
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Departamento de Física – DFI

Veridiana Garcia Guimarães

Estudo da Teoria de Supercondutividade

Orientador:

Prof. Dr. Cesar Canesin Colucci

Maringá

03 de Julho de 2013

Universidade Estadual de Maringá – UEM

Departamento de Física – DFI

Estudo da Teoria de Supercondutividade

Veridiana Garcia Guimarães

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção de título de Bacharel em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Canesin Colucci

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

Universidade Estadual de Maringá – UEM

Departamento de Física – DFI

Estudo da Teoria de Supercondutividade

Veridiana Garcia Guimarães

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção de título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Canesin Colucci

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita

*“Nós somos aquilo que fazemos
repetidamente. Excelência, então, não é
um modo de agir, mas um hábito.”*

Aristóteles

Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo introdutório de algumas teorias que descrevem o fenômeno de supercondutividade em matérias. Estudamos as teorias do Efeito Meissner, da Termodinâmica de Supercondutividade, das Equações de London e também a Teoria BCS, que descreve microscopicamente o estado supercondutor. A escolha deste tema foi devido ao fato deste não ser abordado durante a Graduação.

Agradecimentos

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus por me ter permitido a concluir este trabalho, por ter me dado forças quando as dificuldades pareciam maiores que minha vontade de vencer.

Agradeço também o professor Dr. Cesar Canesin Colucci, por ter aceitado me orientar neste trabalho. Agradeço-o pelo incentivo, dedicação e paciência, e pelo exemplo de Mestre que é.

Não menos, gostaria de agradecer a minha família, por todos os esforços realizados para que pudesse estar cursando e agora enfim, concluindo este curso. O incentivo e apoio deles me fizeram, e me fazem prosseguir e alcançar os meus objetivos sempre.

Gostaria também de agradecer aqueles que se fizeram presentes durante esses quatro anos de graduação. Aos colegas e amigos, Adriane do Nascimento, Adilson Bazachi, Ícaro Joshua Morales, Jakeline de Carvalho Bernardes, Julio Pastoril, Luiz Gustavo de Andrade Alves, Maíke A. F. dos Santos, Otávio Augusto Capeloto, por todo companheirismo, por todo compartilhamento de aprendizagem e por todos os momentos agradáveis que me permitiram viver junto a eles. Também gostaria de agradecer o professor Dr. Luiz Roberto Evangelista, que gentilmente cedeu alguns de seus livros para o desenvolvimento deste trabalho.

Quero aqui também agradecer as companheiras de república, Maiara Morselli, Juliana Cristina Consentino, Mariana Gonçalves, Livia Francischini Rodrigues e Mariani Benites, que em muitos momentos estiveram presentes me apoiando.

E finalmente, gostaria de agradecer a todos que de forma direta e/ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

Resumo	ii
Introdução	1
A Supercondutividade	3
2.1. Resistividade Zero:	3
2.2. Efeito Meissner	3
2.3. A Equação de London	6
2.4. Supercondutores do tipo I e do tipo II	7
A Termodinâmica da Supercondutividade	9
3.1. A Termodinâmica	9
3.2. O Modelo de Dois Fluídos	12
Teoria BCS da Supercondutividade	14
4.1. A interação elétron-fônon	14
4.2. Os pares de Cooper	16
4.3. O estado fundamental BCS (Bardeen – Cooper – Schrieffer)	19
4.4. Avaliação da Energia do Estado Fundamental	24
Conclusões	26
Referências Bibliográficas	27

Capítulo 1

Introdução

A supercondutividade é uma propriedade física de alguns materiais, e foi observada pela primeira vez em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926), ao realizar experimentos com o elemento mercúrio [1].

Naquela ocasião, já era de conhecimento há muitos anos que a resistência elétrica do metal decrescia proporcionalmente com a temperatura. Deste modo, esperava-se que a resistência elétrica dos metais diminuísse quando fossem resfriados a baixas temperaturas. Onnes, por volta de 1908, conseguiu a liquefação do hélio, que viabilizou o resfriamento de amostras de alguns materiais a baixas temperaturas próximas ao zero absoluto (0 Kelvin) [1].

Onnes estava interessado em observar quão pequena poderia se tornar a resistividade do mercúrio ao se atingir as temperaturas do hélio líquido. A razão para a escolha do mercúrio é de que este pode ser obtido facilmente com pureza relativamente alta. Onnes notou que para correntes elétricas muito fortes ou para campos magnéticos intensos o estado supercondutor do material era destruído. Ele também observou resultados similares para os elementos chumbo e estanho. Para estes valores limites ele denominou corrente elétrica crítica e campo magnético crítico H_c , sendo ambos dependentes da temperatura da amostra [1].

Em 1933, os cientistas Walther Meissner e Robert Ochsenfeld concluíram que os supercondutores não eram apenas condutores perfeitos de eletricidade. Eles descobriram uma interessante propriedade magnética intrínseca nos supercondutores que excluía de certa forma o campo magnético exterior, hoje conhecido como Efeito Meissner. Esta propriedade dos supercondutores é talvez a propriedade macroscópica mais fundamental de um supercondutor [2].

Então, em 1957, a compreensão da supercondutividade teve um avanço com o surgimento da Teoria BCS, em que John Bardeen, Leon Cooper, e John Robert Schrieffer publicaram a primeira teoria verdadeiramente microscópica da supercondutividade, e devido a isto, receberam o Prêmio Nobel de Física em 1972. A teoria afirma principalmente que os elétrons em um material, quando no estado supercondutor, se agrupam em pares chamados pares de Cooper. Os pares de Cooper são elétrons condensados em estados de menor energia [3].

Nos próximos capítulos tais descobertas que caracterizam o fenômeno da Supercondutividade serão apresentadas através do estudo do Eletromagnetismo, da Termodinâmica e da Mecânica Quântica relacionados ao estado supercondutor.

Capítulo 2

A Supercondutividade

2.1. Resistividade Zero:

Em supercondutores a resistência elétrica possui valor igual a zero, e a condutividade elétrica σ passa a ter um valor infinitamente grande abaixo da temperatura crítica T_c . Se a condição de condutividade perfeita caracteriza a supercondutividade, então, a partir da relação entre densidade de corrente \mathbf{j} e campo elétrico \mathbf{E} , dado pela Lei de Ohm:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.1)$$

$\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{0}$ em todos os pontos no interior do metal, já que a condutividade $\sigma \rightarrow \infty$. Desta forma temos densidade de corrente sem campo elétrico. Notou-se experimentalmente que a mudança de um valor finito para resistividade zero na temperatura crítica T_c é muito súbita. Para algumas transições de fase termodinâmica a transição é suave, tal como de líquido para gás. Em supercondutores a transição de fase acontece acentuadamente a uma temperatura fixa, onde as fases são a do estado de condução normal e o estado supercondutor [2].

2.2. Efeito Meissner

Investigando o campo magnético dentro de supercondutores, Meissner e Ochsenfeld colocaram em questionamento o fato de o estado supercondutor existir devido ao material ser um condutor perfeito [4].

Como dito anteriormente, em um condutor perfeito a condutividade tende a infinito e a resistividade elétrica vai à zero, deste modo devemos ter por (2.1)

$$\mathbf{E} = \mathbf{0}. \quad (2.2)$$

Isto implica, devido a uma das equações de Maxwell, que:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \mathbf{0}. \quad (2.3)$$

Assim, a indução magnética \mathbf{B} é independente do tempo. Ou seja, o valor de \mathbf{B} permanece o mesmo no instante em que o metal torna-se supercondutor [2].

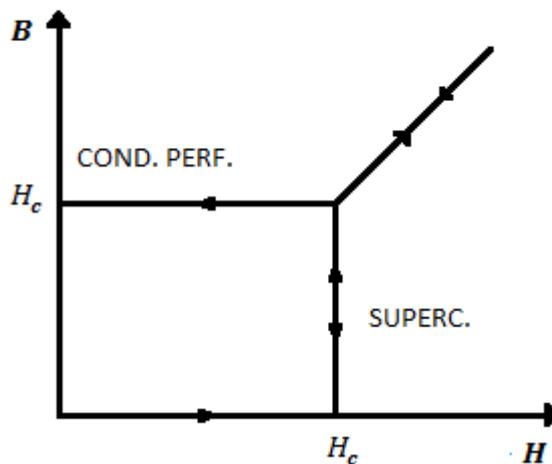


Fig. 2.1- Ciclo de histerese [1].

Entretanto, o valor de B está relacionado com H por um ciclo de histerese, como mostrado na Fig. 2.1. Se a temperatura de uma substância é reduzida abaixo de seu ponto de transição na ausência de um campo magnético externo ($H = 0$), ele torna-se um supercondutor. Agora, se um campo magnético é aplicado neste supercondutor, então $B = 0$ para $|H| \leq H_c$ o estado supercondutor é mantido e para $|H| \geq H_c$ a substância torna-se um condutor normal. Então $B = H$, se negligencia os fracos efeitos diamagnéticos e paramagnéticos. Inversamente, se agora o campo aplicado for reduzido, então o material é um condutor normal, que é, $B = H$, contanto que $|H| \geq H_c$. Para $|H| < H_c$, $B < H_c$. Contudo, $B \neq 0$ mesmo em $H = 0$. Acreditava-se até 1933 que esta irreversibilidade existia [1].

Porém, Meissner e Ochsenfeld não observaram a irreversibilidade mencionada. Experimentalmente, mostraram que independente das condições em que o material tornou-se supercondutor, o campo magnético sempre será zero no seu interior, como mostra a Fig. 2.2 [1].

Este fato caracteriza os supercondutores como portador de um diamagnetismo perfeito. Através dessa descoberta, tornou-se visível que a transição do estado condutor para o estado supercondutor é uma transição termodinamicamente reversível, como já havia sido proposto anteriormente por Rugter e Gorter [1].

Portanto, no diamagneto perfeito, $B = 0$ dentro do material ao se aplicar um campo magnético externo. Para que isso ocorra, são formadas correntes de blindagem que fluem em torno das bordas do material. Essas correntes produzem um campo magnético que é de

mesmo módulo e sentido oposto ao campo magnético externo aplicado, deixando assim o campo zero dentro da amostra [2].

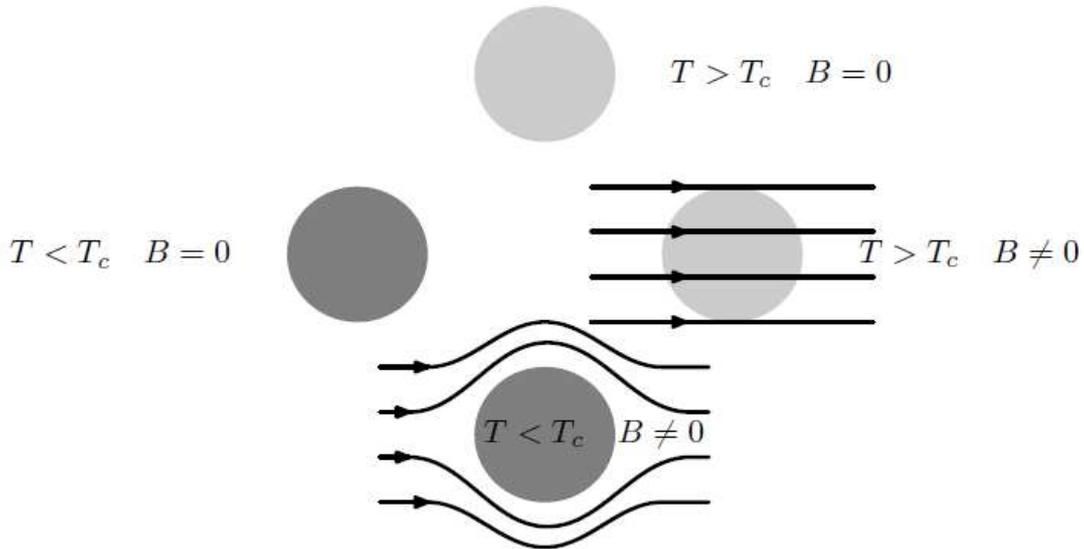


Fig. 2.2 – O efeito Meissner-Ochsenfeld [2].

A maneira mais simples de descrever esta corrente de blindagem é utilizando das equações de Maxwell em um meio magnético [2].

A corrente total é separada entre correntes externas, por exemplo, em bobinas produzindo o campo externo \mathbf{j}_{ext} , e as correntes de blindagem internas \mathbf{j}_{int} . Então, \mathbf{j} é dado por

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{ext} + \mathbf{j}_{int}. \quad (2.4)$$

As correntes de blindagem produzem no material uma magnetização, \mathbf{M} por unidade de volume, definida por

$$\nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{j}_{int}. \quad (2.5)$$

E, um campo magnético \mathbf{H} em termos somente das correntes externas

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{ext}. \quad (2.6)$$

Os vetores \mathbf{M} , \mathbf{H} e \mathbf{B} estão relacionados por

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.7)$$

Uma das equações de Maxwell nos mostra que

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.8)$$

que ao ser complementada pelas condições de contorno da superfície do material mostra que a componente \mathbf{B} perpendicular a superfície deve permanecer constante, enquanto que a componente \mathbf{H} paralelo a superfície permanece constante. As duas condições de contorno são, portanto

$$\Delta \mathbf{B}_\perp = 0 \quad (2.9)$$

$$\Delta \mathbf{H}_\parallel = 0. \quad (2.10)$$

Impondo a condição de que $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ (como resulta do Efeito Meissner) na Eq. (2.7), temos

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}. \quad (2.11)$$

A susceptibilidade magnética é definida por

$$\chi = \left. \frac{d\mathbf{M}}{d\mathbf{H}} \right|_{H=0}, \quad (2.12)$$

e assim encontramos que para supercondutores o valor da susceptibilidade é

$$\chi = -1. \quad (2.13)$$

Sólidos com valor negativo de susceptibilidade são classificados como diamagnéticos, e os que possuem valor positivo são classificados como paramagnéticos [2].

2.3. A Equação de London

Segundo o Modelo de Dois Fluídos, os elétrons do metal consistem de duas partes, que são denominadas como: elétrons de condução “normal” e elétrons “supercondutores”, e existe certa interação entre eles, tal que a relação das densidades desses elétrons varia com a temperatura de modo a minimizar a energia livre do sistema.

Em 1935, foi proposto pelos irmãos F. e H. London que o Modelo de Dois Fluídos (1934), aparece de forma diferente nas equações eletromagnéticas. Assim, adicionaram duas equações às equações de Maxwell que são satisfeitas pela corrente supercondutora, tendo o diamagnetismo perfeito como solução única das equações para um campo eletromagnético [1].

Suponha que a densidade de corrente \mathbf{J} seja a soma da densidade de corrente supercondutor \mathbf{J}_s e da densidade de corrente normal \mathbf{J}_n (análogo a dedução do diamagnético perfeito já citado), e que \mathbf{J}_s seja o fluxo de elétrons supercondutores de massa m , carga elétrica $-e$ e densidade n_s . Então podemos dizer que elétrons são constantemente acelerados na presença de um campo elétrico \mathbf{E} , e, portanto, podemos escrever a seguinte equação [1]

$$\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}. \quad (2.14)$$

Esta equação foi introduzida por Becker em 1932 com o intuito de explicar a condução perfeita. Aplicando o rotacional na Eq. (2.14) e usando a Eq. (2.3), obtemos

$$\nabla \times \frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{n_s e^2}{mc} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.15)$$

ou ainda,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \times \mathbf{J}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} \right] = 0. \quad (2.16)$$

Por outro lado se combinarmos a Eq.(2.16) com a equação seguinte

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_s \quad (2.17)$$

que é uma equação de Maxwell omitindo a corrente de deslocamento, obtemos

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda_L^2} B; \quad \text{sendo } \lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}. \quad (2.18)$$

Esta mostra porque o efeito Meissner não assume uma solução uniforme no espaço, de modo que um campo magnético uniforme não pode existir em um supercondutor. Isto é, $B(r) = B(0) = \text{constante}$ não é uma solução de (2.18) a menos que o campo constante $B(0)$ seja identicamente zero. O resultado segue que $\nabla^2 B$ é sempre zero, porém $\frac{1}{\lambda_L^2} B$ não é zero, a menos que B seja zero [4].

No estado supercondutor puro, o campo magnético decai exponencialmente quando penetra no material a partir da superfície. Se $B(0)$ for o campo no contorno do material, então o campo no interior será

$$B(x) = B(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right), \quad (2.19)$$

uma vez que esta é uma solução de (2.18) em uma dimensão. Portanto, vemos que λ_L mede a profundidade de penetração do campo magnético no material, que é conhecida como **profundidade de penetração de London** [4].

2.4. Supercondutores do tipo I e do tipo II

Frente ao efeito Meissner alguns materiais apresentam dois tipos de comportamento, bem diferentes um do outro, e são caracterizados como supercondutores do tipo I ou como supercondutores do tipo II. Ambos são semelhantes quanto às propriedades térmicas de transição da fase normal para a fase supercondutora (na ausência de campo magnético) e não existe nenhuma diferença no mecanismo do efeito supercondutor [2,4].

Um supercondutor do tipo I permanece com campo interno nulo, a menos que a supercondutividade seja destruída, quando então o campo penetra por completo o material, ou

seja, para um dado campo magnético acima do campo crítico, $H_c(T)$, o espécime se reverte ao estado normal instantaneamente. Já para um supercondutor do tipo II o campo interno é completamente nulo para um campo crítico $H_{c1}(T)$. Acima deste valor crítico o campo magnético penetra parcialmente sem destruir o estado supercondutor, encontrando-se em um estado misto, permanecendo eletricamente supercondutor até um segundo valor crítico $H_{c2}(T)$ para o campo magnético. Portanto para um supercondutor do tipo II a supercondutividade se anula para um campo maior que $H_{c2}(T)$ [2,4].

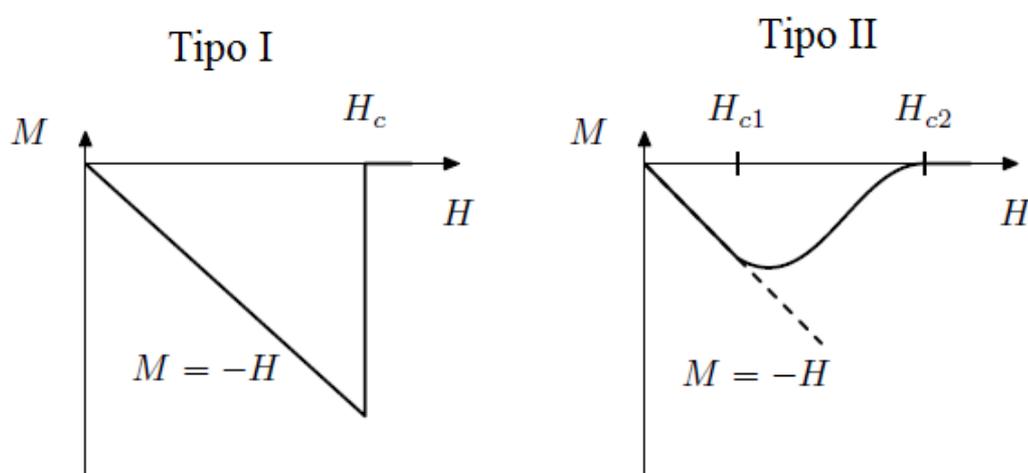


Fig. 2.3- A magnetização M como uma função de H em supercondutores do tipo I e do tipo II. Para o tipo I o efeito Meissner (diamagnetismo perfeito) é contínuo até $H_c(T)$, além a supercondutividade é destruída. Para o tipo II a característica de um material perfeitamente diamagnético ocorre até $H_{c1}(T)$. Entre $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$ o material é penetrado parcialmente pelo campo magnético aplicado, e o estado supercondutor não é destruído completamente [2].

Capítulo 3

A Termodinâmica da Supercondutividade

3.1. A Termodinâmica

A transição do estado normal para o estado supercondutor é termodinamicamente reversível. Portanto, é possível aplicar os princípios termodinâmicos para esta transição [1].

Se escolhermos a temperatura T , pressão p , e campo magnético H como variáveis independentes descrevendo um estado, então, toda quantidade termodinâmica pode ser obtida pela energia livre de Gibbs

$$G = U - TS + pV - \int_0^H M(H)dH \equiv G(0) - \int_0^H M(H)dH, \quad (3.1)$$

em que $G(0)$ é a energia livre de Gibbs na ausência do campo magnético e $M(H)$ é a magnetização. Em um corpo perfeitamente diamagnético, $\mathbf{B} = \mathbf{0}$, que é o mesmo que dizer que a magnetização por unidade de volume é $-H/4\pi$. Assim, para um volume V a magnetização M torna-se

$$M = -\frac{V}{4\pi}H. \quad (3.2)$$

Substituindo este termo na energia livre de Gibbs, Eq. (3.1), obtemos

$$\begin{aligned} G_s(H) &= G_s(0) - \int_0^H -\frac{V}{4\pi}H dH \\ G_s(H) &= G_s(0) + \frac{V}{4\pi} \left[\frac{1}{2}H^2 \right]_0^H \\ G_s(H) &= G_s(0) + \frac{V}{8\pi}H^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

sendo que o subscrito s designa que o valor é dado para o estado supercondutor. Se o estado supercondutor tornar-se normal no campo crítico $H_c(T)$, temos

$$G_s(0) + \frac{V}{8\pi}H_c^2 = G_n \quad (3.4)$$

em que G_n é a energia livre de Gibbs no estado normal para um dado $(T, p; H_c)$. Contudo, G_n pode ser descrito independente de H_c se negligenciarmos o leve para-(ou dia-) magnetismo em um metal normal. Portanto, a energia livre de Gibbs do estado normal é mais alta que a do

estado supercondutor por $VH_c^2/8\pi$. O gráfico da Fig. 3.1 [KITTEL C.- pág. 358] mostra a diferença de energia entre esses estados através da curva da Energia Livre de Helmholtz*. Além disso, se usarmos a relação termodinâmica da energia livre de Gibbs do estado normal e supercondutor é possível, então, dizer mais sobre a diferença de quantidades entre o estado supercondutor e normal [1].

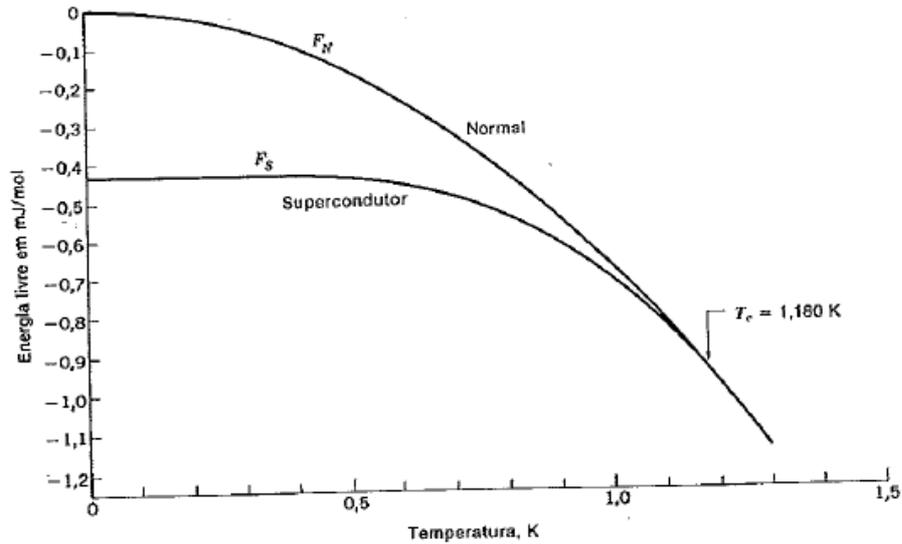


Fig. 3.1- Valores experimentais da energia livre em função da temperatura para o alumínio no estado supercondutor e no estado normal. Abaixo da temperatura de transição $T_c = 1,180 K$, a energia livre é menor no estado supercondutor. As duas curvas coincidem na temperatura de transição, de modo que a transição de fase é de segunda ordem (não existe nenhum calor de mudança de fase em T_c). A curva F_S é medida no campo magnético nulo e F_N é medida num campo magnético suficientemente forte para fazer o espécime se encontrar no estado normal. [Extraído de: KITTEL C.- Quinta Edição][4].

Partindo da Eq. (3.4), pode se determinar, por exemplo, a entropia S

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, H_c}$$

A diferença de entropia entre o estado normal e supercondutor é dada por:

$$S_n - S_s = -\frac{VH_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} \quad (3.5)$$

Desta forma, calor latente é dado por:

$$Q = T(S_n - S_s) = -T \frac{VH_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} \quad (3.6)$$

Da Eq. (3.5), o calor específico $C = T(\partial S/\partial T)$ é dado por:

$$C_s - C_n = \frac{TV}{4\pi} \left[H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]. \quad (3.7)$$

Se considerarmos, em particular, $T = T_c$, então para $H_c(T_c) = 0$, a entropia é contínua em T_c , que é $[S_n]_{T_c} = [S_s]_{T_c}$ conforme (3.5) e não há calor latente de transição $[Q]_{T_c} = 0$ (chamada de transição de fase de segunda ordem). Assim na temperatura de transição T_c , a diferença $C_s - C_n$ por mol será

$$\Delta C = \frac{V_m T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 \quad (3.8)$$

sendo V_m o volume específico da amostra. O ΔC pode ser medido independentemente da variação da temperatura do campo crítico, e essas relações podem ser verificadas experimentalmente. A tabela (3.1) mostra os resultados experimentais da Eq. (3.8) [1].

Metal	Temperatura de transição $T_0(K)$	$\left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}$	$\Delta C \times 10^3$ (calculado)	$\Delta C \times 10^3$ (medido)	H_0 (Gauss)
Pb	7,22	200	10,0	12,6	805
Ta	4,40	320	9,4	9,0	975
La	4,37	1000	190	13,9	-
Sn	3,73	151	2,61	2,4	304
In	3,37	146	2,08	2,3	269
Tl	2,38	139	1,47	1,48	171
Al	1,20	177	0,71	0,46	106

Tabela 3.1 – Resultados experimentais para a Eq. (3.8) obtidos por Schoenberg [Tabela extraída de: Kubo/Nagamiya – Solid State Physics, pág. 195] [1].

Sabe-se que em muitos supercondutores, a dependência da temperatura do campo crítico segue uma lei parabólica:

$$H_c(T) = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (3.9)$$

em que H_0 é o valor de H_c a $0K$ [1].

Usando a Eq. (3.9), a Eq. (3.7) pode ser escrita como

$$C_s - C_n = \frac{3V_m H_0^2}{2\pi T_c} \left[\left(\frac{T}{T_c} \right)^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] \quad (3.10)$$

Se o calor específico dos fônons permanece praticamente inalterado pela transição supercondutora, então Eq. (3.10) dá a diferença de calor específico eletrônica entre os dois estados. Contudo, se considerarmos o termo proporcional à T no lado direito da Eq. (3.10) como sendo C_n , então obtemos

$$C_n = \gamma T, \quad C_s = 3\gamma T_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^3, \quad (3.11)$$

e

$$\gamma \equiv \frac{V_m H_0^2}{2\pi T_c^2}. \quad (3.12)$$

Estas relações concordam com valores obtidos experimentalmente, exceto a temperaturas extremamente baixas [1].

De acordo com experimentos a temperaturas extremamente baixas, o calor específico eletrônico no supercondutor decai exponencialmente, e não segue a lei de T^3 da Eq. (3.11).

Portanto, isto pode ser escrito como:

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = a \exp\left(-b \frac{T_c}{T}\right), \quad (3.13)$$

em que C_{es} é o calor específico eletrônico do estado supercondutor. Os valores de a e b são levemente diferentes dependendo da substância, sendo $a \sim 9$ e $b \sim 15$ [1].

3.2. O Modelo de Dois Fluidos

Suponha que no estado supercondutor os elétrons em um metal sejam formados por dois fluidos, que consistem de elétrons normais e elétrons supercondutores, e que a relação de concentração entre estes elétrons é denotada por x : $(1 - x)$, sendo x a fração de elétrons do fluido normal e $(1 - x)$ a fração de elétrons do fluido supercondutor. Então $x \equiv 0$ em $T \geq T_c$ e exceto por uma constante, a energia livre de Gibbs será dada por [1]

$$G_n = -\frac{1}{2} \gamma T^2 \quad (T \geq T_c). \quad (3.14)$$

Suponha que todos os elétrons sejam elétrons supercondutores. Portanto, em $T = 0K$, $x = 1$ de modo que a energia livre de Gibbs por mol é menor no estado normal do que no estado supercondutor por

$$G_s = -\frac{V_m}{8\pi} H_0^2 \equiv -\beta \quad (T = 0). \quad (3.15)$$

Aqui assumimos que x varia de 1 a 0 no intervalo de $0 < T < T_c$ e combinando as equações (3.14) e (3.15), a energia livre de Gibbs é dada por

$$G(T, x) = -\beta x - \frac{1}{2} \gamma T^2 K(x), \quad K(0) = 1 \quad (3.16)$$

A função $x(T)$ é determinada de modo a minimizar a Eq.(3.16) com T . Quanto a $K(x)$, temos

$$K(x) = \sqrt{1 - x}. \quad (3.17)$$

Neste caso, obtemos de $\partial G / \partial x = 0$,

$$x(T) = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4, \quad (3.18)$$

$$T_c^2 = \frac{4\beta}{\gamma} = \frac{V_m H_0^2}{2\pi\gamma}. \quad (3.19)$$

Se substituindo a eq.(3.19) na eq.(3.16) é possível calcularmos a entropia e o calor específico, e serão respectivamente

$$S_s = \gamma T \left(\frac{T}{T_c}\right)^2, \quad C_s = 3\gamma T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \quad (3.20)$$

O calor específico acima é o mesmo dado na eq.(3.11). No modelo de dois-fluídos de Gorter e Casimir, a entidade “número de elétrons supercondutores” é introduzido, enquanto a fórmula parabólica do campo crítico e da lei de T^3 para o calor específico são explicados pela mudança no número de elétrons supercondutores [1].

Capítulo 4

Teoria BCS da Supercondutividade

Em 1957 Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) publicaram a primeira teoria verdadeiramente microscópica da supercondutividade. Esta teoria foi construída sobre três idéias principais. (i) Primeiramente, verificou-se que a força efetiva entre elétrons pode ser atrativa em um sólido, em vez de repulsiva. Isto é devido ao acoplamento entre elétrons e os fônons da rede cristalina subjacente. (ii) Em seguida, Cooper considerou um sistema simples de apenas dois elétrons fora de uma superfície de Fermi totalmente ocupada. E observou que estes elétrons formavam um par estável no estado ligado, contudo, a força atrativa é fraca. (iii) E finalmente, Schrieffer construiu uma função de onda de muitas partículas, na qual todos os elétrons próximos a superfície de Fermi estão emparelhados [2,3].

4.1. A interação elétron-fônon

Desde a descoberta da supercondutividade por Onnes (1911), a principal dificuldade residia em descobrir a natureza da interação responsável pela transição para o estado supercondutor. O primeiro a propor um mecanismo para explicar esta interação foi Fröhlich (1950) [5].

Fröhlich sugeriu que a interação entre os elétrons e os fônons do metal resultaria em uma interação atrativa efetiva entre elétrons. A princípio não é de se esperar encontrar uma força atrativa, pois, obviamente elétrons repelem-se fortemente com a repulsão eletrostática de Coulomb

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.1)$$

O fato é que devido ao princípio de exclusão, elétrons que possuem os mesmos números quânticos não podem ocupar o mesmo ponto no espaço, sendo assim é de esperar que quando um elétron se mova, que o outro elétron deve se mover para fora do caminho.

Ao considerar o elétron e sua interação com os fônons da rede cristalina em um metal, verifica-se que devido à interação elétron-fônon ocorre uma blindagem do elétron, resultando em uma redução da força Coulombiana efetiva.

Ao interagir com fônons da rede cristalina, um elétron no estado com momento $\hbar\mathbf{k}$, poderá excitar (criar) um fônon de momento $\hbar\mathbf{q}$, e após a colisão o elétron terá seu momento alterado e será dado por $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{q}$.

Se um segundo elétron interagir com este fônon excitado ele poderá absorver (destruir) o fônon e adquirir o momento $\hbar\mathbf{q}$, isto dará origem a uma interação efetiva entre os elétrons. Podemos através do diagrama de Feynman, Fig.(4.1), representar uma interação efetiva entre elétrons.

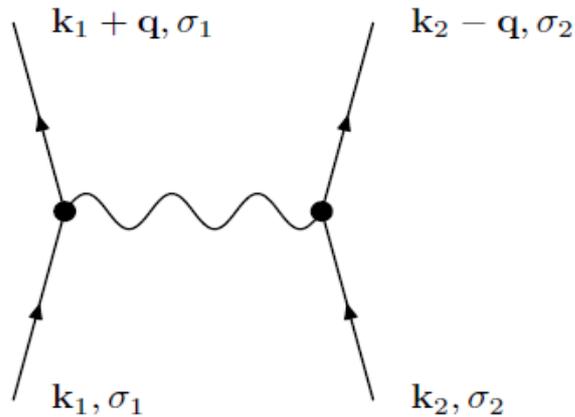


Fig. (4.1) – Interação entre elétrons na superfície de Fermi, devido à troca de fônons na rede cristalina. Os termos \mathbf{k}_1, σ_1 e \mathbf{k}_2, σ_2 representam o vetor de onda e o spin do elétron 1 e do elétron 2, respectivamente, e \mathbf{q} o vetor de onda do fônon [2].

A energia inicial era $E_i = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'}$, em que $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ é a energia do elétron com número de onda \mathbf{k} . Usando a teoria quântica de perturbação, pode-se escrever a energia de perturbação como sendo

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) = \frac{g^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} \quad (4.2)$$

em que, g é a constante de acoplamento elétron-fônon e $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$ é a energia do fônon. Na Eq. (4.2) a interação é negativa, ou seja, atrativa, para $|\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar \omega_{\mathbf{q}}$. De fato, o estado supercondutor tem menor energia que o estado normal, de modo que pode ser apenas produzida uma força atrativa. Note, contudo, que a interação atrativa depende de g^2 , que é favorável para a supercondutividade haver acoplamento forte entre elétrons e fônons, conseqüentemente, à temperatura ambiente a resistividade é grande, uma vez que é determinada pela dispersão de elétron-fônon. Este é o motivo pelo qual os metais nobres, por

exemplo, não são supercondutores; eles são bons condutores a temperatura ambiente, pois g é pequeno. Dominando assim a repulsão Coulombiana [6].

Bardeen negligenciou a interação do vetor de onda \mathbf{q} , substituindo a interação por uma aproximação das médias efetivas sobre todos os valores de \mathbf{q} , para se obter uma expressão mais simplificada [3]. Assim, será uma interação atrativa para fônons de frequências $\omega_q < \omega_D$, e repulsiva para $\omega_q > \omega_D$, em que ω_D é a frequência de Debye para fônons. Portanto, é de interesse somente elétrons que se encontram dentro de $\pm k_B T$ da energia de Fermi, e a temperaturas que ocorre a supercondutividade, $\hbar\omega_D \gg k_B T$. Então, a forma simplificada final para a energia potencial é [7]

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V & \text{se } |\epsilon_k| < \hbar\omega_D \text{ e } |\epsilon_{k'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.3)$$

As energias dos elétrons envolvidos estão todas dentro do intervalo de $\pm\hbar\omega_D$ da superfície de Fermi, $|\epsilon_{k_i} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$. Portanto, temos elétrons interagindo próximos à superfície de Fermi, conseqüentemente os estados muito acima ou muito abaixo da superfície não são afetados, como mostra a Fig. 4.2 [7].

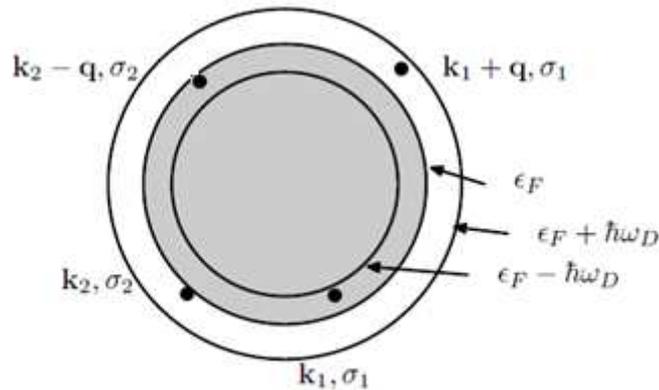


Fig. (4.2) – Interação efetiva elétron-elétron próximo a superfície de Fermi. Os elétrons \mathbf{k}_1, σ_1 e \mathbf{k}_2, σ_2 são espalhados tornam-se $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1$ e $\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \sigma_2$. A interação é atrativa, desde que todos os vetores de onda estejam compreendidos no intervalo em que ϵ_F , está dentro da energia de $\pm\hbar\omega_D$ da energia de Fermi [2].

4.2. Os pares de Cooper

Foi proposto que um metal poderia apresentar propriedades supercondutoras a baixas temperaturas, se o espectro de energia de um elétron tivesse um gap da ordem de $\Delta \sim k_B T_c$, entre o estado fundamental e o primeiro estado [3].

Considere um par de elétrons que interagem acima da superfície de Fermi. Há uma atração líquida entre os elétrons e verifica-se que eles podem formar um estado ligado, embora a sua energia total seja maior que zero [3].

Assume-se que os detalhes da estrutura do metal não afetam as características qualitativas do estado supercondutor. Então se negligencia a banda e a estrutura cristalina, e troca-se o potencial iônico periódico por uma caixa de volume L^3 . Os elétrons nessa caixa são livres exceto por mais interações que podem surgir entre eles devido à repulsão Coulombiana ou aos fônons [3].

O modelo de Cooper considera uma esfera de Fermi a temperatura zero, onde todos os estados com $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$ encontram-se preenchidos (e sujeitos ao princípio de exclusão de Pauli), e em seguida são colocados dois elétrons de coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 fora da superfície de Fermi, que podem interagir via fônon [5].

A função de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ para o par de elétrons, é uma função de $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Expandindo ψ em ondas planas

$$\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (4.4)$$

sendo $g(\mathbf{k})$ a amplitude de probabilidade em encontrar a função de onda plana do par de elétrons, um elétron no estado de momento $\hbar\mathbf{k}$ e outro elétron no estado $(-\hbar\mathbf{k})$. Para estados $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$ completamente ocupados, $g(\mathbf{k}) = 0$, devido ao princípio de Pauli [5].

Levando-se em conta a antissimetria da função de onda total com respeito à permuta dos dois elétrons, ψ_0 é convertido em uma soma de produtos de $\cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ com a função de spin singleto (que é antissimétrica) [5]

$$\phi_{\sigma_1, \sigma_2}^{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (4.5)$$

tem-se, portanto

$$\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \left[\sum_{\mathbf{k} > \mathbf{k}_F} g(\mathbf{k}) \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \phi_{\sigma_1, \sigma_2}^{spin}. \quad (4.6)$$

Tal par de elétrons está sujeito a um potencial espalhador e obedece a seguinte equação de Schrodinger [5]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E + 2\epsilon_F)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (4.7)$$

em que E é a energia do par relativo ao estado onde os dois elétrons estão ao nível de Fermi, e $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ que é a energia de Fermi. Ao inserir (4.6) em (4.7), encontra-se uma equação para $g(\mathbf{k})$

$$\frac{\hbar^2}{m}k^2 g(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = (E + 2\epsilon_F)g(\mathbf{k}), \quad (4.8)$$

sendo

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{L^3} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.9)$$

é o elemento de matriz da interação potencial entre os elétrons nos estados \mathbf{k} e \mathbf{k}' , sendo \mathbf{r} a distancia entre o centro de gravidade dos elétrons e L^3 é o volume do sistema. Para $E > 0$ tem-se um espectro contínuo descrevendo as colisões entre os elétrons que formam os pares acoplados. Porém, se a interação V é atrativa pode também haver um estado ligado, com $E < 2\epsilon_F$. Pode-se observar isso ao considerar uma simplificação, [5]

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -\frac{V}{L^3} & \text{para } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < \epsilon_F + \hbar\omega_D, \\ \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} < \epsilon_F + \hbar\omega_D; \\ 0 & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (4.10)$$

(como já citado anteriormente). Esta interação é atrativa e constante em uma banda de energia $\hbar\omega_D$ ao nível de Fermi. Desta forma, a equação (4.8) pode ser escrita como [5]

$$\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E + 2\epsilon_F\right)g(\mathbf{k}) = C, \quad (4.11)$$

em que C é independente de \mathbf{k}

$$C = -\frac{V}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}'), \quad (4.12)$$

$$\epsilon_F < \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} < \epsilon_F + \hbar\omega_D.$$

Ao relacionar (4.11) com (4.12), tem-se a condição de autoconsistência [5]

$$1 = \frac{V}{L^3} \sum_{k'} \frac{1}{-E + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - 2\epsilon_F}. \quad (4.13)$$

Fazendo $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \epsilon_F$, e substituindo o somatório por uma integração em termos de ε , $g(\varepsilon)d\varepsilon$ é o número de estados com energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. E, por encontrarem-se próximos a superfície de Fermi, tem-se $g(\epsilon_F) \cong g(\varepsilon) = N(0)$. Desta forma, a equação (4.13) é reescrita como [6]:

$$1 = V N(0) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{2\varepsilon - E'}$$

$$E = 2\epsilon_F - \frac{2\hbar\omega_D}{e^{2/VN(0)} - 1}. \quad (4.14)$$

Para o caso de acoplamento fraco, em $VN(0) \ll 1$, a energia E pode então ser dada por [6]

$$E \approx 2\epsilon_F - 2\hbar\omega_D e^{-2/VN(0)}. \quad (4.15)$$

Portanto, um estado ligado existe, e a energia do par é pouco menor que o mínimo na ausência de interação. Este resultado sugere que o mar de Fermi é instável na presença de uma interação atrativa e se podem formar pares de elétrons, que são denotados pares de Cooper [5].

4.3. O estado fundamental BCS (Bardeen – Cooper – Schrieffer)

Viu-se anteriormente o tratamento para apenas um par de Cooper e estes foram tratados diferentemente dos demais elétrons. Utilizando do problema de Cooper quanto à ocorrência dos pares de elétrons próximos a superfície de Fermi, Bardeen e Schrieffer formularam a função de onda de várias partículas com todos os elétrons emparelhados.

A fim de tratar de N elétrons, uma generalização natural leva a uma função de onda da forma [5]

$$\phi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4) \dots \phi(\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_N). \quad (4.16)$$

No estado descrito por ϕ_N , os elétrons estão agrupados em pares, e cada par tem a mesma função de onda ϕ . E deve-se também determinar a função que minimiza a energia do estado ϕ_N . Introduzindo a transformada de Fourier na função do par [5]

$$\phi(r) = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.17)$$

consequentemente,

$$\begin{aligned} \phi_N = \sum_{k_1} \dots \sum_{k_{N/2}} g_{k_1} \dots g_{k_{N/2}} \dots A e^{ik_1(r_1-r_2)} \dots \\ e^{ik_{N/2}(r_{N-1}-r_N)} (1 \uparrow)(2 \downarrow) \dots (N \downarrow). \end{aligned} \quad (4.18)$$

Esta função descreve um estado em que um elétron ocupa o estado $\mathbf{k}_1 \uparrow$, e outro o estado $(-\mathbf{k}_1 \downarrow)$, e assim por diante. Para os termos devidos a antissimetria da função, será utilizada a notação de Wigner-Jordan [5]

$$c_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^* c_{-\mathbf{k}_1 \downarrow}^* \dots c_{\mathbf{k}_{N/2} \uparrow}^* c_{-\mathbf{k}_{N/2} \downarrow}^* \phi_0 \quad (4.19)$$

O operador $c_{\mathbf{k}\sigma}^*$ cria um elétron no estado $(\mathbf{k}\sigma)$ quando opera no estado ϕ_0 , e o operador adjunto $c_{\mathbf{k}\sigma}$, destrói um elétron, e é tal que $c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_0 = 0$. As relações de anticomutação impostas são [6]:

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{l}\sigma'}^*] &= c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{l}\sigma'}^* + c_{\mathbf{l}\sigma'}^* c_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \delta_{\sigma\sigma'} \\ [c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{l}\sigma'}] &= [c_{\mathbf{k}\sigma}^*, c_{\mathbf{l}\sigma'}^*] = 0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Então, a função ϕ_N toma a forma [5]

$$\phi_N = \sum_{k_1} \dots \sum_{k_{N/2}} g_{k_1} \dots g_{k_{N/2}} \dots c_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^* c_{-\mathbf{k}_1 \downarrow}^* \dots c_{\mathbf{k}_{N/2} \uparrow}^* c_{-\mathbf{k}_{N/2} \downarrow}^* \phi_0. \quad (4.21)$$

Para simplificar a equação anterior, considera-se desta forma a função geradora [5]

$$\tilde{\phi} = C \prod_{\mathbf{k}} (1 + g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) \phi_0 \quad (4.22)$$

em que o $\prod_{\mathbf{k}}$ se estende sobre todos os estados de ondas planas, e no produto, todos os fatores comutam de acordo com (4.20). C é a constante de normalização. Comparando a eq. (4.21) com (4.22), é fácil ver que ϕ_N é a parte de $\tilde{\phi}$ que tem N operadores criação atuando sobre ϕ_0 , ou seja, a componente de $\tilde{\phi}$ que descreve um estado de N partículas. Pode-se ainda, incorporar o fator C ao produto, e assim [5]

$$\tilde{\phi} = \prod_k (u_k + v_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^*) \phi_0 \quad (4.23)$$

com

$$\frac{v_k}{u_k} = g_k, \quad u_k^2 + v_k^2 = 1. \quad (4.24)$$

A última condição assegura a normalização. $\tilde{\phi}$ é mais simples que ϕ_N , e podem ser relacionados por

$$\tilde{\phi} = \sum_N \lambda_N \phi_N, \quad (4.25)$$

para N grande, com $\sum_N |\lambda_N|^2 = 1$ para a normalização [5].

A Hamiltoniana do emparelhamento, \mathcal{H} , é tomada como a energia cinética de todos os elétrons, juntamente com a energia potencial V_{kl} ,

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^* c_{k\sigma} + \sum_{kl} V_{kl} c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^* c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} \quad (4.26)$$

presumindo-se que a Hamiltoniana esteja composta por termos necessários e decisivos para a supercondutividade, embora sejam omitidos vários outros termos que envolvem elétrons não acoplados como $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$. Tais termos têm amplitude de probabilidade zero na função de onda do estado fundamental BCS, mas podem ser necessários em outras abordagens [6].

Como o número de partículas é variável, para regular o número médio de par de elétrons, \bar{N} , inclui-se um termo $-\mu \hat{N}$, em que μ é o potencial químico (ou energia de Fermi, ϵ_F) e \hat{N} é o operador número de partícula. Assim, a fim de se obter o valor esperado da Hamiltoniana no estado $\tilde{\phi}$ a partir do método variacional, tem-se da energia cinética

$$\langle \tilde{\phi} | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_k 2\xi_k |v_k|^2 \quad (4.27)$$

sendo $\xi_k = \epsilon_k - \mu$ é a energia relativa a energia de Fermi de uma única partícula, e o fator 2 aparece pois $|v_k|^2$ é a probabilidade da ocupação do par de elétrons. O potencial V_{kl} espalha de um estado inicial em que o par \mathbf{k} é ocupado e o par \mathbf{l} é desocupado, para um estado final em que o inverso é verdadeiro [7].

A amplitude do estado inicial é $u_k^* v_k$, e para o estado final é $v_k u_k^*$. Portanto, o valor esperado da parte da Hamiltoniana devido à energia potencial é [7]

$$\langle \tilde{\phi} | V | \tilde{\phi} \rangle = \sum_{kl} V_{kl} u_k v_k^* u_l^* v_l. \quad (4.28)$$

Somando as equações (4.27) e (4.28), o valor esperado da Hamiltoniana é [7]

$$\langle \tilde{\phi} | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_k 2\xi_k |v_k|^2 + \sum_{kl} V_{kl} u_k v_k^* u_l^* v_l. \quad (4.29)$$

O valor esperado deve agora ser minimizado, ou seja, [7]

$$\delta \langle \tilde{\phi} | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \tilde{\phi} \rangle = 0, \quad (4.30)$$

sujeito a restrição de que $u_k^2 + v_k^2 = 1$. Esta restrição é imposta convenientemente fazendo

$$u_k = \sin \theta_k \quad e \quad v_k = \cos \theta_k, \quad (4.31)$$

e realizando a substituindo na Eq. (4.29) e utilizando-se das identidades trigonométricas, tem-se

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\phi} | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \tilde{\phi} \rangle &= \sum_k 2\xi_k \cos^2 \theta_k + \sum_{kl} V_{kl} \sin \theta_k \cos \theta_k \sin \theta_l \cos \theta_l \\ &= 2 \sum_k \xi_k \cos^2 \theta_k + \frac{1}{4} \sum_{kl} V_{kl} \sin 2\theta_k \sin 2\theta_l. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Portanto, a equação minimizada será [7]

$$0 = \frac{\partial}{\partial \theta_k} \langle \tilde{\phi} | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \tilde{\phi} \rangle = -2\xi_k \sin 2\theta_k + \sum_l V_{kl} \cos 2\theta_k \sin 2\theta_l \quad (4.33)$$

ou ainda,

$$\xi_k \tan 2\theta_k = \frac{1}{2} \sum_l V_{kl} \sin 2\theta_l. \quad (4.34)$$

Define-se [6,7]

$$\Delta_k = - \sum_l V_{kl} u_l v_l \quad (4.35)$$

$$\epsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2} \quad (4.36)$$

e, portanto pode-se escrever

$$\tan 2\theta_k = - \frac{\Delta_k}{\xi_k} \quad (4.37)$$

$$2u_k v_k = \sin 2\theta_k = \frac{\Delta_k}{\epsilon_k} \quad (4.38)$$

$$-u_k^2 + v_k^2 = \cos 2\theta_k = -\frac{\xi_k}{\epsilon_k} \quad (4.39)$$

(A escolha do sinal na ultima equação é tal que para $\xi_k \rightarrow \infty$, $u_k = 1$, $v_k = 0$, e o numero total de elétrons $\sum_k v_k^2$ converge.) Substituindo (4.38) em (4.35) para analisar Δ_k , levando a condição de autoconsistência [6,7]

$$\Delta_k = - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2\epsilon_l} = - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2(\xi_l^2 + \Delta_l^2)^{1/2}} \quad (4.40)$$

Primeiramente, nota-se a solução trivial em que $\Delta_k = 0$, de modo que $v_k = 1$ para $\xi_k < 0$, e $v_k = 0$ para $\xi_k > 0$. Mas espera-se uma solução não-trivial com baixa energia se V_{kl} for negativo. Deste modo, a forma de V_{kl} simplificada utilizada por Cooper e por BCS, a saber,

$$V_{kl} = \begin{cases} -V & \text{se } |\xi_k| \leq \hbar\omega_D \text{ e } |\xi_l| \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.41)$$

com V uma constante positiva [6,7]. Então

$$\Delta_k = \begin{cases} \Delta & \text{para } |\xi_k| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{para } |\xi_k| > \hbar\omega_D \end{cases} \quad (4.42)$$

Uma vez que, neste modelo $\Delta_k = \Delta$ que é independente de \mathbf{k} . Pode-se então, reescrever a Eq. (4.40) pela primeira soma sobre todas as orientações de \mathbf{l} para um ξ_l fixo. Isto fornece um fator $N(\xi_l)$, a densidade de estados por unidade de energia no estado normal para uma dada direção do spin [5]. Uma vez que, se é de interesse uma energia no intervalo $\hbar\omega_D \ll E_F$, pode-se realizar a substituição de $N(\xi_l)$ pelos seus valores ao nível de Fermi $N(0)$,

$$\Delta = N(0)V \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \Delta \frac{d\xi}{2(\Delta^2 + \xi^2)^{1/2}} \quad (4.43)$$

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{(\Delta^2 + \xi^2)^{1/2}} = \sinh^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right). \quad (4.44)$$

Esta equação somente possui solução para V positivo, que é, uma interação atrativa. Então

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \frac{1}{N(0)V}} \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/N(0)V} \quad (4.45)$$

e o resultado final é justificado para um fraco acoplamento no limite $N(0)V \ll 1$ [5].

Tendo encontrado Δ , pode-se então calcular os coeficientes u_k e v_k que especificam a função de onda BCS. Uma conveniente aproximação é partir da equação (4.39) e da condição

de normalização $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$. Assim, encontra-se que o número ocupação fracionário $v_{\mathbf{k}}^2$ é dado por [6]

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{(\Delta^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}} \right], \quad (4.46)$$

enquanto

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = 1 - v_{\mathbf{k}}^2.$$

Nota-se de (4.46) que Δ é a energia característica de determinação da gama dos valores de \mathbf{k} envolvidos na formação dos pares de Cooper. Uma vez que Δ passará a ser $1,76k_B T_c$, portanto $e^{-1/N(0)V} = 0,88 T_c / \theta_D$, sendo θ_D a temperatura de Debye definida por $\hbar\omega_D = k_B \theta_D$. Para muitos metais supercondutores $\theta_D \sim 300K$, $T_c \sim 10K$. Portanto, conclui-se empiricamente que $N(0)V < 0,3$ [5].

4.4. Avaliação da Energia do Estado Fundamental

Com a função de onda BCS determinada, pode-se realizar o calculo da energia, e mostrar que ela é de fato menor que a energia de Fermi. Partindo de (4.29), usando (4.40) e (4.46), tem-se

$$\langle \tilde{\phi} | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \tilde{\phi} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}. \quad (4.47)$$

O estado normal a $T = 0$ é correspondente ao estado BCS com $\Delta = 0$, neste caso $\epsilon_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$ [7]. Então

$$\langle \phi_N | \mathcal{H} - \mu \hat{N} | \phi_N \rangle = \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 2 \xi_{\mathbf{k}} \quad (4.48)$$

os termos para $|\mathbf{k}| < k_F$ são nulos desde que $\epsilon_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}}$ [7]. Então a diferença entre essas energias é

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_s - \langle E \rangle_n &= \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \left(-\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} \\ &= 2 \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Indo para a aproximação contínua e realizando a integração, encontra-se no limite de fraco acoplamento [7]

$$\langle E \rangle_s - \langle E \rangle_n = \left[\frac{\Delta^2}{V} - \frac{1}{2} N(0) \Delta^2 \right] - \frac{\Delta^2}{V}. \quad (4.50)$$

A redução líquida de energia é, portanto, diminuída por um fator de $N(0)V/2 \approx 0.1$ a partir do aumento da energia cinética ou da diminuição da energia potencial separadamente. Introduzindo o símbolo termodinâmico $U(T)$ para a energia interna do sistema, e antecipando que $\Delta(T)$ é dependente da temperatura, o resultado final é

$$U_s(0) - U_n(0) = -\frac{1}{2} N(0) \Delta^2. \quad (4.51)$$

Esta é finalmente a energia de condensação para $T = 0$ [7].

Conclusões

A complexidade deste fenômeno é facilmente notada. Por isso, para obter um entendimento parcial e qualitativo do fenômeno da supercondutividade abordamos as teorias do Efeito Meissner, da Termodinâmica de Supercondutividade, das Equações de London e também da Teoria BCS. Essas teorias foram suficientes, para compreender como se dá fisicamente a ocorrência da supercondutividade em materiais.

Referências Bibliográficas

- [1] R. KUBO and T. NAGAMIYA, Solid States Physics, Mc Graw-Hill (1969).
- [2] J. F. ANNETT, Superconductivity, Superfluids and Condensates, Oxford University Press, 2003.
- [3] J. BARDEEN, Phys. Rev. 97, 1724, (1955).
- [4] C. KITTEL, Introdução à Física do estado Sólido, traduzido por Adir M. Luiz, M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- [5] P. G. de GENNES, Superconductivity of Metals an Alloys, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989.
- [6] TINKHAM, Michael, Introduction to Superconductivity, Mc Graw-Hill, 1975.
- [7] D. R. TILEY & J. TILEY, Superfluidity and Superconductivity, Adam Hilger, Bristol, 1986.