência dessa excitação para o sistema de pares de fótons Stokes-anti-Stokes é preciso determinar a energia do estado fundamental e garantir que, nas condições de baixas energias, inexistem as excitações criadas pelos operadores de bogolóns.

Diagonalização do Hamiltoniano

Escrevendo 5.7 na forma matricial:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \begin{pmatrix} \hat{b}_k & \hat{b}_k^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_k & \frac{1}{2}n_k \\ \frac{1}{2}n_k & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_k \\ \hat{b}_k^\dagger \end{pmatrix},$$

em que $\epsilon_k = \hbar\omega_k + n_k$ e n_k foi definida em 5.8. Com a transformação proposta temos um Hamiltoniano resultante:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \begin{pmatrix} \hat{\beta}_k & \hat{\beta}_k^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{11} & 0 \\ 0 & D_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\beta}_k \\ \hat{\beta}_k^\dagger \end{pmatrix}.$$

Se a transformação de fato diagonaliza 5.7, a energia de excitação será a constante multiplicando o operador número de bógonos e é obtida da forma diagonalizada

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k [D_{11}\hat{\beta}_k^\dagger\hat{\beta}_k + D_{22}\hat{\beta}_k\hat{\beta}_k^\dagger] = \sum_k [D_{11}\hat{\beta}_k^\dagger\hat{\beta}_k + D_{22}(1 + \hat{\beta}_k^\dagger\hat{\beta}_k)]. \quad (5.11)$$

Acima foram utilizadas as relações de comutação (5.9 e 5.10) para os operadores $\hat{\beta}$. Podemos escrever

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k [(D_{11} + D_{22})\hat{\beta}_k^\dagger\hat{\beta}_k + D_{22}], \quad (5.12)$$

de forma que a única constante multiplicando o operador de número de bógonos é $D_{11} + D_{22}$, tal valor é o próprio traço da matriz diagonal. O traço é dado por [4]

$$Tr(\hat{\mathcal{H}}) = \sum_j \langle u_j | \hat{H} | u_j \rangle, \quad (5.13)$$

ou simplesmente a soma dos termos diagonais da matriz, que até o momento são desconhecidos. Para obter o traço, usaremos a matriz modificada, tal que

$$\begin{pmatrix} u_k & -v_k \\ -v_k & u_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_k & \frac{1}{2}n_k \\ \frac{1}{2}n_k & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k & -v_k \\ -v_k & u_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k\epsilon_k - 1/2v_k n_k & 1/2u_k n_k \\ -v_k\epsilon_k + 1/2u_k n_k & -1/2v_k n_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k & -v_k \\ -v_k & u_k \end{pmatrix},$$

Fazendo o último produto de matrizes, obtemos:

- $H_{11} = u_k^2\epsilon_k - u_k v_k n_k$
- $H_{22} = v_k^2\epsilon_k - u_k v_k n_k$
- $H_{21} = -v_k u_k \epsilon_k + \frac{n_k}{2}(u_k^2 + v_k^2)$

- $H_{12} = -u_k v_k \epsilon_k + \frac{n_k}{2}(u_k^2 + v_k^2)$

Assim, o traço da matriz, que chamaremos de E_k , é dado por

$$E_k = \epsilon_k(u_k^2 + v_k^2) - 2u_k v_k n_k. \quad (5.14)$$

Sendo a matriz diagonal, seus termos fora da diagonal são nulos e temos como condição para isso:

$$H_{12} + H_{21} = 0 \rightarrow -2v_k u_k \epsilon_k + n_k(u_k^2 + v_k^2) = 0.$$

Tal que

$$\frac{-2v_k u_k}{u_k^2 + v_k^2} = \frac{n_k}{\epsilon_k}. \quad (5.15)$$

Fazendo $u_k = \cosh \theta_k$ e $v_k = \sinh \theta_k$, temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2u_k v_k = \sinh(2\theta_k) \\ u_k^2 + v_k^2 = \cosh(2\theta_k) \end{array} \right\} \rightarrow \tanh(2\theta_k) = \frac{n_k}{\epsilon_k}$$

Voltando para a expressão da energia em 5.14, temos

$$E_k = \epsilon_k \cosh(2\theta_k) - n_k \sinh(2\theta_k). \quad (5.16)$$

Usando as propriedades das funções trigonométricas hiperbólicas, sabemos que $\cosh^2(x) - \sinh^2(x) = 1$ e dividindo toda a identidade por $\cosh^2(x)$ resulta: $1 - \tanh^2(x) = \cosh^{-2}(x)$, elevando ambos os lados da igualdade por $-1/2$, $\cosh(x) = (1 - \tanh^2(x))^{-\frac{1}{2}}$ e substituindo $\cosh(x) = \sinh(x)/\tanh(x)$, temos, $\sinh(x) = \tanh(x)(1 - \tanh^2(x))^{-\frac{1}{2}}$. De forma que E_k :

$$E_k = \epsilon_k(1 - \tanh^2(2\theta_k))^{-\frac{1}{2}} - n_k \tanh(2\theta_k)(1 - \tanh^2(2\theta_k))^{-\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

Usando que $\tanh(2\theta_k) = \frac{n_k}{\epsilon_k}$:

$$E_k = \left(1 - \left(\frac{n_k}{\epsilon_k}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\epsilon_k - n_k \left(\frac{n_k}{\epsilon_k}\right)\right) = \frac{\left(\epsilon_k - \frac{n_k^2}{\epsilon_k}\right)}{\sqrt{1 - \frac{n_k^2}{\epsilon_k^2}}} = \frac{\left(\epsilon_k - \frac{n_k^2}{\epsilon_k}\right)}{\frac{1}{\epsilon_k} \sqrt{\epsilon_k^2 - n_k^2}} = \frac{\epsilon_k^2 - n_k^2}{\sqrt{\epsilon_k^2 - n_k^2}}$$

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 - n_k^2}.$$

Voltando para os termos que definem ϵ_k e n_k :

$$E_k = \sqrt{(\hbar\omega_k + n_k)^2 - n_k^2} = \sqrt{\hbar\omega_k(\hbar\omega_k + 2n_k)},$$

$$E_k = \sqrt{(\hbar\omega_k)^2 + \frac{4NM_q^2\nu_q\omega_k}{(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2}}. \quad (5.18)$$

E assim, o Hamiltoniano diagonalizado:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k E_k \hat{\beta}_k^\dagger \hat{\beta}_k. \quad (5.19)$$

É possível concluir que a um momento baixo, em que o termo $(\hbar\omega_k)^2$ na equação 5.18 pode ser desprezado, o comportamento das partículas excitadas é aproximadamente linear, tal representação pode ser usada para entender o complicado movimento coletivo de um grande número de partículas bosônicas. O modelo de Bogoliubov introduz uma dispersão de bogolons, que, para $(\hbar\omega_k)^2$ desprezível, é linear e é da forma

$$E_k = \sqrt{2n_k \hbar\omega_k} \quad (5.20)$$

Para fônons, as quasipartículas são excitações coletivas de um grande número de átomos. Os bogolons de baixo momento assim como os fônons também se comportam de forma semelhante ao movimento coletivo de um número muito grande de bosons. Os bosons possuem então um comportamento ondulatório que é quantizado em bogolons. Em momentos mais altos, o movimento é aproximadamente quadrático, isso implica dizer que eles se comportam como partículas livres. [14]

Algumas conclusões não podem ser feitas como na supercondutividade eletrônica devido às particularidades dos bósons em relação aos férmions. A transformação de Bogoliubov não nos dá informação alguma sobre como o sistema se comporta em baixas energias. A

condensação de Bose-Einstein, que ocorre nas condições de baixas temperaturas em um sistema de bósons, é caracterizado por interações muito fortes entre as partículas, sendo cada uma delas indistinguíveis. Contudo, na transformação de Bogoliubov, partimos de um pressuposto totalmente contrário a essas condições extremas, daí outro maquinário matemático deve ser usado para obter informações da transição de fase.

5.4 A Quebra de Simetria e a Transição de Fase

A construção até aqui possibilitou avançar no entendimento do sistema estudado, contudo esse ainda não foi descrito completamente. Uma das dificuldades foi a impossibilidade de determinar um estado coerente exatamente como é feito para a teoria da supercondutividade. Por outro lado, na teoria da superfluidez, algumas outras considerações são feitas sobre esse estado coerente. Sendo que estamos lidando com um sistema de bósons com algumas similaridades com os sistemas superfluidos, nesta seção faremos um paralelo com a superfluidez e como eles lidam com o estado coerente e como isso pode nos levar a um melhor entendimento da transição de fase do sistema de interesse.

A abordagem feita neste trabalho foi iniciada com o uso da aproximação de Bogoliubov $\hat{b}_{k=0} |\psi\rangle_{SaS} \approx \sqrt{N_0} |\psi\rangle_{SaS}$. Tal aproximação é o que nos motiva a procurar um estado coerente para o sistema, pois se encaixa na definição desse tipo de estado. Se considerarmos que de fato estamos lidando com um estado coerente será verdade que $\hat{b}_{k=0} |\psi\rangle_{SaS} \approx \sqrt{N_0} e^{i\theta_0} |\psi\rangle_{SaS}$, uma vez que o estado tem a fase fixada. Ainda, se é um estado coerente macroscopicamente ocupado, tal como na supercondutividade e superfluidez, a incerteza na fase tenderá a zero, pois a fase θ_0 será conhecida e muito bem definida. Isto implica que temos um estado fixado e conhecido, é a quebra dessa condição que provoca a transição de fase.

Como discutido anteriormente, o uso da aproximação de Bogoliubov que leva a este estado coerente implica necessariamente em quebra de simetria. Isso foi observado na equação do Hamiltoniano 5.3, que após a aproximação de Bogoliubov deixou de apresentar simetria $U(1)$.

Podemos considerar um operador de aniquilação de campo e o estado coerente de forma que:

$$\hat{\Psi}(x) |\psi(x)\rangle = \sqrt{\rho(x)} e^{i\theta(x)} |\psi(x)\rangle \quad (5.21)$$

Sendo ρ a densidade de partículas e o operador campo é tal que:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{SaS} | \hat{\Psi}(x) | \psi_{SaS} \rangle &= \sqrt{\frac{M_q^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]}} \langle \psi_{SaS} | \hat{\Psi}(x) | \psi_{SaS} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \\ &= \sqrt{N_k \frac{M_q^2 \nu_q}{\hbar[(\omega_k - \omega_{k-q})^2 - \nu_q^2]}} e^{i\theta(x)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Como no estado coerente consideramos apenas $k = 0$ probabilisticamente ocupado, teremos um fator dominante nessa soma

$$\langle \psi_{SaS} | \hat{\Psi}(x) | \psi_{SaS} \rangle = \sqrt{n_0} e^{i\theta_0}$$

Em que n_k foi definido anteriormente em 5.8. O operador de campo cria um estado fundamental de valor não nulo, ou seja, espera-se que de fato ocorra uma quebra de simetria. Com esta construção, temos um sistema em que existe incerteza no operador número N mas não há incerteza na fase θ_0 . A quebra de simetria se dá justamente por essa fixação da fase em todo o sistema, ao escolher uma única fase a simetria $U(1)$ é quebrada.

Pelo teorema de Noether a quebra de simetria implica necessariamente na dissipação de alguma quantidade conservada. Para determinar a corrente de Noether e identificar quais grandezas são implicadas nessa quebra de simetria e como elas são afetadas é necessário construir uma Lagrangiana não relativística que represente o sistema apenas em baixas energias e aplicar o teorema de Noether diretamente sobre ele.

A quebra de simetria do estado fundamental com fase uniforme irá criar uma corrente ao longo do gradiente do sistema. Precisamos identificar os parâmetros da Lagrangiana em baixas energias e verificar se identificamos uma corrente nula nas circunstâncias de não haver a quebra e se surge uma tal quando surge uma quebra nessa fase.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Apresentamos nesta dissertação um estudo sobre a teoria de supercondutividade eletrônica BCS e superfluidez no contexto da teoria quântica de campos e relacionamos isso ao fenômeno de espalhamento inelástico da luz, processo Raman, quando os pares Stokes e anti-Stokes são correlacionados pela emissão e absorção de um mesmo fônon virtual no processo. Abordamos a teoria BCS e a superfluidez com o interesse de usar os métodos matemáticos explorados nessas teorias para buscar uma descrição análoga do fenômeno de formação de pares Stokes-anti-Stokes correlacionados.

Não existe uma analogia direta da supercondutividade eletrônica com os pares SaS, uma vez que estamos lidando com partículas de natureza distintas (férmions vs. bósons). A aplicação do princípio da exclusão de Pauli na supercondutividade eletrônica permite uma fácil normalização do estado coerente e a determinação do estado de mínima energia do sistema. Isso, somado à transformação de Bogoliubov (que dá informações do estado excitado), permite determinar o gap de energia da transição de fase supercondutora.

Não foi possível construir completamente o estado coerente dos pares SaS correlacionados. Um estudo mais amplo sobre os operadores que criam e aniquilam pares deste tipo poderá ser um caminho para a determinação completa da energia e do gap de sistemas de pares de fótons SaS. A transformação e aproximação de Bogoliubov foi realizada e com esta conseguimos determinar a energia do estado excitado. Medições experimentais poderão verificar a validade de tal energia.

Trouxemos uma opção para o entendimento da transição de fase do estado que explora a simetria de fase do sistema. Para tal estudo é necessária a construção de uma Lagrangiana que descreva o sistema unicamente no estado de baixas energias. O teorema de Noether

permitirá determinar a corrente dissipada e as condições de transição de fase de um estado sem dissipação de corrente para um estado com dissipação de corrente. Tal construção não foi realizada nesta dissertação e abre caminho para investigações do sistema a partir das suas quantidades conservadas.

Por fim, existem outros formalismos utilizados na literatura para descrever o espalhamento SaS. Um deles é o formalismo de função de onda do fóton [29]. Estes formalismos não foram abordados nesta dissertação por não buscarem paralelo com a supercondutividade eletrônica, estando fora do escopo deste estudo.

Bibliografia

- [1] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Microscopic Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. 106, 162 (1957).
- [2] C. Kittel, *Quantum theory of Solids.*, 1 ed. - John Wiley & Sons, 1963.
- [3] P. S. Branicio, Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB2: Uma Abordagem Didática, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 23, no. 4, Dezembro, 2001
- [4] L. E. Ballentine, *Quantum Mechanics. A Modern Development.* World Scientific Publishing Company (1998).
- [5] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito and G. Dresselhaus, em Raman spectroscopy in graphene related systems, John Wiley & Sons, 2011.
- [6] A. Saraiva, F. S. de Aguiar Júnior, R. de Melo e Souza, A. P. Pena, C. H. Monken, M. F. Santos, B. Koiller and A. Jorio. *Photonic Counterparts of Cooper Pairs*, PRL 119, 193603 (2017) PHYSICAL REVIEW LETTERS. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.193603
- [7] C. V. Raman. A new radiation. Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A, 37(3):333–341, 1953.
- [8] DN Klyshko. Correlation between the stokes and anti-stokes components in inelastic scattering of light. Soviet Journal of Quantum Electronics, 7(6):755, 1977.
- [9] C. A. Parra-Murillo, M. F. Santos, C. H. Monken and A. Jorio, *Stokes–anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the Bose-Einstein population function.* PHYSICAL REVIEW B 93, 125141 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.125141

- [10] J. Bardeen, *Theory of Superconductivity*, Phys XXIV. Kamerlingh Onnes Conferece. 27,34 (1958).
- [11] P. W. Anderson, *Theory of Dirty Superconductors*. J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1959. Vol. II. pp. 26-30.
- [12] F. Ostermann, P. Pureur, *Supercondutividade*. Editora Livraria da Física (2005).
- [13] H. Fröhlich, *Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature*. Physical Review, Vol 79, N 5, 1950.
- [14] T. Lancaster and S.J. Blundell, *Quantum Field Theory for The Gifted Amateur*, 1 ed. - Oxford University Press, 2014.
- [15] N. Nagaosa, *QFT in matter Condensed*, 1 ed. - Springer, 1995.
- [16] O. Madelung, *Introduction to solid-state theory*, 2 ed. - Springer series in solid-state sciences, 1978.
- [17] K. K. Sirma, J. R. Faith, K. M. Khana, L. S. Chelimo, L.S. *Phase Transition in Superconductors*. International Journal of Advanced Research, rev 49, 1952-1955.
- [18] F. S. de Aguiar Júnior, A. Saraiva, M. F. Santos, B. Koiller, R. de Melo e Souza, A. P. Pena, R. A. Silva, C. H. Monken and A. Jorio. *Stokes–anti-stokes correlated photon properties akin to photonic cooper pairs*, Physical Review B, 99(10):100503, 2019.
- [19] F. S. de Aguiar Júnior, A. Saraiva, M. F. Santos, C. H. Monken and A. Jorio. *Lifetime and polarization for real and virtual correlated Stokes-anti-Stokes Raman scattering in diamond*, Physical Review Research 2, 013084, 2020.
- [20] F. S. Aguiar Junior, *Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água*. Dissertação (Dissertação em Física) – UFMG. Belo Horizonte, 2016.
- [21] F. S. Aguiar Junior, *Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes-anti-Stokes*. Tese (Tese em Física) – UFMG. Belo Horizonte, 2021.
- [22] A. P. Pena, *Correlação Stokes-anti-Stokes no espalhamento Raman por líquidos transparentes*. Dissertação (Dissertação em Física) – UFMG. Belo Horizonte, 2018.
- [23] M. Kasperczyk, A. Jorio, E. Neu, P. Maletinsky and L. Novotny, *Stokes–anti-stokes correlations in diamond*. Optics Letters, 40(10):2393–2396, 2015.

- [24] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, vol. 52, 1995.
- [25] A. Jorio, M. Kasperczyk, N. Clark, E. Neu, P. Maletinsky, A. Vijayaraghavan and L. Novotny. *Optical-phonon resonances with saddle-point excitons in twisted-bilayer graphene*. Nano letters 14.10 (2014): 5687-5692.
- [26] C. A. Parra-Murillo, M. F. Santos, C. H. Monken and A. Jorio, *Stokes–anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the Bose-Einstein population function*. PHYSICAL REVIEW B 93, 125141 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.125141
- [27] J. B. Ketterson and S. N. Song, *Superconductivity*, Cambridge University Press, 1999.
- [28] N. A. Lemos, *Mecânica Analítica*, 1 ed. - Universidade Federal Fluminense.
- [29] A. V. A. Guimarães, Marcelo F. Santos, A. Jorio, and C. H. Monken, *Stokes–anti-Stokes light-scattering process: A photon-wave-function approach* Phys. Rev. A 102, 033719