

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FERNANDO HENRIQUE SANTOS ELEUTÉRIO

**TRANSIÇÃO DE ESTADO NA CERÂMICA SUPERCONDUTORA
(Hg,Re – 1223), COM A EXISTÊNCIA DE DUAS FASES
COEXISTENTES**

VITÓRIA
2017

FERNANDO HENRIQUE SANTOS ELEUTÉRIO

**TRANSIÇÃO DE ESTADO NA CERÂMICA SUPERCONDUTORA
(Hg,Re – 1223), COM A EXISTÊNCIA DE DUAS FASES
COEXISTENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Centro de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de doutor em Ciências Físicas.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Jr.

VITÓRIA
2017

Eleutério, F.H.S.

TRANSIÇÃO DE ESTADO NA CERÂMICA SUPERCONDUTORA (Hg,Re – 1223), COM A EXISTÊNCIA DE DUAS FASES COEXISTENTES

- Vitória, 2017

x p.: il

Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Jr

Tese de Doutorado - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade

Federal do Espírito Santo.

FERNANDO HENRIQUE SANTOS ELEUTÉRIO

**TRANSIÇÃO DE ESTADO NA CERÂMICA SUPERCONDUTORA
(Hg,Re – 1223), COM A EXISTÊNCIA DE DUAS FASES
COEXISTENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Centro de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de doutor em Ciências Físicas.

Orientador: Dr. Humberto Belich Jr.

Trabalho aprovado em 15 de Dezembro de 2017

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Junior.
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Prof. Dr. José Abdalla Helayël-Neto.
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Prof. Dr. Sebastião Alves Dias
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Prof. Dr. Carlos Augusto Passos.
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Prof. Dr. José Luis Passamai Junior.
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

VITÓRIA
2017

Dedico este trabalho aos meus pais, o Sr. Francisco Eleutério Neto e a Sra. Célia Meire Santos Eleutério, dos quais recebi os preceitos da ética e retidão moral, em forma de gratidão pelo amor incondicional, que possibilitou mais essa conquista. Dedico também aos meus irmãos Felipe Santos Eleutério e Fernanda Santos Eleutério.

AGRADECIMENTOS

Venho agradecer primeiramente a Deus, por me conceder saúde, sabedoria e paciência.

Agradeço também a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente me forneceram subsídios para a realização desse trabalho, um destaque particular:

Ao professor Dr. Humberto Belich pela orientação, pelos ensinamentos, pela paciência e pela amizade adquirida em todos esses anos.

Ao professor Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos.

Ao professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

Aos Mestres e aos colegas do Grupo de Física Aplicada, pelo suporte.

Aos colegas de pós-graduação da UFES, em especial aos meus amigos: Tales, Fábio, Fernando e Jhone.

À agência de fomento: CAPES, por fornecer subsídios financeiros para realização deste trabalho.

Ao CNPq.

À companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e à companhia Siderúrgica de Tubarão (AcerlorMittal).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Brasil (XRD, XAS e DXAS).

Ao meu amigo, sobrinho e irmão, Msc. Raphael Fracalossi, pela ajuda, paciência, suporte intelectual, psicológico e por último, mas não menos importante, pelas inúmeras melhorias neste trabalho.

Ao secretário da Pós-Graduação em Física, José Carlos, pelo amor que tem pelo trabalho e a dedicação em ajudar os alunos.

Ao programa de pós-graduação em física da Universidade Federal do Espírito Santo.

À minha família.

À minha namorada, Jullia Alvarino, pela paciência nas horas difíceis, pela compreensão nas ausências constantes e na tolerância com o meu estresse exacerbado.

“Não sei como o mundo me vê,
mas eu me sinto como um garoto
brincando na praia, contente em
achar aqui e ali, uma pedra mais
lisa ou uma concha mais bonita,
mas tendo sempre diante de mim,
ainda por descobrir, O GRANDE
OCEANO DE VERDADES”

Isaac Newton

RESUMO

O foco deste trabalho é a investigação das duas fases intrínsecas de supercondutores estruturais, utilizando como objeto de estudo a resposta magnética e a sua composição granular. Ao investigar a susceptibilidade magnética AC na cerâmica policristalina a base de mercúrio dopada com rênio ($\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.16}$ – (Hg,Re)-1223) com o precursor com teor ótimo de oxigênio, pulverizada (reduzida a pó e peneirada) foi possível determinar a temperatura crítica da amostra e observar que ela depende do tamanho de cada do grão. Para a partícula de $20\ \mu\text{m}$ foi encontrada somente uma temperatura crítica de 133K, porém são observadas duas temperaturas críticas (133K e 98 K) ao ser reduzir ainda mais o tamanho da partícula, a uma escala mesoscópica de 600 nm. Este fato foi elucidado por uma extensão da teoria de Ginzburg-Landau utilizando dois parâmetros de ordem para parametrizar o campo escalar complexo e fazendo a conexão com o modelo microscópico responsável por descrever as peculiaridades destes tipos de grãos.

Palavras-chave: Supercondutividade, Ginzburg-Landau, Temperatura crítica, Parâmetro de ordem supercondutor.

ABSTRACT

The goal this work is the investigation of the two intrinsic phases of structural superconductors, using the magnetic response and its granular composition. By investigating the magnetic susceptibility to AC in the polycrystalline pottery of the mercury base doped with rhenium ($(\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.16} - (\text{Hg,Re})\text{-1223}) - (\text{Hg, Re}) - 1223$) with the precursor with optimum oxygen content, pulverized (reduced to powder and sieved) it was possible to determine the critical temperature of the sample and to observe that it depends on the size of each of the grain. For the 20 μm particle only a critical temperature of 133K was found. But it had two critical temperatures (133K and 98K) as the particle size is further reduced to a mesoscopic scale of 600nm. This fact was elucidated by an extension of the Ginzburg-Landau theory using two order parameters to parameterize the complex scalar field and making the connection with the microscopic model responsible for describing the peculiarities of these types of grains.

Keywords: Superconductivity, Ginzburg-Landau, Critical temperature, Superconducting order parameter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comportamento da indução magnética total no interior de um condutor perfeito. A amostra é resfriada num campo magnético aplicado inicialmente nulo. Em seguida, aplica-se um campo magnético.	27
Figura 2.2: Comportamento da indução magnética total no interior de um supercondutor. A amostra é resfriada num campo magnético aplicado inicialmente nulo. Em seguida, aplica-se um campo magnético.	27
Figura 2.3: Comportamento da indução magnética total no interior de um condutor perfeito. Amostra resfriada numa região em que o campo magnético aplicado é diferente de zero.	28
Figura 2.4: Comportamento da indução magnética total no interior de um supercondutor. Amostra resfriada numa região em que o campo magnético aplicado é diferente de zero.	28
Figura 2.5: Comportamento do campo magnético no interior de uma amostra supercondutora semi-infinita.	29
Figura 3.1: Amostra supercondutora no interior de um solenoide.	31
Figura 3.2: Diagrama de fase para o estado supercondutor tipo I.	32
Figura 3.3: Caminho vertical para a transformação do supercondutor para o normal.	33
Figura 3.4: Estruturas cristalinas da família Hg – $12(n-1)n$ para $n = (1, 2, 3, 4)$	40
Figura 3.5: Estruturas cristalinas do Hg – 1223 e do Hg, Re – 1223.	41
Figura 3.6: Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para diferentes granulosidades (maiores que $1\mu\text{m}$)	42

Figura 3.7: Modelo fenomenológico proposto para as duas fases estruturais intrínsecas apresentadas nas amostras da cerâmicos (Hg, Re) -1223 inteiriça (maior que $1\mu\text{m}$).....	44
Figura 3.8: Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para diferentes granulósidades (menores que $1\mu\text{m}$).....	45
Figura 3.9: Padrão de difração de raio X para amostras de (Hg,Re) -1223.	46
Figura 3.10: Detalhe do pico (001) do padrão de difração de raio X para amostras de (Hg,Re) -1223.....	46
Figura 3.11: Modelo fenomenológico proposto para as duas fases estruturais intrínsecas apresentadas nas amostras da cerâmicos (Hg, Re) -1223 pulverizadas (menor que $1\mu\text{m}$).....	47
Figura 4.1: Interação entre elétrons através de fônons.	56
Figura 4.2: Formação dos pares de Cooper.....	59
Figura 4.3: Formação de quase-partícula tipo elétron e quase-partícula tipo buraco.	59

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Variação da resistividade elétrica de metais em função da temperatura	21
Gráfico 2 - Resistência elétrica (Ω) do mercúrio em função da sua temperatura (K).	22
Gráfico 3: Análise da diferença de densidade livre de energia em função do parâmetro de ordem.....	35
Gráfico 4: Comportamento da diferença de densidade da energia livre em função do parâmetro de ordem, levando em consideração $C(T)$ e $E(T)$ negativos.....	35
Gráfico 5: Comportamento da diferença de densidade da energia livre em função do parâmetro de ordem, levando em consideração $C(T)$ positivo e $E(T)$ negativo.....	36
Gráfico 6: Comportamento da diferença de densidade da energia livre em função do parâmetro de ordem, levando em consideração $C(T)$ e $E(T)$ positivos.	36
Gráfico 7: “Chapéu Mexicano”. Diferença de densidade livre de energia em função do parâmetro de ordem, para C negativo.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Resistividades elétricas ($\mu\Omega\text{cm}$) de elementos selecionados21

Tabela 2.2: Exemplos de elementos químicos que apresentam o comportamento supercondutor e suas respectivas temperaturas críticas.23

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE GRÁFICOS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 ELETROMAGNETISMO CLÁSSICO E INTRODUÇÃO À SUPERCONDUTIVIDADE.....	19
2.1 Modelo de Drude.....	19
2.2 Supercondutividade: O início	20
2.3 Efeito Meissner-Ochsenfeld e a Teoria De London	24
3 TRANSIÇÃO DE FASE SUPERCONDUTORA	31
3.1 Transição de fase para supercondutores do Tipo I.....	31
3.2 Energia Livre de Gibbs – Sistema Homogêneo	34
3.3 Extensão da Energia Livre de Gibbs – Duas Fases	39
3.4 Energia Livre de Gibbs – Sistema Não Homogêneo.....	48
4 ASPECTOS MICROSCÓPICOS DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	52

4.1	Misturas de fases supercondutoras, visão microscópica	52
4.2	Interação Efetiva Elétron-Elétron - Pares de Cooper	54
4.3	Solução Canônica - Teoria BCS.....	56
4.4	Transformação de Bogoliubov e Valantin	58
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
6	APÊNDICES.....	63
	APÊNDICE A	63
6.1	Desenvolvimento matemático adicional	63
	APÊNDICE B	64
6.2	Análise dimensional do comprimento de penetração de London.....	64
	APÊNDICE C.....	65
6.3	Trabalho para aumentar infinitesimalmente a corrente em uma amostra muito longa, cilíndrica, envolvida em um solenoide	65
	APÊNDICE D	68
6.4	Minimização do funcional da energia livre de Gibbs em função do complexo conjugado do parâmetro de ordem (Ψ^*).	68
	APÊNDICE E	70
6.5	Minimização do funcional da energia livre de Gibbs em função do potencial vetor do campo magnético (\mathbf{A}).	70
	APÊNDICE F.....	72
6.6	Diagonalização da matriz da hamiltoniana (BCS)	72
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

A supercondutividade é um fenômeno peculiar manifestado em certos materiais ao serem resfriados abaixo de uma temperatura crítica (T_C). A história desta característica intrínseca de um grupo seleto de substâncias teve seu início na cidade de Leiden, em 1911, no laboratório de baixas temperaturas e altas pressões, gerenciado pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes. [1,2].

A surpreendente descoberta da resistividade nula para o mercúrio abaixo da temperatura de 4,2K só foi possível em virtude de outro trabalho realizado por Onnes, a liquefação do Hélio [3], o que o possibilitou atingir temperaturas especialmente baixas.

O comportamento anômalo associado à condutividade mostrado pelo mercúrio a baixas temperaturas (e posteriormente mostrado por vários outros materiais), isto é, sua queda abrupta para zero, diverge do modelo de elétrons independentes proposto por Drude para condutores normais [4,5]. As resistividades de condutores metálicos, como o cobre, decrescem com a redução da temperatura, chegando a um limite diferente de zero, este valor residual é proveniente das impurezas e dos defeitos do material [6].

A supercondutividade não se restringe a ausência de resistência elétrica. Existe uma característica muito mais fundamental, descoberta em 1933 por Meissner e Ochsenfeld [7]: aplicando-se um campo magnético externo limitado a um dado valor, conhecido como campo crítico (B_C), o campo magnético resultante no interior do material continua nulo e o comportamento supercondutor ainda é preservado. Em outras palavras, existe um valor máximo para o campo magnético externo que pode ser aplicado ao material e que não é capaz de eliminar a supercondutividade. Deste fato, conclui-se então que o supercondutor não se resume apenas a idealização de um condutor perfeito, como descrito pelos modelos da física clássica.

A nova classe de materiais exigiu que novas teorias fossem desenvolvidas a fim de explicar os comportamentos observados. Apenas dois anos depois da descoberta do efeito Meissner (1935), os irmãos London propuseram uma nova teoria fenomenológica [8] baseada nas observações dos fenômenos empíricos. Seu grande mérito foi conseguir descrever de forma particularmente simples, de acordo com o

eletromagnetismo clássico, a supercondução e a blindagem magnética propondo um comprimento de penetração, ou seja, a distância média que o campo magnético consegue penetrar na amostra. As equações de London podem também ser encontradas utilizando conceitos da física quântica inspirados na teoria de Goter e Casimir [9,10], hipótese proposta por London em 1950.

Para explicar a supercondutividade, uma nova teoria fenomenológica foi proposta por Ginzburg e Landau [11] em 1950. Sua formulação consistia em atrelar a mudança do estado normal para o estado supercondutor a uma transição de fase, vinculada a um parâmetro de ordem (ou um campo médio). Esta ideia já havia sido utilizada por Landau para explicar as transições magnéticas [12], ou seja, quando a energia térmica do corpo era reduzida abaixo de um valor específico, o parâmetro de ordem assumia um valor diferente de zero estabelecendo assim uma nova ordem. As equações encontradas pelos irmãos London são deduzidas através da teoria GL.

A década de 50 foi generosa para com a supercondutividade já que além das teorias supracitadas, Maxwell e Reynolds [13] descobriram a dependência da temperatura crítica, o que levou a comunidade a estudar a origem da supercondutividade. Em 1956, Cooper [14] mostrou que os elétrons estão associados a um acoplamento, formando um par, ou seja, os superelétrons nos supercondutores convencionais (limitados a 25 K [14]), estão ligados devido a interação elétron-fônon como mecanismo microscópico responsável pela formação do par e conseqüentemente do surgimento da supercondutividade. Um ano depois, Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram uma teoria microscópica (BCS) que além de englobar as duas teorias fenomenológicas explicava o acoplamento entre os elétrons, o *gap* de energia formado entre os estados normal e supercondutor.

Apesar do potencial dos supercondutores, a temperatura crítica era um dos maiores limitadores, já que para os materiais conhecidos na época era muito baixa, fato solucionado com a descoberta dos supercondutores de altas temperaturas críticas (*high – T_c*) [15]. A teoria BCS não explica esta nova classe de supercondutores. De fato, ainda hoje não existe uma teoria para os *high – T_c*, apesar do seu uso prático e suas aplicações serem amplamente difundidas.

Este trabalho está disposto em cinco capítulos. No capítulo seguinte é feita uma breve revisão dos elementos que servirão de base, para estabelecer a descrição fenomenológica de transição de fase proposta no Capítulo 3 e para compreender a visão microscópica abordada no Capítulo 4. Esta estrutura teórica contém os

fundamentos acerca do modelo dos elétrons independentes para os condutores normais e para os condutores perfeitos, expondo as discrepâncias com os supercondutores. Estas divergências ocorrem principalmente devido ao efeito Meissner, o qual será explicado com eletromagnetismo clássico proposto pela teoria fenomenológica dos irmãos London.

O terceiro Capítulo aprofunda o foco deste trabalho, introduzindo a teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (GL), baseada na transição de fase. Esse capítulo aborda os supercondutores de alta temperatura e é desenvolvida uma extensão do modelo de GL, propondo campos escalares complexos para descrever, através da energia livre de Gibbs, a mistura de duas fases supercondutoras distintas, coexistentes na cerâmica Hg,Re – 1223, fazendo a análise com as fases separadas (tamanho de grão muito pequeno) e as fases unidas.

No Capítulo 4 é estudada a teoria microscópica, o que possibilita a compreensão da formação dos portadores de carga e o surgimento do gap de energia. Também é discutida a extensão proposta no capítulo três para explicar as duas fases coexistentes, segundo, porém, uma visão microscópica.

Por fim, no Capítulo 5 encontram-se as considerações finais.

2 ELETROMAGNETISMO CLÁSSICO E INTRODUÇÃO À SUPERCONDUTIVIDADE

2.1 Modelo de Drude

De modo geral, os metais são excelentes condutores de calor e eletricidade, o que justifica a construção de modelos que possibilitam sua compreensão e que permitam o desenvolvimento de aplicações cotidianas. Baseando-se na teoria cinética dos gases ideais, P. Drude [4,5] formulou, em 1900, uma teoria sobre a condução elétrica e térmica em metais, com o intuito de fornecer algum esclarecimento, ainda que de forma aproximada e simples, acerca dessas propriedades. Outros estudos mais sofisticados corrigem as falhas do modelo de Drude e estendem sua análise, utilizando, entretanto, de ferramentas da teoria quântica [6].

O modelo de Drude possui grande aplicabilidade apesar de sua evidente simplicidade, sendo esta sua grande qualidade. Sua hipótese fundamental consiste em supor que os elétrons não interagem entre si (aproximação do elétron independente) e nem com os íons (aproximação do elétron livre). A rigor, as interações elétrons-íons não são completamente ignoradas uma vez que os elétrons estão confinados ao metal. Supõe-se também que os elétrons livres são espalhados devido às vibrações térmicas que deslocam íons de suas posições de equilíbrio e à presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina [15]. Já as velocidades com que os elétrons emergirão de uma colisão dependerá da temperatura da região.

Nos materiais ôhmicos os elétrons fluem preferencialmente no sentido oposto ao da corrente, de acordo com a 1ª lei Ohm:

$$i = \frac{U}{R}, \quad 2.1$$

escrita na versão original como sendo [16]:

$$S = \frac{A}{L}, \quad 2.2$$

em que S é a magnitude da corrente em um circuito galvânico, A é a soma de todas as tensões e L é o comprimento reduzido total do circuito, isto é, as resistências apropriadas de todas as partes do circuito.

No entanto, para suprimir a dependência da dimensão do material, sem perder a generalidade, a equação (2.1) é reescrita para um fio (por simplicidade) da seguinte forma,

$$|\vec{j}| \cdot A^* = \frac{|\vec{E}| \cdot L^*}{R}, \quad 2.3$$

$$|\vec{j}| = \frac{|\vec{E}| \cdot L^*}{R \cdot A^*}, \quad 2.4$$

mas, pela 2ª lei de Ohm:

$$\rho(T) = \frac{R \cdot A^*}{L^*}. \quad 2.5$$

Então:

$$|\vec{j}| = \frac{|\vec{E}|}{\rho(T)}. \quad 2.6$$

A densidade de corrente elétrica ($|\vec{j}|$) é estacionária para um campo elétrico ($|\vec{E}|$) constante e a variável $\rho(T)$ é a resistividade elétrica que é função da temperatura.

Ao analisar a equação (2.6), nota-se que a densidade de corrente elétrica é inversamente proporcional à resistividade elétrica. Logo, para aumentar o valor da corrente deve-se estabelecer um método a fim de reduzir o valor da variável através de sua dependência. Este foi o objeto de estudo do professor da Universidade de Leiden, Onnes, Heike Kammerling [1].

2.2 Supercondutividade: O início

No início do século XX, Onnes, H. Kammerling [1] buscava compreender a dependência da resistividade elétrica em função da temperatura em metais. Ele acreditava que ao diminuir a temperatura dos metais, a resistividade (e conseqüentemente a resistência) diminuiria como está ilustrado na Tabela 2.1. Para um metal, a resistividade pode ser modelada por [6,17]:

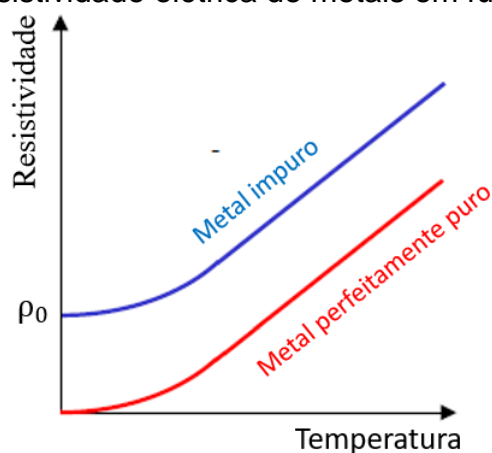
$$\rho(T) = \rho_0 + BT^5, \quad 2.7$$

em que ρ_0 (que é essencialmente independente da temperatura) é a resistividade proveniente dos espalhamentos causados pelos defeitos e pelas impurezas não

magnéticas. Já o segundo termo (BT^5) é resultado dos espalhamentos pelas interações dos elétrons com os fônons.

Ao analisar a equação (2.7) conclui-se que para metais perfeitamente puros, isto é, sem impurezas e sem defeitos na rede cristalina ($\rho_0 = 0$), quando a temperatura tende ao zero absoluto a resistividade também tende para zero. Contudo, para metais reais a temperatura converge para um valor residual não nulo, como ilustrado no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Variação da resistividade elétrica de metais em função da temperatura



Fonte: 18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

A Tabela 2.1 fornece a resistividade de diversos metais em função da temperatura.

Tabela 2.1: Resistividades elétricas ($\mu\Omega\text{cm}$) de elementos selecionados

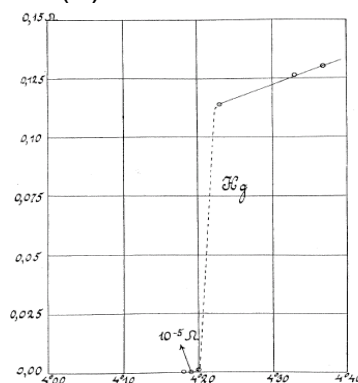
Elemento	373 K	273 K	77 K
Li	12,4	8,55	1,04
Na	Fundido	4,2	0,8
K	Fundido	6,1	1,38
Rb	Fundido	11,0	2,2
Cs	Fundido	18,8	4,5
Cu	2,24	1,56	0,2
Ag	2,13	1,51	0,3
Au	2,84	2,04	0,5
Be	5,3	2,8	

Mg	5,6	3,9	0,62
Ca	5,0	3,43	
Sr		23	7
Ba		60	17
Nb	19,2	15,2	3
Fe	14,7	8,9	0,66
Zn	7,8	5,5	1,1
Cd		6,8	1,6
Hg	Fundido	Fundido	5,8
Al	3,55	2,45	0,3
Ga	Fundido	13,6	2,75
In	12,1	8,0	1,8
Tl	22,8	15	3,7
Sn	15,8	10,6	2,1
Pb	27,0	19,0	4,7
Bi	156	107	35
Sb	59	39	8

Fonte, baseada em: 19 **KAYE**, G. W. C; **LABY**, T. H. Tables of Physical and Chemical Constants. Londres: Longmans Green, 1966.

Os estudos do professor Onnes avançaram significativamente depois de 1908 [3], ano no qual conseguiu liquefazer o hélio pela primeira vez. Apenas três anos depois, ele observou que a resistência elétrica do mercúrio caía abruptamente para um valor irrisório à temperatura de 4,19K [1], como é ilustrado no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Resistência elétrica (Ω) do mercúrio em função da sua temperatura (K)



Fonte: [1] ONNES, Heike Kamerlingh. Communications. Leiden 120b, 122b, 124c, 1911.

A queda abrupta da resistência para um valor próximo de zero ao reduzir a temperatura para um valor inferior a um certo limite denominado temperatura crítica, T_c (a qual é característica de cada material), não é um resultado previsto pelo modelo de Drude. Este fenômeno descoberto por Onnes recebeu o nome de supercondutividade, sendo o material associado a este comportamento chamado de supercondutor. Na tabela a seguir encontram-se alguns exemplos de elementos que apresentam supercondutividade, com suas respectivas temperaturas críticas.

Tabela 2.2: Exemplos de elementos químicos que apresentam o comportamento supercondutor e suas respectivas temperaturas críticas.

Substância	T_c (K)
Al	1.2
Hg	4.1
Nb	9.3
Pb	7.2
Sn	3.7
Ti	0.39
Tl	2.4
V	5.3
W	0.01
Zn	0.88
Zr	0.65

Fonte: [17 ANNETT, James F.; Superconductivity, Superfluids and Condensates. University Press, Oxford, p. 02-30, 2003.

A supercondutividade foi associada a supercondução até 1933, quando foi descoberta pelos físicos W. Meissner e R. Ochsenfeld uma característica mais fundamental para o comportamento supercondutor do que condutividade perfeita: o diamagnetismo perfeito (blindagem magnética). Este fenômeno, que está descrito na próxima seção, foi denominado de efeito Meissner-Ochsenfeld em homenagem aos seus descobridores [7].

Apenas dois anos depois da descoberta de W. Meissner e R. Ochsenfeld, os irmãos London [17, 20, 21] criaram uma teoria fenomenológica para o estado supercondutor capaz de explicar satisfatoriamente a blindagem magnética através do eletromagnetismo clássico [22] e do modelo de dois fluídos de elétrons [8,9].

2.3 Efeito Meissner-Ochsenfeld e a Teoria De London

Em 1933 os físicos Walter Meissner e Robert Ochsenfeld descobriram a característica mais fundamental da supercondutividade, o efeito Meissner-Ochsenfeld [7], ao pesquisar o comportamento do campo magnético quando se variava a temperatura em amostras de estanho e chumbo [23] (as quais são substâncias supercondutoras, como pode ser verificado na Tabela 2.2). É graças a este fenômeno que, caso as amostras encontrem-se a temperatura inferior ao valor crítico, a indução magnética total em seu interior é nula ($\vec{B} = 0$), isto é, tornam-se diamagnetos perfeitos espontaneamente, o que não ocorre nos condutores ideais o que deixou os pesquisadores da época intrigados [15] (hoje já é sabido que a supercondutividade também depende da intensidade do campo aplicado).

Para tentar explicar este novo comportamento da matéria, em 1935 foi elaborada uma teoria fenomenológica pelos irmãos Fritz e Heinz London [8]. Eles usaram argumentos empíricos para descrever o efeito Meissner e a supercondução. Esta teoria utiliza o eletromagnetismo clássico (equações de Maxwell [22]) e foi inspirada no modelo de dois fluidos, de Hendrik Brugt Gerhard Casimir e Cornelis Jacobus Gorter [10]. Eles propuseram que, abaixo da temperatura crítica (T_c), existem dois tipos de densidade de elétrons de condução, a densidade de elétrons normais ($n_N(T)$) e os “superelétrons” ($n_S(T)$), que são aqueles que não sofrem espalhamentos devido às impurezas e nem pelas vibrações da rede, ou seja, não contribuem para a resistividade elétrica. Estes dois tipos de densidades de elétrons são funções da temperatura e coexistem assim como estados físicos distintos em uma transição termodinâmica. O número total de elétrons é dado por:

$$\boxed{n = n_N(T) + n_S(T)}, \quad \mathbf{2.8}$$

em que,

$$\begin{cases} n_S \rightarrow n \\ n_N \rightarrow 0 \end{cases}, \text{ quando } T \ll T_c \quad \mathbf{2.9}$$

$$\begin{cases} n_S \rightarrow 0 \\ n_N \rightarrow n \end{cases}, \text{ quando } T = T_c. \quad \mathbf{2.10}$$

Define-se e_S , m_S e \vec{v}_S como sendo respectivamente, a carga, a massa, e a velocidade dos superelétrons. Como eles se movem sem impedimento, ao aplicar um campo

magnético. Há indução de campo elétrico (\vec{E}) no material supercondutor, a equação de movimento para estes superelétrons fica escrita como

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -e_s \cdot \vec{E}, \quad 2.11$$

$$m_s \cdot \frac{d\vec{v}_s}{dt} = -e_s \cdot \vec{E}. \quad 2.12$$

Se a densidade superficial de corrente é dada pela equação

$$\vec{J}_s = -n_s \cdot e_s \cdot \vec{v}_s, \quad 2.13$$

então, manipulando as equações (2.12) e (2.13) obtém-se:

$$\boxed{\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{n_s \cdot e_s^2}{m_s} \cdot \vec{E}}. \quad 2.14$$

Esta relação é conhecida como a primeira equação de London. Ela descreve a resistividade nula, ou seja, a condução perfeita [24], o que fica evidente quando comparada com a equação (2.6). Em um condutor normal, devido a resistividade, é necessário que continue sendo aplicado um campo elétrico para manter os portadores de cargas em movimento.

A lei de Faraday-Lenz [25] mostra que a variação do campo magnético no tempo gera um campo elétrico induzido,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad 2.15$$

Manipulando a equação (2.14) e substituindo em (2.15) obtém-se:

$$\frac{m_s}{n_s \cdot e_s^2} \vec{\nabla} \times \frac{d\vec{J}_s}{dt} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad 2.16$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_s}{n_s \cdot e_s^2} \vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \vec{B} \right) = 0. \quad 2.17$$

O termo entre parênteses da eq. (2.16) não depende explicitamente do tempo, logo pode-se igualá-lo a uma função vetorial que dependa explicitamente apenas das coordenadas espaciais $\vec{F}(\vec{r})$.

$$\frac{m_s}{n_s \cdot e_s^2} \vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \vec{B} = \vec{F}(\vec{r}). \quad 2.18$$

No domínio macroscópico (ou seja, em meios que podem ser polarizáveis e magnetizáveis, no caso, na amostra supercondutora), a lei de Ampère com a correção de Maxwell [25], mostra que correntes elétricas geram campo magnético:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_S + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad 2.19$$

Considerando que o campo elétrico induzido sobre a amostra supercondutora não varie no tempo (ou varie lentamente), $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \ll 1$. Logo, a corrente de deslocamento pode ser desconsiderada. Portanto,

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_S, \quad 2.20$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{J}_S. \quad 2.21$$

Aplicando o operador rotacional na equação 2.21 e utilizando a identidade vetorial apresentada na equação 6.6 do APÊNDICE A, tem-se

$$\frac{1}{\mu} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{J}_S, \quad 2.22$$

$$\frac{1}{\mu} \cdot \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \frac{1}{\mu_0} \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{J}_S, \quad 2.23$$

e como $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$,

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_S = -\frac{1}{\mu_0} \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{B}, \quad 2.24$$

define-se o comprimento de penetração de London [26] como:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_S}{\mu \cdot n_S \cdot e_S^2}}, \quad 2.25$$

utilizando (2.25) e (2.24) em (2.18), pode-se escrever finalmente

$$-\lambda_L^2 \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{B} + \vec{B} = \vec{F}(\vec{r}). \quad 2.26$$

Esta equação diferencial ordinária linear de segunda ordem descreve o comportamento do campo magnético no interior da amostra, a qual poderia ser supercondutora ou apenas uma condutora perfeita em uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto, uma vez que não há resistividade elétrica. A figura a seguir mostra o comportamento da indução magnética total no interior de uma amostra que se torna um condutor perfeito, composta pelo campo magnético aplicado mais a densidade de fluxo magnético que se opõe, gerada pelas correntes de superfície, denominadas de correntes de blindagem.

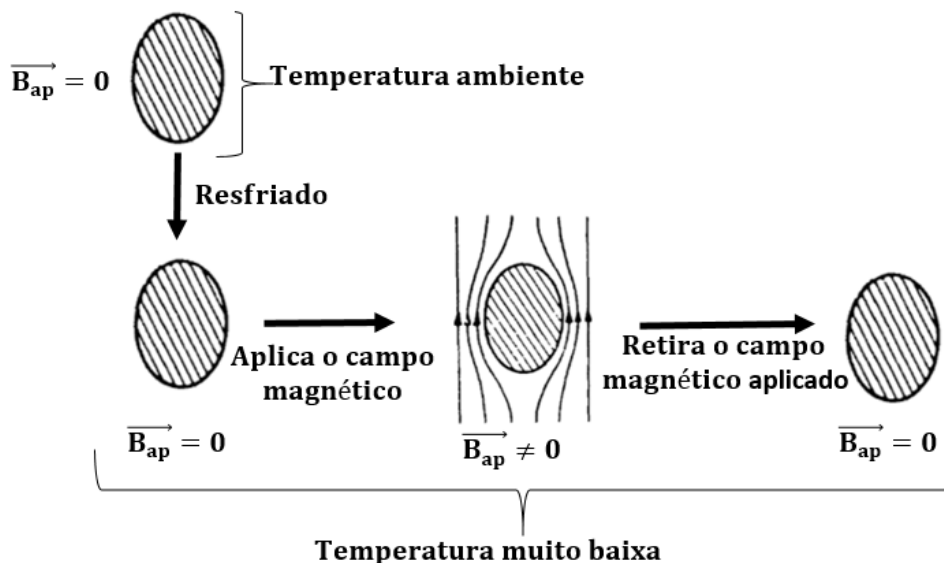


Figura 2.1: Comportamento da indução magnética total no interior de um condutor perfeito. A amostra é resfriada num campo magnético aplicado inicialmente nulo. Em seguida, aplica-se um campo magnético.

Fonte: Baseado em 18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

Uma amostra, que se torna supercondutora ao ser resfriada, nas mesmas condições da anterior se comporta de modo idêntico:

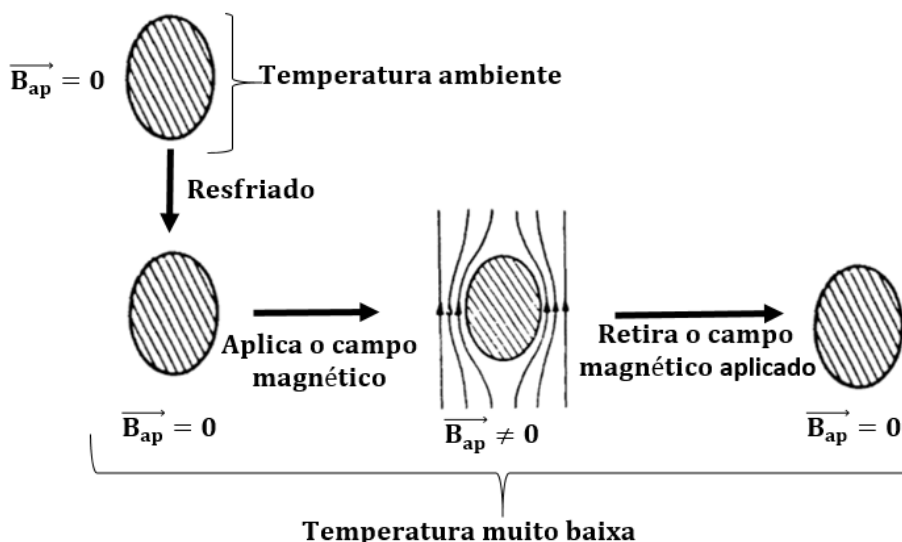


Figura 2.2: Comportamento da indução magnética total no interior de um supercondutor. A amostra é resfriada num campo magnético aplicado inicialmente nulo. Em seguida, aplica-se um campo magnético.

Fonte: Baseado em 18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

A Figura 2.3 representa o esquema em que é utilizada uma amostra que se torna um condutor perfeito. Inicialmente aplica-se um campo magnético. Em seguida, o campo é retirado e correntes são induzidas na superfície da amostra, de forma a manter o fluxo magnético no seu interior, resultando em uma magnetização permanente do material, já que não apresenta resistividade.

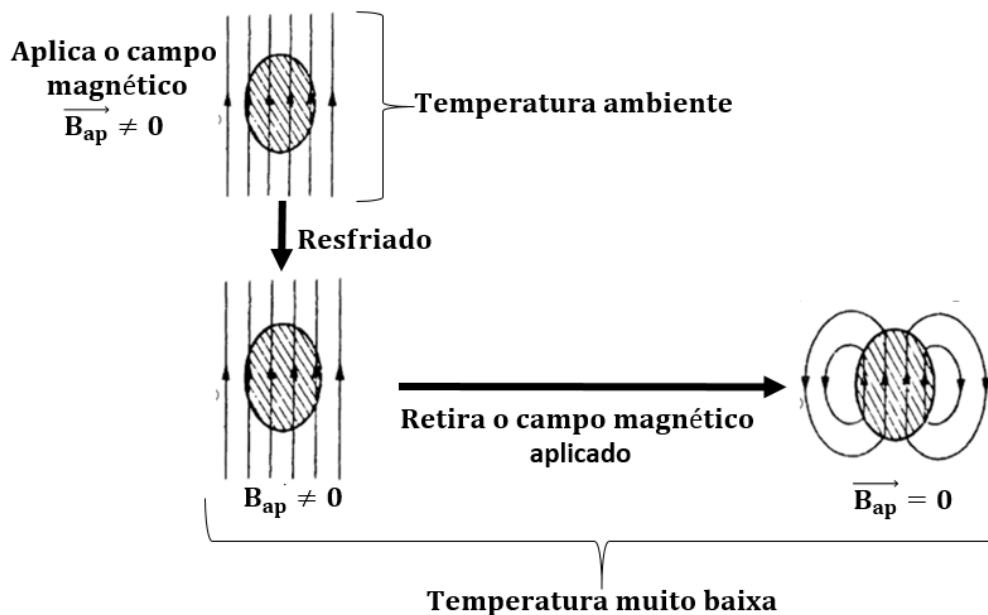


Figura 2.3: Comportamento da indução magnética total no interior de um condutor perfeito. Amostra resfriada numa região em que o campo magnético aplicado é diferente de zero.
 Fonte: Baseado em 18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

Comparando a Figura 2.1 com a Figura 2.3, fica evidente que para o condutor perfeito o estado de magnetização é determinado pela ordem das condições externas. Porém, como pode ser visto na Figura 2.4, em uma amostra supercondutora o estado de magnetização é exatamente o mesmo para condições externas idênticas e independe da sequência com que as condições foram obtidas

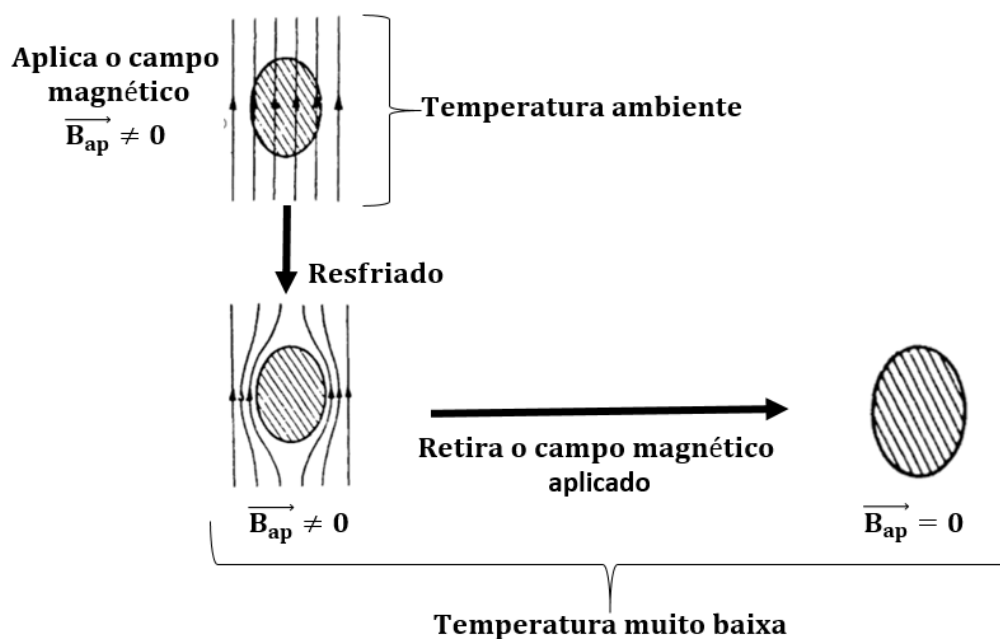


Figura 2.4: Comportamento da indução magnética total no interior de um supercondutor. Amostra resfriada numa região em que o campo magnético aplicado é diferente de zero.
 Fonte: Baseado em 18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

O resultando é que a indução magnética total sempre é nula no interior da amostra supercondutora. Portanto, como não há resposta magnética, $\vec{F}(\vec{r}) = 0$ na equação 2.26, que fica:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \cdot \vec{B}. \quad 2.27$$

Por conveniência matemática, mas sem perder a generalidade dos resultados, suponha que o campo \vec{B} tenha apenas a componente da direção \hat{k} e que dependa apenas de x , então:

$$\vec{B} = \vec{B}(x)\hat{k}. \quad 2.28$$

$$\frac{\partial^2 B(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} B(x). \quad 2.29$$

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda_L} + B_1 e^{x/\lambda_L}. \quad 2.30$$

A constante B_1 é nula, já que o campo magnético tem que ser limitado quando $x \rightarrow \infty$. Logo,

$$\boxed{B(x) = B_0 e^{-x/\lambda_L}}. \quad 2.31$$

O campo magnético decresce exponencialmente ao penetrar na amostra supercondutora até se tornar nulo em seu interior. Este comportamento descreve o efeito Meissner. A variável λ_L mede a distância de penetração na qual o campo é apreciável. Ela depende indiretamente da temperatura, já que depende de $n_s(T)$. Então, quanto maior for a densidade de superelétrons, menor será a penetração do campo na amostra (veja equação 2.25).

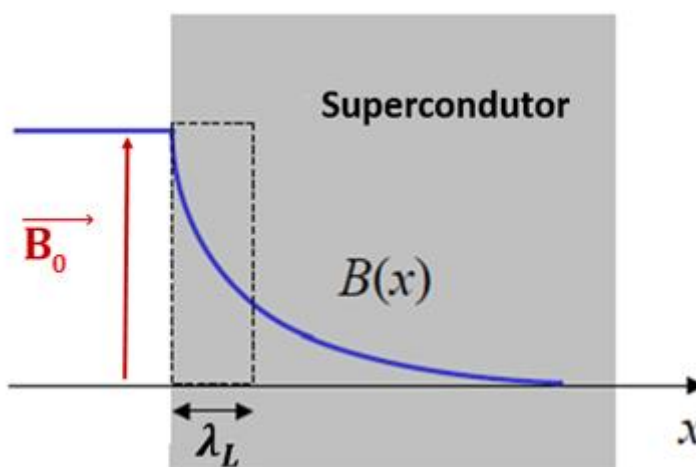


Figura 2.5: Comportamento do campo magnético no interior de uma amostra supercondutora semi-infinita.

Fonte:18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

Como o campo magnético no interior do supercondutor é nulo e para garantir as condições de contorno, já que o campo magnético e a corrente supercondutora são superficiais na amostra supercondutora, a equação 2.21 pode ser reescrita sem perda de generalidade como:

$$\frac{1}{\mu_0} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{J}_S, \quad \mathbf{2.32}$$

como consequência, o comprimento de penetração de London fica definido como sendo:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_S}{\mu_0 \cdot n_S \cdot e_S^2}} \quad \mathbf{2.33}$$

Utilizando as equações (2.28), (2.32):

$$\vec{\nabla}^2 \vec{J}_S = \frac{1}{\lambda_L^2} \cdot \vec{J}_S. \quad \mathbf{2.34}$$

É de se esperar que a resposta da equação 2.34 tenha a cara da eq. 2.31, sugerindo que a corrente dos superelétrons são superficiais.

Como foi visto no decorrer deste capítulo, as equações da teoria de London descrevem a resistividade elétrica nula e o efeito Meissner através da teoria clássica do eletromagnetismo. Porém estas equações foram ser encontradas no próximo capítulo, a partir de uma teoria desenvolvida anos depois por Ginzburg e Landau. Para isso, é preciso minimizar a energia livre em um sistema com a presença de um campo magnético externo suficientemente pequeno. O próximo capítulo também descreverá o processo termodinâmico que é responsável pela transição de fase nos supercondutores de baixa temperatura e depois será proposta uma extensão deste modelo para supercondutores de alta temperatura com uma mistura de fases coexistindo.

3 TRANSIÇÃO DE FASE SUPERCONDUTORA

Em 1950 os físicos russos, Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau, elaboraram uma teoria fenomenológica para a supercondutividade [11]. Porém, a ideia foi desconstruída em 1959 por Gor'kov [27] ao mostrar que esta teoria poderia ser derivada da teoria microscópica BCS (tratada no próximo capítulo), ou seja, deixando de ser consequência de argumentos empíricos para ser uma consequência da teoria microscópica em um limite adequado.

Uma transição de fase consiste na alteração de simetria entre os estados. Nisso basearam-se os russos para explicar a transição do estado normal para o estado supercondutor, pautando-se em princípios termodinâmicos e encarando-os como fases distintas, como ocorre por exemplo, na mudança de estado físico da matéria do sólido para o líquido, entre outras. Nesta última, os parâmetros relevantes são as variáveis p (pressão) e V (volume). Já na transição de fase do estado normal para o estado supercondutor, serão utilizadas as variáveis \vec{H} (campo intensidade magnética) e a \vec{M} (magnetização) [17].

3.1 Transição de fase para supercondutores do Tipo I

Para mostrar a estabilidade do estado supercondutor e que na ausência de campo magnético a transição de fase é de segunda ordem. É utilizada uma amostra de formato cilíndrico, de área transversal A , muito longa em comparação com suas outras dimensões, e com o seu eixo na direção \vec{z} , envolta em um solenoide percorrido por uma corrente I , conforme mostrado na figura a seguir.

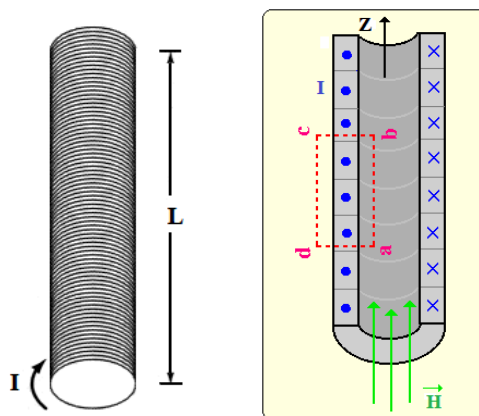


Figura 3.1: Amostra supercondutora no interior de um solenoide. Baseado em [29].

O trabalho magnético feito apenas na amostra supercondutora é dado por (APÊNDICE 6.3):

$$\boxed{dW = \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}}. \quad 3.1$$

Pela primeira lei da termodinâmica:

$$dU = TdS + dW, \quad 3.2$$

ou seja, para a amostra supracitada:

$$dU = TdS + \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}. \quad 3.3$$

A entropia e a magnetização não são as variáveis mais adequadas para serem usadas uma vez que não podem ser medidas diretamente em laboratório, como é caso por exemplo do campo magnético \vec{H} , que está ligado diretamente à corrente. Este fato inviabiliza a utilização prática da energia interna, portanto mais vantajosa é a análise através da energia livre de Gibbs:

$$\boxed{dG(T, \vec{H}) = -SdT - \mu_0 V \vec{M} \cdot d\vec{H}}. \quad 3.4$$

A transição de fase para supercondutores do tipo I é descrita no gráfico seguinte (Figura 3.2):

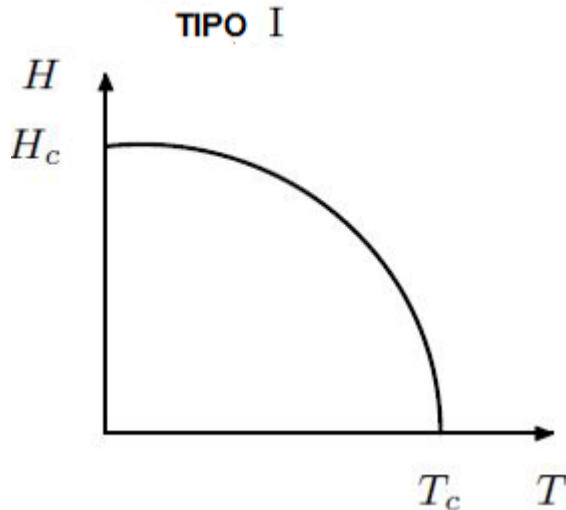


Figura 3.2: Diagrama de fase para o estado supercondutor tipo I.

Baseado : [17 ANNETT, James F.; Superconductivity, Superfluids and Condensates. University Press, Oxford, p. 02-30, 2003.

Em uma transformação isotérmica ($dT = 0$) é possível analisar a diferença de energia entre os estados supercondutor e normal. Para isso, integramos a equação 3.4 na linha vertical como mostrado na Figura 3.3 para o estado supercondutor:

$$\int_0^{\vec{H}_c} dg_S(T, \vec{H}) = \int_0^{\vec{H}_c} \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{H}, \quad 3.5$$

$$g_s(T, \vec{H}_c) - g_s(T, 0) = \mu_0 \frac{\vec{H}_c^2}{2}. \quad 3.6$$

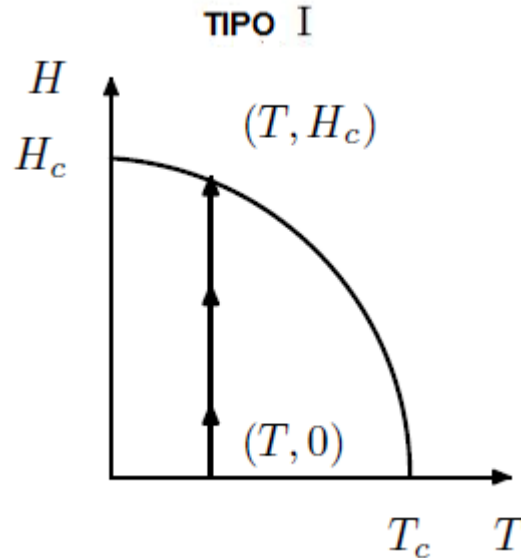


Figura 3.3: Caminho vertical para a transformação do supercondutor para o normal.
 Fonte: [17 ANNETT, James F.; Superconductivity, Superfluids and Condensates. University Press, Oxford, p. 02-30, 2003.

Já para o estado normal,

$$g_n(T, \vec{H}_c) - g_n(T, 0) = 0. \quad 3.7$$

No ponto onde haverá a transição de fase ($\vec{H} = \vec{H}_c$), deve haver equilíbrio termodinâmico. Isto quer dizer que:

$$g_s(T, \vec{H}_c) = g_n(T, \vec{H}_c). \quad 3.8$$

Combinando as equações 3.6, 3.7 e 3.8:

$$\boxed{g_s(T, 0) - g_n(T, 0) = -\mu_0 \frac{\vec{H}_c^2}{2}}. \quad 3.9$$

Observa-se então que a densidade de energia livre no estado supercondutor é menor que a do estado normal, confirmando que o estado supercondutor é estável. Logo, a transição normal \rightarrow supercondutor ocorre de forma natural e espontânea para valores de temperatura abaixo de T_c . A equação (3.9) define a chamada energia de condensação.

A densidade de entropia pode ser obtida das equações (3.4) e (3.8) e uma variação infinitesimal do tipo $(T, H) \rightarrow (T + \delta T, H + \delta H)$:

$$\boxed{s_s(T, \vec{H}_c) - s_n(T, \vec{H}_c) = -\mu_0 \cdot H_c \frac{dH_c}{dT}}. \quad 3.10$$

3.2 Energia Livre de Gibbs – Sistema Homogêneo

Para a quebra espontânea de simetria na transição supercondutora, foi postulado por Ginzburg-Landau um parâmetro de ordem complexo ψ , associado com o campo escalar. A ideia de usar um parâmetro de ordem não era inédita, tendo sido utilizada anteriormente em 1937 pelo próprio Landau para elucidar a transição de fase dos materiais ferromagnéticos [12, 28]. Ele formulou um modelo baseado em um parâmetro de ordem \vec{M} (magnetização espontânea), tal que acima da temperatura de Curie o estado era de desordem, ou seja, o parâmetro é nulo exceto abaixo dessa temperatura [17].

Análogo ao que ocorre com a magnetização nos ferromagnéticos, o parâmetro de ordem ψ é não nulo abaixo da temperatura crítica (T_c), ou seja, na fase supercondutora, e nulo na fase normal, no estado de desordem,

$$\begin{cases} \psi \neq 0 & T < T_c & \text{supercondutor} \\ \psi = 0 & T > T_c & \text{normal} \end{cases} \quad \mathbf{3.11}$$

A variação da densidade da energia livre de Gibbs do estado supercondutor, na ausência de campo magnético externo (ou seja, para um sistema homogêneo), é uma transição de fase de segunda ordem e pode ser expandida em uma série de potência em função deste parâmetro ψ .

$$g_s = A(T) + B(T)\psi + C(T)\psi\psi^* + D(T)\psi\psi^*\psi + E(T)\psi\psi^*\psi\psi^* \dots \quad \mathbf{3.12}$$

Deseja-se observar e descrever o comportamento próximo à temperatura crítica, contudo, quanto mais próxima a temperatura da amostra estiver de T_c , menor será ψ de modo que os termos de ordem superior podem ser desprezados. Além disso, a energia é real e ψ é complexo, logo os coeficientes que multiplicam os termos de expoentes ímpares devem ser nulos. No limite onde $T = T_c$,

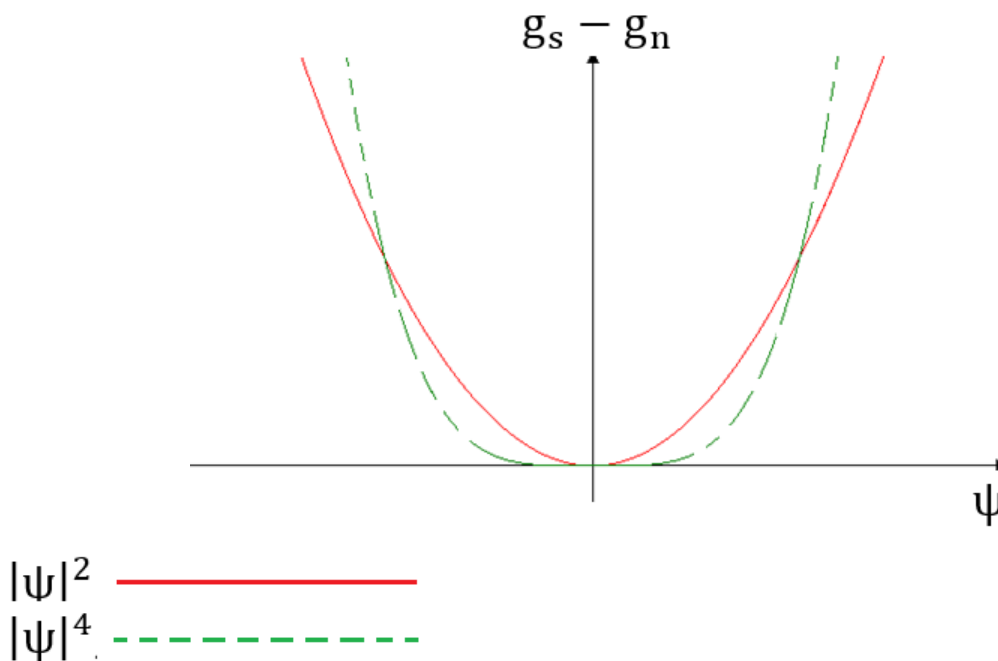
$$\begin{cases} \psi = 0 \\ g_s = g_n' \end{cases} \quad \mathbf{3.13}$$

Observe-se ainda que a equação (3.12) pode ser escrita como:

$$g_s - g_n = C(T)|\psi|^2 + E(T)|\psi|^4. \quad \mathbf{3.14}$$

Para determinar os sinais dos coeficientes $C(T)$ e $E(T)$, será feita uma análise do comportamento das funções $|\psi|^2$ e $|\psi|^4$, e do estudo do comportamento da variação da energia livre de Gibbs em função do parametro de ordem.

Gráfico 3: Análise da diferença de densidade livre de energia em função do parâmetro de ordem.



Se $E(T)$ porventura for negativo, acarreta um comportamento para $g_s - g_n$ ilustrado nos gráficos a seguir:

Gráfico 4: Comportamento da diferença de densidade da energia livre em função do parâmetro de ordem, levando em consideração $C(T)$ e $E(T)$ negativos.

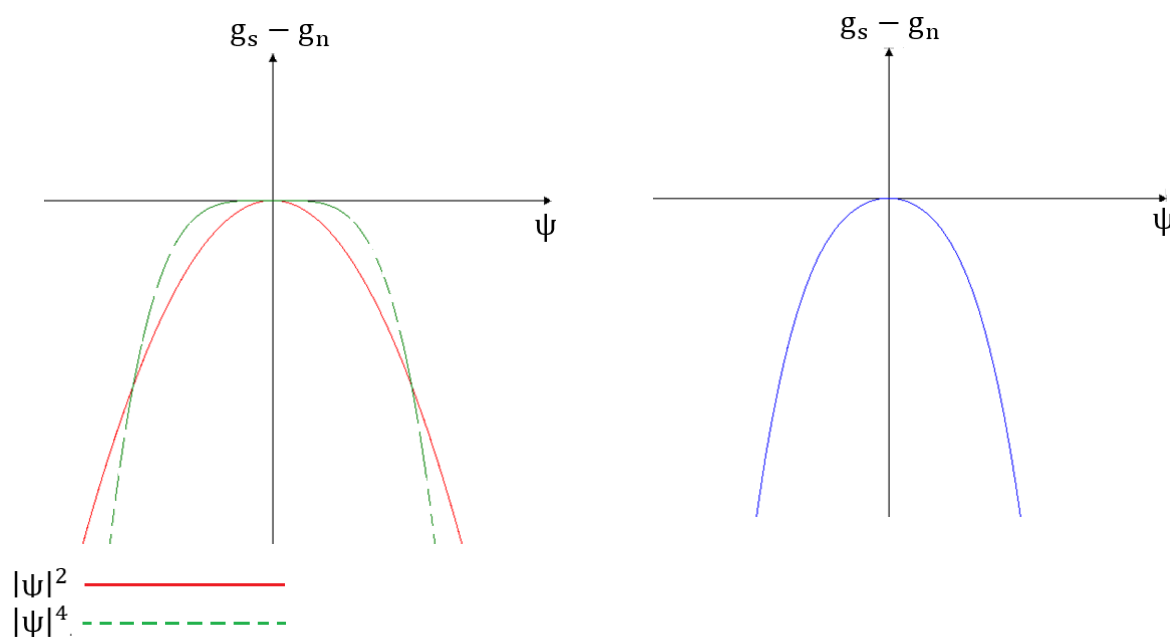
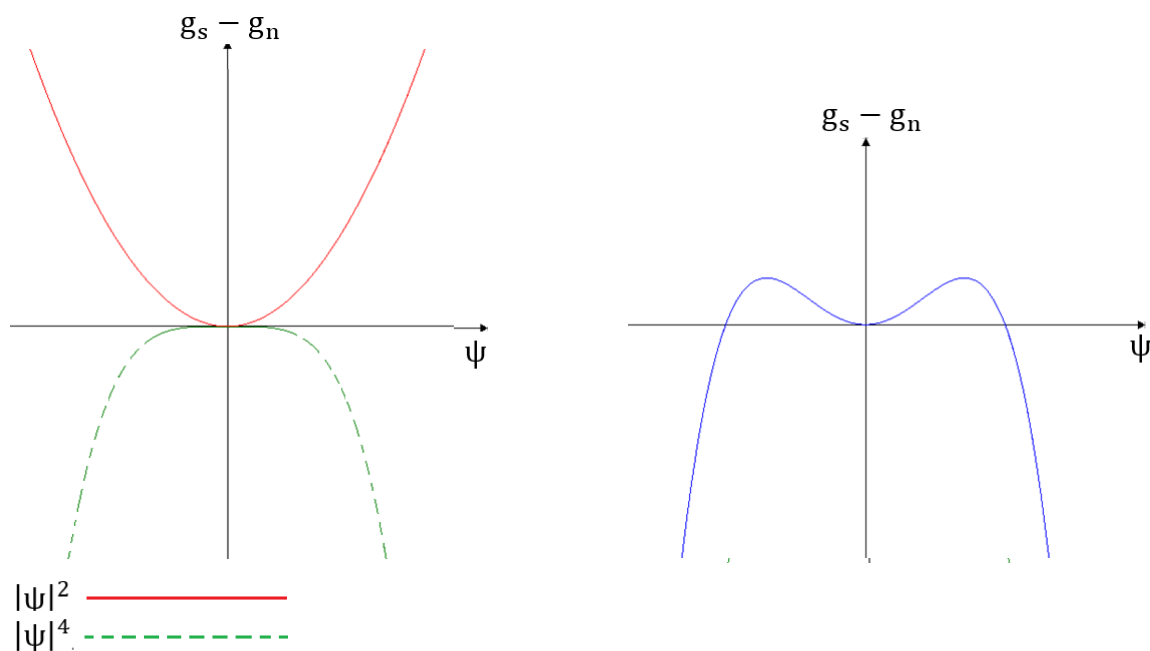
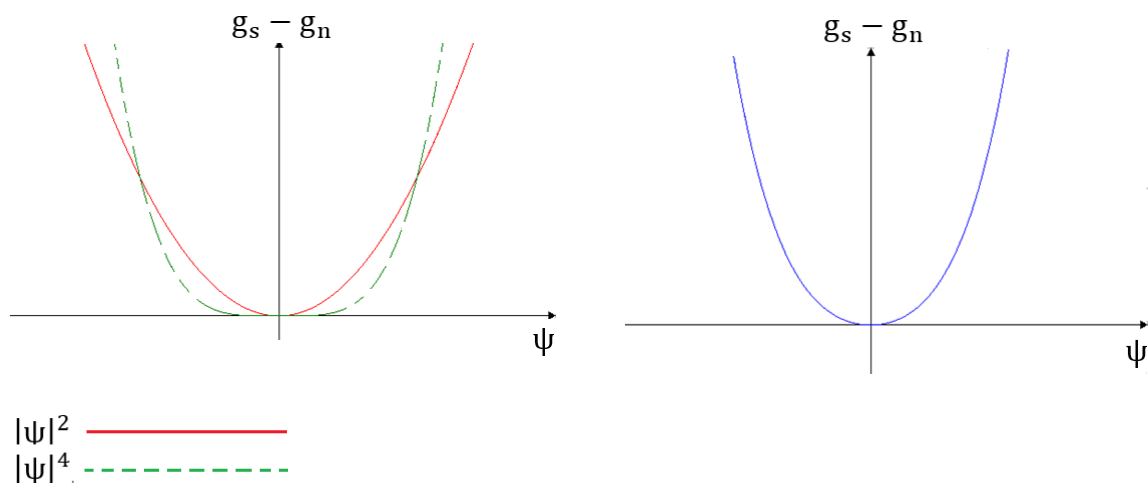


Gráfico 5: Comportamento da diferença de densidade da energia livre em função do parâmetro de ordem, levando em consideração $C(T)$ positivo e $E(T)$ negativo.



Um estudo do Gráfico 4 e do Gráfico 5 evidencia que não existe um mínimo finito de energia quando $E(T) < 0$, então para haver supercondutividade, $E(T) > 0$ para qualquer valor de temperatura. Além disso, o $C(T)$ dever ser negativo, pois se $T = T_c$, o conjunto de equações (3.13) são satisfeitas, então se $C(T)$ e $E(T)$ forem positivos o único mínimo de energia possível seria o trivial, não havendo portanto a supercondutividade.

Gráfico 6: Comportamento da diferença de densidade da energia livre em função do parâmetro de ordem, levando em consideração $C(T)$ e $E(T)$ positivos.



Naturalmente, o caso de interesse neste trabalho ocorre para $C(T)$ negativo, o que proporciona um mínimo de energia para um parâmetro de ordem diferente de zero. Impondo-se as seguintes aproximações:

$$C(T) \approx a \cdot (T - T_c) \quad 3.15$$

$$E(T) \approx \frac{b}{2}, \quad 3.16$$

em que a e b são parâmetros fenomenológicos positivos. O denominador da equação (3.16), é apenas um subterfúgio matemático que será compreendido no decorrer dos cálculos adiante. A densidade mínima de energia a partir da equação

$$\frac{\partial g_s}{\partial |\psi|^2} = C(T) + 2 \cdot E(T) \cdot |\psi|^2 = 0, \quad 3.17$$

$$\boxed{|\psi|^2 = -\frac{C(T)}{2 \cdot E(T)}}, \quad 3.18$$

com $|\psi|^2$ sempre não negativo.

De maneira análoga, usando a equações (3.14 e 3.16):

$$\frac{\partial g_s}{\partial |\psi|^2} = C(T) + b \cdot |\psi|^2 = 0, \quad 3.19$$

$$\boxed{|\psi|^2 = -\frac{C(T)}{b}}. \quad 3.20$$

Esta equação expressa o gap supercondutor como o mínimo de energia livre 31].

Reescrevendo a equação (3.14), utilizando os (3.15), (3.16) e (3.20) tem-se:

$$\boxed{g_s - g_n = C(T)|\psi|^2 + E(T)|\psi|^4 = -\frac{a^2(T - T_c)^2}{2b}}, \quad 3.21$$

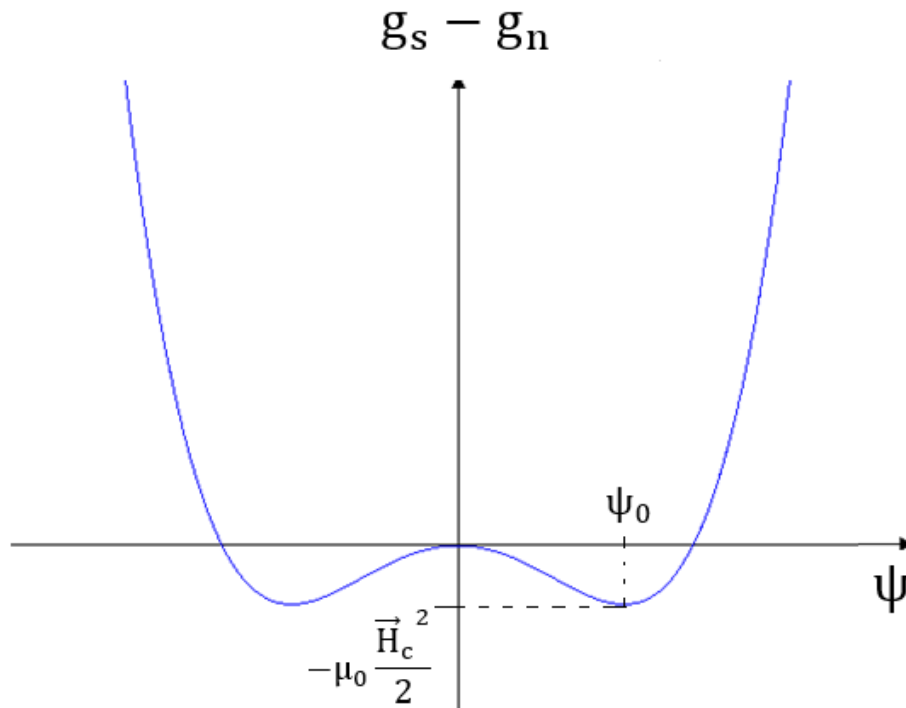
confirmando que:

- I) o estado supercondutor é estável ($\Delta g < 0$), assim como foi feito na (3.9);
- II) $g_s = g_n$, para ($T = T_c$).

Igualando as equações (3.9) e (3.21), tem-se:

$$g_s - g_n = -\mu_0 \frac{\vec{H}_c^2}{2} = -\frac{a^2(T - T_c)^2}{2b}. \quad 3.22$$

Gráfico 7: “Chapéu Mexicano”. Diferença de densidade livre de energia em função do parâmetro de ordem, para C negativo.



O campo crítico pode ser obtido nas proximidades da temperatura crítica a partir da relação

$$\vec{H}_c = \frac{1}{\sqrt{b\mu_0}} \cdot a \cdot (T - T_c). \quad 3.23$$

Usando as equações. (3.10) e (3.21) pode-se obter:

$$s_s - s_n = \frac{a^2(T - T_c)}{b}. \quad 3.24$$

Como b é um valor sempre positivo, constata-se que:

- I) Para $T = T_c$, não há variação de entropia acarretando a ausência calor latente e conseqüentemente uma transição termodinâmica de segunda ordem;

$$s_s = s_n, \quad 3.25$$

- II) Para $T < T_c$, a densidade de entropia do estado supercondutor é menor que para do estado normal,

$$s_n - s_s > 0, \quad 3.26$$

o que condiz com os resultados já obtidos anteriormente.

Como foi observado até agora numa amostra inteiriça (posteriormente encarada como um grão), o parâmetro de ordem é um valor complexo, como na superfluidez do Hélio, se ele puder ser encarado como uma função de onda macroscópica. Então:

$$\begin{cases} \psi = a_1(T) \cdot \phi_1 \\ \phi_1 = n_1 \cdot e^{i \cdot \varphi_1} \end{cases} \quad 3.27$$

$$\Delta g = g_{sH} - g_n = C(T) \cdot \psi^* \psi + \frac{b}{2} \cdot (\psi^* \psi)^2. \quad 3.28$$

Substituído a equação (3.20) em (3.28), tem-se

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (\psi^* \psi). \quad 3.29$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (a_1(T) \cdot \phi_1^*) \cdot (a_1(T) \cdot \phi_1), \quad 3.30$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (a_1^2(T) \cdot \phi_1^* \phi_1). \quad 3.31$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot [(a_1^2(T) \cdot n_1 \cdot e^{-i \cdot \varphi_1} \cdot n_1 \cdot e^{i \cdot \varphi_1})] \quad 3.32$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (n_1) \cdot [a_1^2(T)] \cdot (n_1) \quad 3.33$$

$$\boxed{\lambda = a_1^2(T)} \quad 3.34$$

3.3 Extensão da Energia Livre de Gibbs – Duas Fases

O ano de 1986 foi um grande marco para os supercondutores. Os pesquisadores da IBM, Georg Bednorz e Alex Müller descobriram o primeiro supercondutor de alta temperatura crítica (também conhecido como *high-T_c* ou HTSC) [32,33], o que lhes rendeu o prêmio Nobel um ano depois. Esta nova classe de supercondutores, possui características muito peculiares. Como exemplo, pode-se citar os materiais cerâmicos, os quais são, *a priori*, isolantes (em si um fato intrigante ou mesmo um paradoxo), o que diverge dos supercondutores da época, que eram metálicos. Até esta incrível descoberta, os supercondutores “comuns”, (tratados pela teoria microscópica, apresentada no próximo capítulo), tinham temperaturas críticas muito baixas [34], até aproximadamente 30K.

Até hoje não existe uma teoria que modele e explique satisfatoriamente os *high-T_c*. Neste sentido, o foco deste trabalho será a cerâmica a base de mercúrio,

mais especificamente a família $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($\text{Hg} - 12(n-1)n$), com o que se espera contribuir para o entendimento e elaboração de uma teoria abrangente. O primeiro composto desta família foi o Hg - 1201 ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ sintetizado por Putlin e seus colaboradores em 1993 [35]), apresentando os incríveis 94 K para a temperatura crítica, mais que o triplo se comparado com o da maior temperatura crítica para os metálicos, abrindo as portas para o desenvolvimento de novos cupratos desta série, com valores ainda maiores de T_c , aumentando a pressão hidrostática externa ou usando dopagem flúor [36, 37, 38].

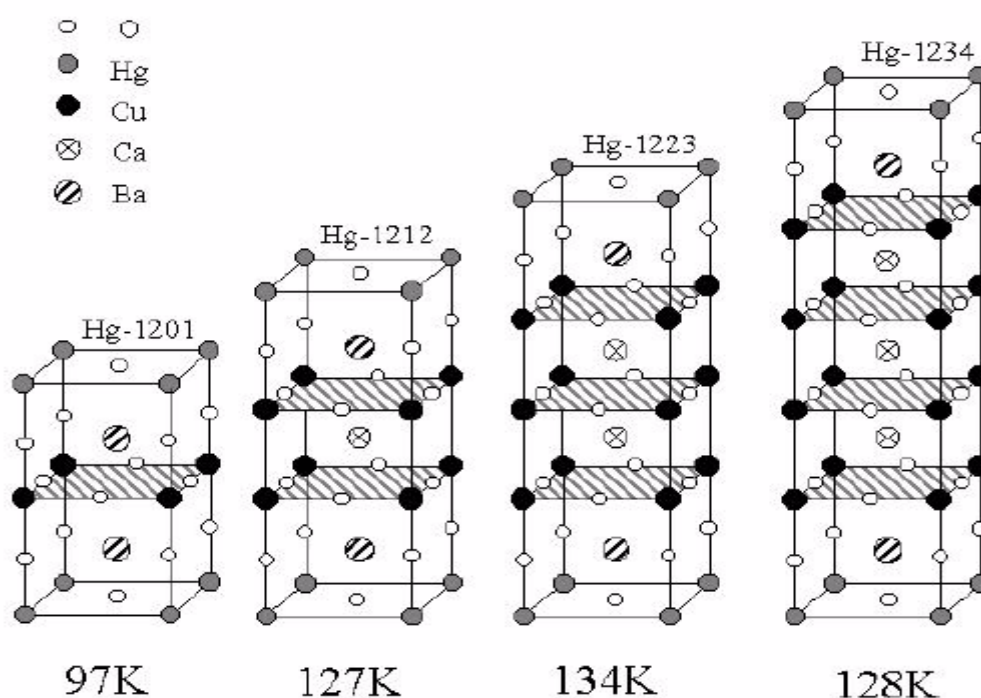


Figura 3.4: Estruturas cristalinas da família $\text{Hg} - 12(n-1)n$ para $n = (1, 2, 3, 4)$.

Na figura acima, os planos CuO estão em destaque e como precocemente poderia se intuir, aumentá-los não significa obrigatoriamente aumentar a temperatura crítica.

A importância dos HTSC é inegável, principalmente na área das aplicações tecnológicas, como por exemplo, em dispositivo de proteção elétrica [39 - 42], em sistemas de energia [43 - 46], entre outros [47 - 49]. Porém, para que haja prosperidade com respeito a evolução das aplicações no cotidiano, ainda é necessária uma otimização na síntese das amostras [50 - 52], na temperatura crítica, no entendimento da influência dos tratamentos térmicos e principalmente nas propriedades de transporte, que podem ser limitadas pelos defeitos no interior dos grãos ou restringi-

das pelos limites destes grãos (fronteira). Dito isso, é imprescindível o desenvolvimento na compressão das propriedades físicas dos condutores policristalinos.

Supercondutores granulares apresentam estruturas de cristal em camadas [53], o pseudogap [54], separação de fase eletrônica [55 - 57], que são características especiais, o que justifica o empenho da comunidade científica na busca de explicações dos resultados experimentais [58, 59].

Neste trabalho foi utilizada a amostra policristalina o Hg – 1223 ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$), com o precursor com teor ótimo de oxigênio, o que melhora a conectividade *intergrain* (nos limites, fronteiras dos grãos) [60, 61]. Para ser mais preciso, a amostra foi dopada com Rênio ($\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.76}$) para que não houvesse perdas nas propriedades supercondutoras causadas pelo processo de envelhecimento [66, 67]. O fato de dopar a amostra, não altera a estrutura cristalina, apenas dificulta a entrada de carbono [68] na posição do mercúrio, consequentemente dificultando a contaminação pelo CO_2 .

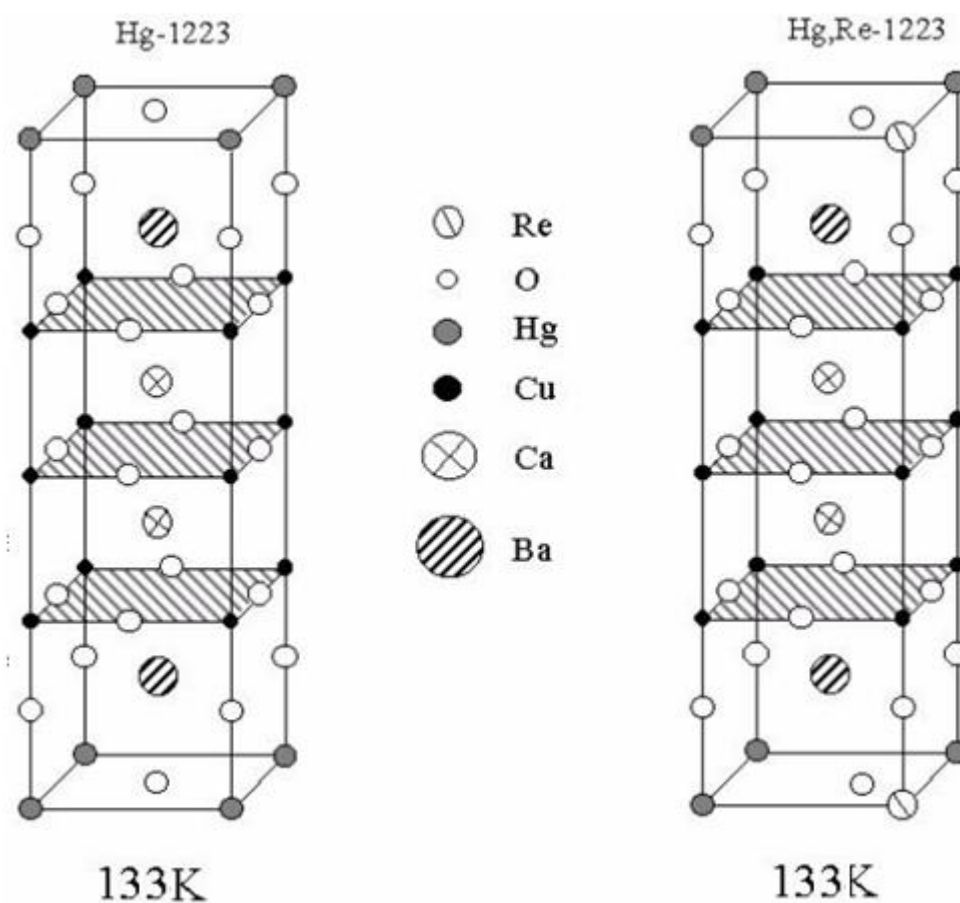


Figura 3.5: Estruturas cristalinas do Hg – 1223 e do Hg, Re – 1223

A dopagem com Rênio causa a separação de duas fases sólidas coexistentes [69], a $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg – 1223) e a $\text{Hg}_x\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg,Re – 1223),

porém quando a amostra supercondutora é inteiriça (pastilha), a resposta ao campo magnético ocorre de forma coletiva e única, com apenas uma temperatura crítica de 133 K, como é ilustrado na figura a seguir.

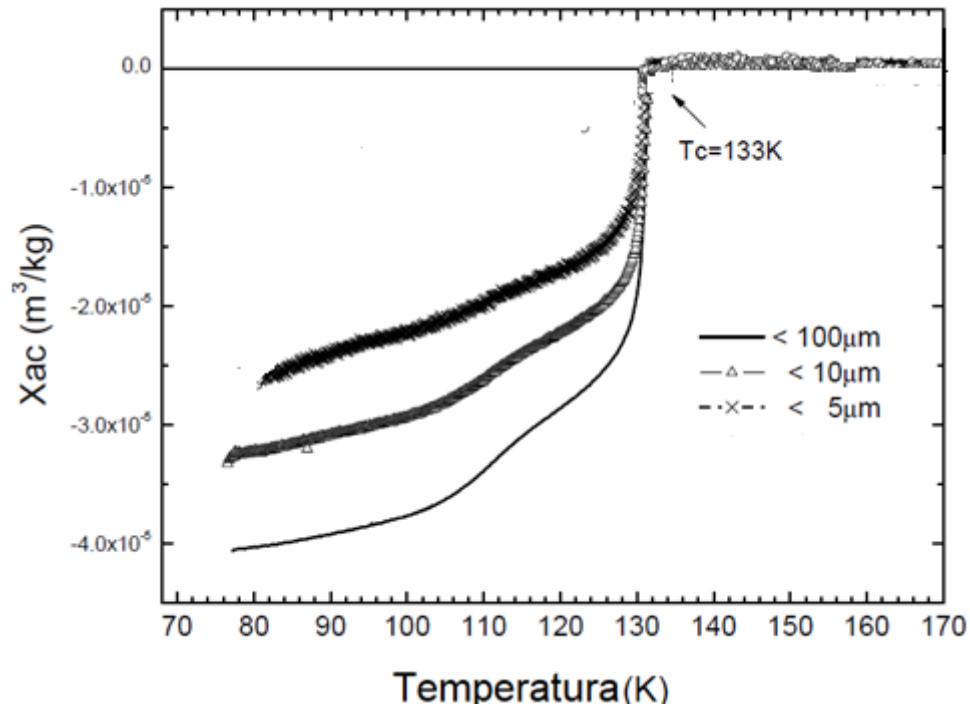


Figura 3.6: Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para diferentes granulosidades (maiores que 1µm)

Fonte: [31 ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

Os resultados mostram que para tamanhos maiores que 1µm não há sinal da fase extra. Rescrevendo a equação (3.28) tem-se

$$\Delta g = g_{sH} - g_n = C(T) \cdot X^*X + \frac{b}{2} \cdot (X^*X)^2, \quad 3.35$$

sendo que para cada fase há um termo ϕ diferente [70, 71]. Porém, é proposto um campo escalar complexo da forma:

$$\begin{cases} X = a_1(T) \cdot \phi_1 + i \cdot a_2(T) \cdot \phi_2 \\ \phi_1 = n_1 \cdot e^{i \cdot \varphi_1} \\ \phi_2 = n_2 \cdot e^{i \cdot \varphi_2} \end{cases}, \quad 3.36$$

A fim de minimizar a energia proposta pela eq. (6.16), pode-se escrever:

$$\frac{\partial g_{sH}}{\partial (X^*X)} = 0, \quad 3.37$$

$$C(T) + b \cdot (X^*X) = 0, \quad 3.38$$

$$b = -\frac{C(T)}{(X^*X)}. \quad 3.39$$

Substituindo (3.39) em (6.16), encontra-se:

$$\Delta g_{\min} = C(T) \cdot X^*X - \frac{C(T)}{2 \cdot (X^*X)} \cdot (X^*X)^2, \quad 3.40$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (X^*X). \quad 3.41$$

Porém, utilizando a definição do campo escalar X dada pela eq. (3.36) na eq.(3.41) e em virtude da presença de dois campos escalares, obtém-se:

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (a_1(T) \cdot \phi_1^* - i \cdot a_2(T) \phi_2^*) \cdot (a_1(T) \cdot \phi_1 + i \cdot a_2(T) \cdot \phi_2), \quad 3.42$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (a_1^2(T) \cdot \phi_1^* \phi_1 + i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot \phi_1^* \phi_2 - i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot \phi_2^* \phi_1 + a_2^2(T) \cdot \phi_2^* \phi_2). \quad 3.43$$

Utilizando os valos de ϕ_1 e ϕ_2 (eq. 3.36) em (3.43):

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot [(a_1^2(T) \cdot n_1 \cdot e^{-i \cdot \phi_1} \cdot n_1 \cdot e^{i \cdot \phi_1}) + i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot (n_1 \cdot e^{-i \cdot \phi_1} n_2 \cdot e^{i \cdot \phi_2}) - i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot (n_2 \cdot e^{-i \cdot \phi_2} \cdot n_1 \cdot e^{i \cdot \phi_1}) + a_2^2(T) (n_2 \cdot e^{-i \cdot \phi_2} \cdot n_2 \cdot e^{i \cdot \phi_2})], \quad 3.44$$

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot [a_1^2(T) \cdot n_1 \cdot n_1 + i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot e^{i \cdot (\phi_2 - \phi_1)} - a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot i \cdot n_2 \cdot n_1 \cdot e^{-i \cdot (\phi_2 - \phi_1)} + a_2^2(T) \cdot n_2 \cdot n_2]. \quad 3.45$$

Escrevendo a eq. (3.45) na forma matricial obtém-se:

$$\Delta g_{\min} =$$

$$\frac{C(T)}{2} \cdot (n_1 \ n_2) \begin{bmatrix} a_1^2(T) & i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot e^{i \cdot (\phi_2 - \phi_1)} \\ -i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot e^{-i \cdot (\phi_2 - \phi_1)} & a_2^2(T) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix}. \quad 3.46$$

Os autovalores da matriz de (3.46) podem então ser obtidos:

$$\begin{vmatrix} a_1^2(T) - \lambda & i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot e^{i \cdot (\phi_2 - \phi_1)} \\ -i \cdot a_1(T) \cdot a_2(T) \cdot e^{-i \cdot (\phi_2 - \phi_1)} & a_2^2(T) - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad 3.47$$

$$(a_1^2(T) - \lambda) \cdot (a_2^2(T) - \lambda) - a_1^2(T) \cdot a_2^2(T) = 0 \quad 3.48$$

$$a_1^2(T) \cdot a_2^2(T) - a_1^2(T) \cdot \lambda - a_2^2(T) \cdot \lambda + \lambda^2 - a_1^2(T) \cdot a_2^2(T) = 0 \quad 3.49$$

$$-\lambda \cdot (a_1^2(T) + a_2^2(T) - \lambda) = 0 \quad 3.50$$

$$\boxed{\begin{cases} \lambda_1 = 0 \\ \lambda_2 = a_1^2(T) + a_2^2(T) \end{cases}} \quad 3.51$$

Há apenas um autovalor diferente do trivial, na forma de $a_1^2(T) + a_2^2(T)$, refletindo a contribuição das duas fases, porém em uma resposta única. Não há divergência em relação ao encontrado no modelo tradicional, no qual é inviável a distinção de um ou dois tipos de superfluido na condensação, como foi encontrado na equação (3.34), com apenas uma fase, apresentando apenas uma resposta magnética, conforme pode ser observado na Figura 3.7:

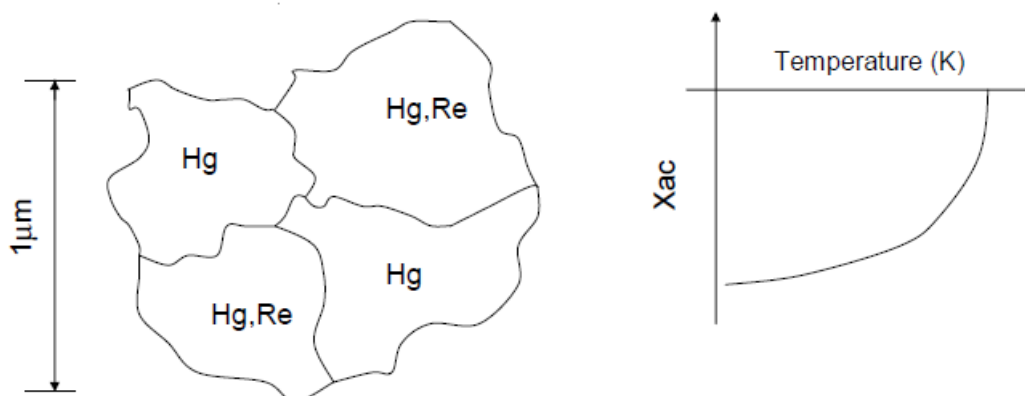


Figura 3.7: Modelo fenomenológico proposto para as duas fases estruturais intrínsecas apresentadas nas amostras da cerâmicos (Hg, Re) -1223 inteiriça (maior que $1\mu\text{m}$).

Fonte: [31] ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

Por outro lado, ao triturar a amostra supercondutora reduzindo a dimensão ao pó (para a amostra testada, valores inferiores a $1\mu\text{m}$), com tamanho médio de partículas de 600 nm separadas por uma distância de 1000 nm e depositadas em um filme isolante, é observado que a resposta coletiva se dá de duas formas distintas, com duas respostas magnéticas distintas, verificando-se a existência de duas temperaturas críticas bem diferentes, 98K e 133 K [68]:

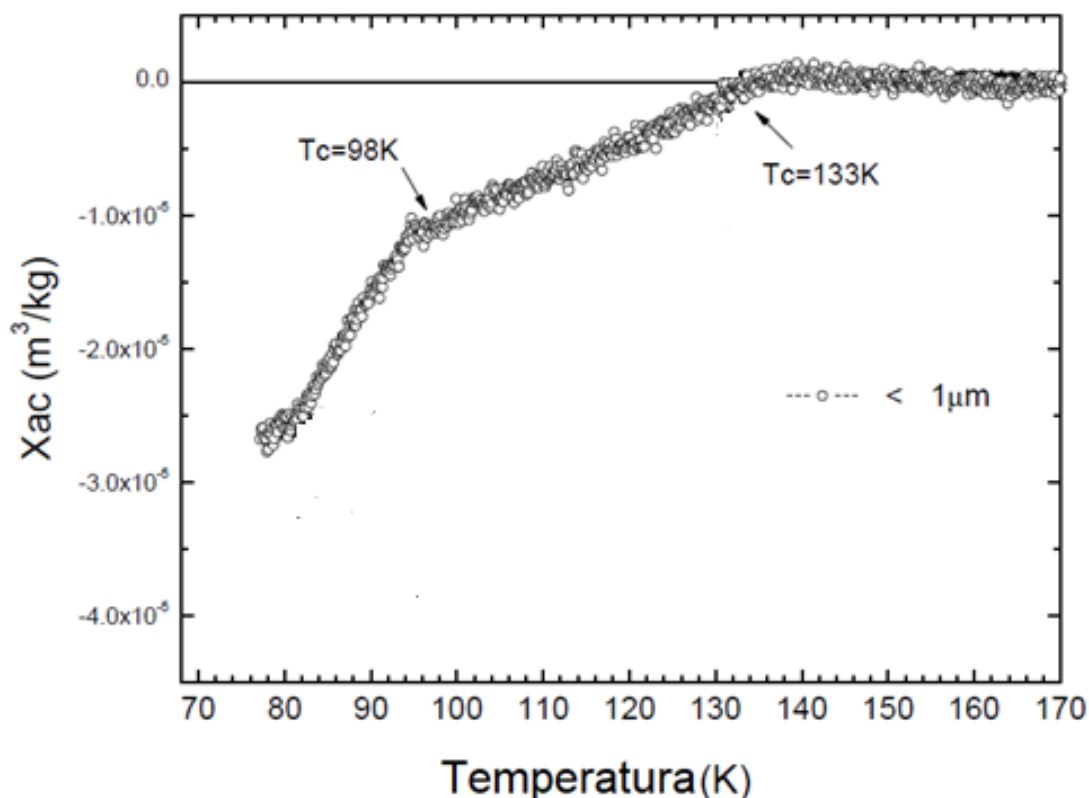


Figura 3.8: Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para diferentes granulosidades (menores que $1\mu\text{m}$)

Fonte: [31 ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

Além do mais, ao estudar os resultados obtidos do padrão de difração de raios X realizado na linha específica do Laboratório Brasileiro de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, no estado de São Paulo foi confirmada a existência de duas estruturas coexistindo. Através do refinamento Rietveld de alta qualidade, pôde-se observar uma fase extra de Hg -1223 além da fase principal de Hg,Re - 1223 [62, 63], fato primeiramente verificado por Passos e colaboradores [64], na difração anômala de raio X em 8,950 eV (dispersão convencional) e 10,600 eV (dispersão anômala) [65], revelando que a fase principal rica em oxigênio teve um tamanho médio de cristalito maior que o dobro do tamanho do cristalito da fase extra (inferior à 50 nm). Na Figura 3.9 é mostrado o padrão de difração típico do Hg, Re -1223. A análise detalhada do pico 001 evidencia uma forte assimetria.

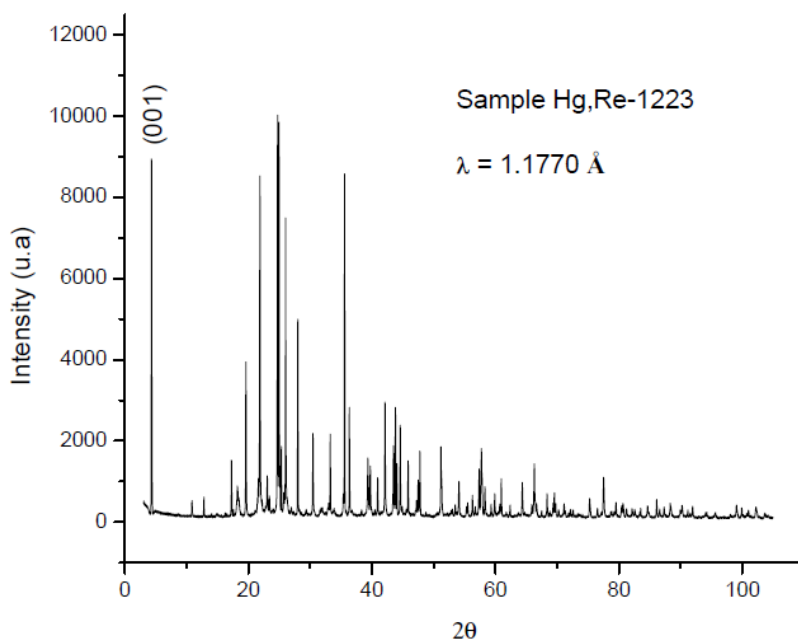


Figura 3.9: Padrão de difração de raio X para amostras de (Hg,Re) -1223.

Fonte : [31 ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

Ao analisar o primeiro pico em um difratormetro sincrotron de resolução mais alta, verifica-se um duplete, o que corrobora com as duas fases coexistentes. Este fato está ilustrado na figura a seguir, onde o pico inferior retrata a fase principal e o maior a fase extra:

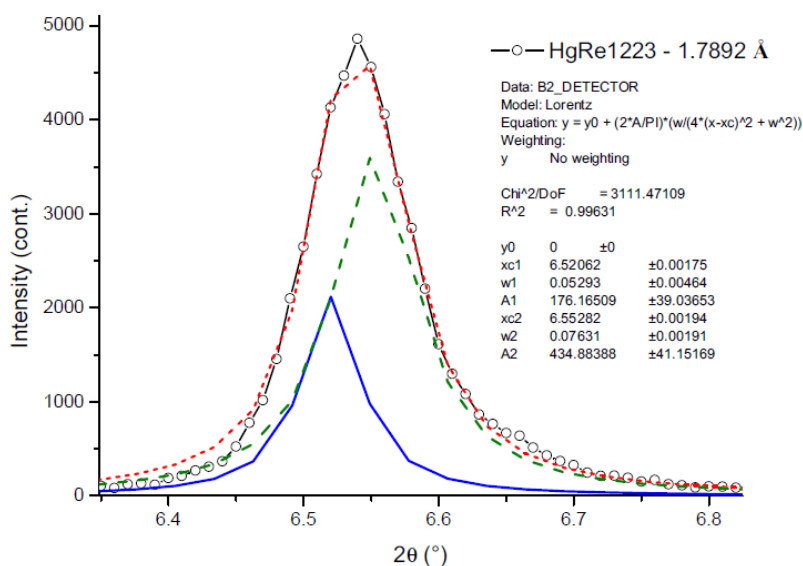


Figura 3.10: Detalhe do pico (001) do padrão de difração de raio X para amostras de (Hg,Re) -1223.

Fonte: [31 ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

Logo, se a amostra não for inteiriça e estiver pulverizada, é possível isolar as partículas e assim observar empiricamente duas temperaturas críticas, cada uma atribuída a uma fase, já que não haverá tunelamento Josephson. Encontra-se assim consequentemente duas energias e portanto, a contra-diagonal da matriz (3.46) tem que ser nula:

$$\Delta g_{\min} = \frac{C(T)}{2} \cdot (n_1 \quad n_2) \cdot \begin{bmatrix} a_1^2(T) & 0 \\ 0 & a_2^2(T) \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix}. \quad 3.52$$

Então, os autovalores da matriz de (3.52) serão:

$$\begin{vmatrix} a_1^2(T) - \lambda & 0 \\ 0 & a_2^2(T) - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad 3.53$$

$$(a_1^2(T) - \lambda) \cdot (a_2^2(T) - \lambda) = 0 \quad 3.54$$

$$\boxed{\begin{cases} \lambda_1 = a_1^2(T) \\ \lambda_2 = a_2^2(T) \end{cases}} \quad 3.55$$

Obtém-se então dois autovalores distintos. Analisando a eq. (3.55), é possível observar dois autovalores semelhantes ao da equação (3.34). Conclui-se que, a amostra de Hg,Re – 1223 em pó apresentou duas fases distintas (Hg,Re – 1223 e Hg – 1223) que não interagem entre si e se comportam como dois supercondutores distintos.

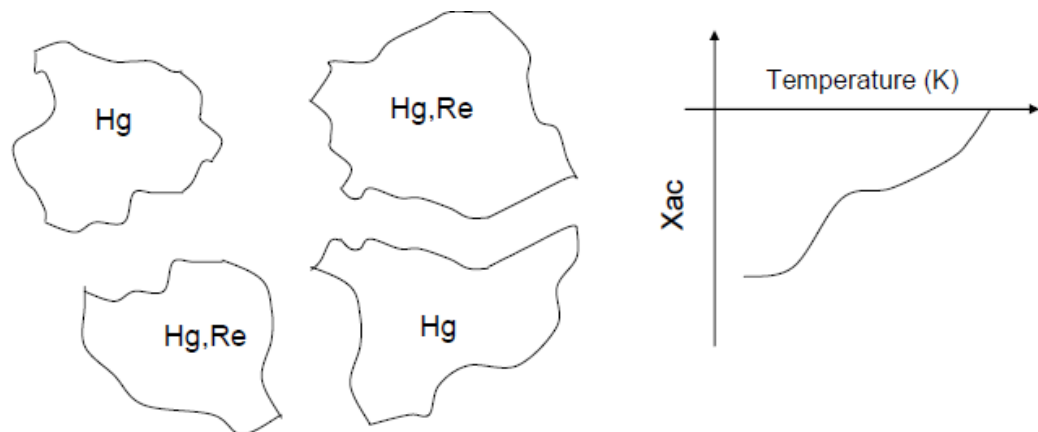


Figura 3.11: Modelo fenomenológico proposto para as duas fases estruturais intrínsecas apresentadas nas amostras da cerâmicos (Hg, Re) -1223 pulverizadas (menor que $1\mu\text{m}$).

Fonte : [31 ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

Se existem duas temperaturas críticas, então há duas energias de condensação ($E_c = K_B T_c$):

$$\begin{cases} E_{C1} = 1\,146,061 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \\ E_{C2} = 988,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \end{cases}$$

3.4 Energia Livre de Gibbs – Sistema Não Homogêneo

Analisando o parâmetro de ordem e interpretando-o como uma função de onda macroscópica dos superelétrons, com uma dependência das coordenadas espaciais (\vec{r}), então $\Psi(\vec{r}) \cdot \Psi^*(\vec{r})$, está associada a supercorrente formada pelos pares de elétrons (mais tarde conhecidos como pares de Cooper [74] mostrando que a teoria GL pode ser obtida pela teoria a microscópica em um caso limite, conforme mostrado por Gor'kov [27].

Para a presença de um campo magnético externo \vec{H}_0 , Ginzburg e Landau postularam que a densidade de energia livre seria dada por:

$$g_{sH} = g_n + C|\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{|-i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}) - (2e)\vec{A}\Psi(\vec{r})|^2}{2(2m)} + \frac{\mu_0(\vec{H})^2}{2} + \mu_0\vec{H} \cdot \vec{M} \quad 3.56$$

Pelo efeito Meissner:

$$\vec{M} = -\vec{H}_0, \quad 3.57$$

logo:

$$\Delta g_{sH} = C|\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{|-i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}) - (2e)\vec{A}\Psi(\vec{r})|^2}{2(2m)} + \frac{\mu_0(\vec{H})^2}{2} - \mu_0\vec{H} \cdot \vec{H}_0. \quad 3.58$$

O termo

$$\frac{|-i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}) - (2e)\vec{A}\Psi(\vec{r})|^2}{2(2m)}, \quad 3.59$$

representa a energia cinética do par de elétrons que constituem a supercorrente, já a parcela

$$\mu_0 \frac{(\vec{H})^2}{2} - \mu_0\vec{H} \cdot \vec{H}_0, \quad 3.60$$

é a densidade de energia magnética.

Integrando a eq. (3.58) no volume do supercondutor obtém-se:

$$\Delta G_{sH} = \int_V \left\{ C|\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{|-i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}) - (2e)\vec{A}\Psi(\vec{r})|^2}{2(2m)} + \mu_0 \frac{(\vec{H})^2}{2} - \mu_0\vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right\} d^3\vec{r}, \quad 3.61$$

G_{sH} é um funcional de $\psi(\vec{r})$, $\psi^*(\vec{r})$ e $\vec{A}(\vec{r})$, que são linearmente independentes. Como o objetivo é minimizar a energia será preciso fazer um cálculo variacional para obter os valores das funções $\psi(\vec{r})$, $\psi^*(\vec{r})$ e $\vec{A}(\vec{r})$ que fornecem um mínimo.

$$\begin{aligned} \delta G_{\text{sH}} &= G_{\text{sH}}(\psi(\vec{r}) + \delta\psi(\vec{r}), \psi^*(\vec{r}) + \delta\psi^*(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r}) + \delta\vec{A}(\vec{r})) \\ &- G_{\text{sH}}(\psi(\vec{r}), \psi^*(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r})) = \frac{G_{\text{sH}}}{\delta\psi} \delta\psi + \frac{G_{\text{sH}}}{\delta\psi^*} \delta\psi^* + \frac{G_{\text{sH}}}{\delta\vec{A}} \delta\vec{A} \end{aligned} \quad 3.62$$

Se $\delta G_{\text{sH}} = 0$, para um ponto extremo $(\psi_0(\vec{r}), \psi_0^*(\vec{r}), \vec{A}_0(\vec{r}))$, então para esse mesmo ponto as variações parciais também serão nulas:

$$\frac{\delta G_{\text{sH}}}{\delta\psi} = \frac{\delta G_{\text{sH}}}{\delta\psi^*} = \frac{\delta G_{\text{sH}}}{\delta\vec{A}} = 0 \quad 3.63$$

Logo:

$$\boxed{C\psi + b\psi|\psi|^2 + \frac{(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})^2\psi}{2(2m)} = 0,} \quad 3.64$$

$$\boxed{(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})\psi\hat{n} = 0.} \quad 3.65$$

Estas são as equações para o parâmetro de ordem ψ . Porém, para encontrar as equações de ψ^* , basta fazer o processo análogo para $\frac{\delta G_{\text{sH}}}{\delta\psi^*} = 0$, ao invés de usar

$$\frac{\delta G_{\text{sH}}}{\delta\psi^*} = 0:$$

$$\boxed{C\psi^* + b\psi^*|\psi|^2 + \frac{(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})^2\psi^*}{2(2m)} = 0,} \quad 3.66$$

$$\boxed{(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})\psi^*\hat{n} = 0.} \quad 3.67$$

As equações (3.65) e (3.67) explicitam que não há fugas de corrente através da interface de um supercondutor isolado.

Por fim, fazendo a variação para o potencial vetor \vec{A} , obtém-se:

$$\frac{-i\hbar(2e)\psi\vec{\nabla}\psi^* + 2(2e)^2\vec{A}|\psi|^2 + i\hbar(2e)\psi^*\vec{\nabla}\psi}{2(2m)} + \frac{\vec{\nabla}\times((\vec{\nabla}\times\vec{A}) - \mu_0\vec{H}_0)}{\mu_0} = 0. \quad 3.68$$

$$\frac{-i\hbar(2e)(\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi)}{2(2m)} + \frac{(2e)^2\vec{A}|\psi|^2}{(2m)} + \vec{\nabla}\times\vec{H} - \mu_0\vec{\nabla}\times\vec{H}_0 = 0. \quad 3.69$$

Utilizando a lei de Ampère:

$$\vec{\nabla}\times\vec{H} = \vec{j}_n, \quad 3.70$$

Aqui, \vec{J}_n é a densidade de corrente associada aos elétrons normais, já que \vec{H} é o campo magnético gerado pelas correntes de elétrons que não estão no estado supercondutor, como já foi mencionado anteriormente. Além disso,

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_0 = \vec{J}_T, \quad 3.71$$

é a densidade de corrente total, gerada pelo campo externo \vec{H}_0 .

Substituído (3.70) e (3.71) em (3.69):

$$\vec{J}_T - \vec{J}_n = \vec{J}_s = \frac{i\hbar(2e)(\psi \cdot \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi)}{2(2m)} - \frac{(2e)^2 \vec{A} |\psi|^2}{(2m)}. \quad 3.72$$

Sendo \vec{J}_s a densidade de corrente supercondutora. Esta também pode ser interpretada como a densidade de corrente quântica de uma partícula de massa e carga efetiva dada respectivamente por:

$$m^* = 2m \quad 3.73$$

$$e^* = 2e \quad 3.74$$

Deixando claro que tratar-se de um par de elétrons. Para um estado coerente:

$$\psi = |\psi| e^{i\Phi}, \quad 3.75$$

Φ é a fase comum a todas as partículas. Assim, (3.72) ficará:

$$\vec{J}_s = \frac{i\hbar(2e)|\psi|^2(e^{i\Phi} \vec{\nabla} e^{-i\Phi} - e^{-i\Phi} \vec{\nabla} e^{i\Phi})}{2(2m)} - \frac{(2e)^2 \vec{A} |\psi|^2}{(2m)}, \quad 3.76$$

$$\vec{J}_s = \frac{i\hbar(2e)|\psi|^2(-2i\vec{\nabla}\Phi)}{2(2m)} - \frac{(2e)^2 \vec{A} |\psi|^2}{(2m)}, \quad 3.77$$

$$\vec{J}_s = \frac{(2e)|\psi|^2(\hbar\vec{\nabla}\Phi - 2e\vec{A})}{(2m)}. \quad 3.78$$

Por ser puramente clássica, pela teoria de London não haveria possibilidade de encontrar o termo que envolve $\vec{\nabla}\Phi$, o qual pode ser tratado apenas como uma escolha de calibre. Fazendo:

$$\vec{\nabla}\Phi = 0, \quad 3.79$$

$$\vec{J}_s = \frac{-2e^2 |\psi|^2 \vec{A}}{m}. \quad 3.80$$

Comparando (3.80) com a densidade de corrente encontrada na teoria de London, tem-se

$$\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} = \frac{2e^2 |\psi|^2}{m},$$

3.81

$$|\psi|^2 = \frac{n}{2}.$$

3.82

A partir do que foi descrito neste capítulo, infere-se que o estado supercondutor é estável, e que a transição de estado normal para o estado supercondutor via um funcional de energia depende de um parâmetro de ordem proporcional a densidade de portadores de carga.

A transição supercondutora é espontânea, porém pode apresentar uma fase (padrão) ou mais de uma fase, como nos materiais cerâmicos, o que manifesta respostas distintas, quando triturada a um tamanho muito pequeno e separados, dificultando a comunicação entre eles por tunelamento.

O conjunto das equações (3.73), (3.74) e (3.82), são os indícios de que a supercondutividade é governada por elétrons associados em pares. De fato, o que dá origem a supercondutividade é o acoplamento entre os elétrons via fônons da rede. Estes pares ficaram conhecidos por pares de Cooper.

No capítulo seguinte, será feita uma abordagem da teoria microscópica com o intuito de compreender a formação dos portadores de carga em pares, além disso será dada uma visão microscópica para os supercondutores de baixa temperatura crítica e posteriormente fará uma extensão para os supercondutores de alta temperaturas com duas fases coexistentes, mais especificamente fases do Hg,Re - 1223.

4 ASPECTOS MICROSCÓPICOS DA SUPERCONDUTIVIDADE

As teorias estudadas até o momento neste trabalho referem-se à supercondutividade em uma visão macroscópica pautada na observação dos fenômenos e assumindo que os portadores de carga, chamados de superelétrons, fluem pelo supercondutor sem impedimento. Portanto não há uma análise que explique a origem desses superelétrons e o porquê de eles não sofrerem espalhamento pelas impurezas e imperfeições da rede.

4.1 Misturas de fases supercondutoras, visão microscópica

Nos supercondutores granulares no seu estado condensado, os elétrons em cada grão possuem a mesma fase, o que possibilita definir um gap associado para cada grão, formando o parâmetro de ordem:

$$\psi_i = a_i \cdot \eta_i \cdot e^{i\varphi_1} \quad 4.1$$

Para determinar a hamiltoniana, considera-se a energia para os pares de Cooper, que são bósons, passarem de um grão para outro, além da energia para retirar par, que é da forma [75] :

$$E_c = \frac{(2e)^2}{2 \cdot C}, \quad 4.2$$

onde C é a capacitância. O transporte do par de Cooper entre os grãos será:

$$H = E_c \cdot \sum_i (b_i^+ b_i - \hat{n}_0)^2 - t \sum_{\langle ij \rangle} b_i^+ b_j + b_j^+ b_i \quad 4.3$$

em que $b_i^+ b_i$ é o operador associado ao i-ésimo grão, \hat{n}_0 é a densidade média sobre cada grão e -t é o elemento da matriz de salto entre os grãos vizinhos mais próximos ($i = 1,2$).

Definindo:

$$b_i^+ = \sqrt{a_i \cdot \eta_i} \cdot e^{i\varphi_i} \quad 4.4$$

Pode-se escrever:

$$b_i^+ b_j = \sqrt{a_i \eta_i \cdot a_j \cdot \eta_j} \cdot e^{i(\varphi_i - \varphi_j)} \quad 4.5$$

No caso limite, onde a temperatura é muito baixa, e E_c tendo a zero,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sqrt{a_i \eta_i \cdot a_j \eta_j} \cdot (e^{i \cdot (\varphi_i - \varphi_j)} + e^{-i \cdot (\varphi_i - \varphi_j)}), \quad 4.6$$

Este termo é muito semelhante ao encontrado na contra-diagonal da matriz (4.7) e é do tipo do tunelamento Josephson. Neste regime não há custo energético, então os pares passam pelos grãos vizinhos livremente, por tunelamento.

Para um comparativo com que o foi encontrado no capítulo 2, toma-se $\hat{n}_0 = 0$ como referência. Dessa forma, a equação 4.8 fica:

$$H = E_c \cdot [(b_1^\dagger b_1)^2 + (b_2^\dagger b_2)^2] - t \cdot (b_1^\dagger b_2 + b_2^\dagger b_1) \quad 4.9$$

$$H = E_c \cdot \left[\left(\sqrt{a_1^2 \cdot \eta_1^2} \right)^2 + \left(\sqrt{a_2^2 \cdot \eta_2^2} \right)^2 \right] - t \cdot \sqrt{a_1 \eta_1 \cdot a_2 \cdot \eta_2} (e^{i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} + e^{-i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)}) \quad 4.10$$

$$H = E_c \cdot [a_1^2 \cdot \eta_1^2 + a_2^2 \cdot \eta_2^2] - t \cdot \sqrt{a_1 \eta_1 \cdot a_2 \cdot \eta_2} (e^{i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} + e^{-i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)}). \quad 4.11$$

Na forma matricial,

$$H = E_c \cdot (\eta_1 \ \eta_2) \begin{bmatrix} a_1^2 & \frac{t}{E_c} \cdot \sqrt{\frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2}} \cdot e^{i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} \\ \frac{t}{E_c} \cdot \sqrt{\frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2}} \cdot e^{-i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} & a_2^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \quad 4.12$$

encontrando os autovalores da matriz:

$$\begin{vmatrix} a_1^2(T) - \lambda & \frac{t}{E_c} \cdot \sqrt{\frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2}} \cdot e^{i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} \\ \frac{t}{E_c} \cdot \sqrt{\frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2}} \cdot e^{-i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)} & a_2^2(T) - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad 4.13$$

$$(a_1^2 - \lambda) \cdot (a_2^2 - \lambda) - \frac{t^2}{E_c^2} \cdot \frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2} = 0 \quad 4.14$$

$$a_1^2 \cdot a_2^2 - a_1^2 \cdot \lambda - a_2^2 \cdot \lambda + \lambda^2 - \frac{t^2}{E_c^2} \cdot \frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2} = 0 \quad 4.15$$

Como existe tunelamento, analogamente a equação (3.51), só pode haver um autovalor diferente do trivial, e para isso:

$$\frac{t^2}{E_c^2} \cdot \frac{a_1 \cdot a_2}{\eta_1 \cdot \eta_2} = a_1^2 \cdot a_2^2, \quad 4.16$$

$$\boxed{t = E_c \cdot \sqrt{a_1 \cdot a_2 \cdot \eta_1 \cdot \eta_2}}. \quad 4.17$$

Logo, a matriz (4.13), fica:

$$H = E_c \cdot (\eta_1 \ \eta_2) \begin{bmatrix} a_1^2 & i \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} \\ -i \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot e^{-i(\varphi_2 - \varphi_1)} & a_2^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \quad 4.18$$

Foi acrescentado o termo i na contra diagonal, de forma que não altere o resultado, para deixar a matriz semelhante a (3.46), e de forma análoga é encontrado apenas:

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0 \\ \lambda_2 = a_1^2 + a_2^2 \end{cases}, \quad 4.19$$

Com autovalores 0 e $a_1^2 + a_2^2$, idêntico ao que foi encontrado para um supercondutor com uma mistura de fases havendo tunelamento. Se por algum motivo, for inibido o acoplamento Josephson então os termos do contra diagonal serão suprimidos, ficando:

$$H = E_c \cdot (\eta_1 \ \eta_2) \begin{bmatrix} a_1^2 & 0 \\ 0 & a_2^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}, \quad 4.20$$

fornecendo dois valores distintos de zero para os autovalores.

$$\begin{cases} \lambda_1 = a_1^2 \\ \lambda_2 = a_2^2 \end{cases}. \quad 4.21$$

Neste âmbito microscópico, a supercondutividade foi estudada diferentemente do modelo de Drude, que considera a aproximação de elétrons independentes, foram levadas em conta as interações entre os elétrons no interior de uma rede cristalina.

4.2 Interação Efetiva Elétron-Elétron - Pares de Cooper.

O potencial colombiano para dois elétrons no vácuo é dado por:

$$V(\vec{q}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 q^2}, \quad 4.22$$

em que:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'. \quad 4.23$$

No entanto, em 1950 Herbert [72] mostrou que em uma rede iônica estes elétrons podem se atrair, mesmo possuindo cargas iguais e tendo, portanto, uma interação coulombiana repulsiva, como se observa em (4.22). Pensando nisso, para dois elé-

trons de vetores de onda \vec{k} e \vec{k}' e energias ε_k e $\varepsilon_{k'}$, é preciso considerar a interação efetiva elétron-elétron cuja constante dielétrica total é dada por [6]:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{q^2}{q^2 + k_0^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{\omega^2(q)}{\omega^2 - \omega^2(q)} \right), \quad 4.24$$

$$\omega = \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}{\hbar}. \quad 4.25$$

Desse modo a eq. (4.22) será substituída por:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 q^2} \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 q^2 \varepsilon} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 q^2} \left(\frac{q^2}{q^2 + k_0^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{\omega^2(q)}{\omega^2 - \omega^2(q)} \right), \quad 4.26$$

sendo que k_0 é o vetor de onda de Thomas-Fermi. O potencial efetivo será então:

$$V_{kk'} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 (q^2 + k_0^2)} \right) \cdot \left(1 + \frac{\omega^2(q)}{\omega^2 - \omega^2(q)} \right). \quad 4.27$$

O primeiro termo é o potencial coulombiano blindado, e o segundo termo é dado pela interação elétron-fônon, tal que:

$$\left(1 + \frac{\omega^2(q)}{\omega^2 - \omega^2(q)} \right) = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega^2(q)}. \quad 4.28$$

A frequência angular máxima para os fônons estarem no regime acústico é a frequência de Debye (ω_D). Fica evidente portanto que para os elétrons terem uma interação atrativa e formarem um estado ligado (ou seja um potencial efetivo negativo) é necessário que

$$\omega < \omega_D, \quad 4.29$$

ou então, de (4.25):

$$\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} < \hbar\omega_D. \quad 4.30$$

Conclui-se que quando um elétron de vetor de onda \vec{k} passa por uma rede iônica, ela fica deformada e contraída. Quando ela relaxa emite uma espécie de “onda”, que transporta energia e momento. Pode-se assim associá-la a uma quase partícula denominada fônon [25]. Se este fônon for absorvido por outro elétron de vetor de onda \vec{k}' de forma atrativa, de tal modo que supere a repulsão coulombiana, ou seja para $\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} < \hbar\omega_D$, então este par de elétrons forma um estado ligado.

Em 1956 Cooper [74] pautado nessas ideias demonstrou que em um supercondutor os elétrons se ligavam dois a dois, conhecidos como pares de Cooper, os quais podem ocupar o mesmo estado quântico, possibilitando assim serem conside-

rados como bósons. A corrente por sua vez será fruto do fluxo desses pares, e se a energia térmica não os destruir, então não haverá resistividade elétrica.

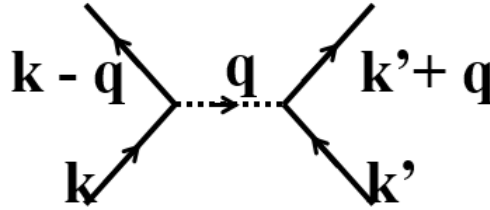


Figura 4.1: Interação entre elétrons através de fônons.

Fonte: [18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon, 1988.

4.3 Solução Canônica - Teoria BCS

Em 1957 John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer elaboraram uma teoria microscópica para explicar a supercondutividade a baixa temperatura. A Hamiltoniana da segunda quantização do sistema é dada por:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \quad 4.31$$

sendo o primeiro termo a energia cinética e o segundo a energia de ligação do par. Além disso,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu. \quad 4.32$$

Adota-se $\mu = \varepsilon_F$ (energia de Fermi), para os metais, pois para eles o potencial químico não varia consideravelmente com a temperatura.

Ao analisar o segundo termo da equação (4.31) obtém-se:

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \\ &= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\sigma} (V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma\uparrow} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma} + V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma}), \end{aligned} \quad 4.33$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \\ &= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\uparrow\uparrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} + V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\uparrow\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} \\ &+ V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\downarrow\uparrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} + V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\downarrow\downarrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow}). \end{aligned} \quad 4.34$$

Como os elétrons são férmions, tem-se que:

$$\{\hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}, \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'}^+\} = \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'}^+ + \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'}^+ \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad 4.35$$

$$\{\hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}, \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'}\} = \{\hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+, \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'}^+\} = 0. \quad 4.36$$

Além disso, os elétrons obedecem o princípio de exclusão de Pauli, implicando que o primeiro e o último termo da equação (4.34) devem ser obrigatoriamente nulos. E devido a equação (4.36):

$$\sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ \sigma,\sigma'}} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k},\sigma}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} \hat{C}_{\mathbf{k}',\sigma'} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V'_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad 4.37$$

sendo:

$$V'_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = 2V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\uparrow\downarrow}. \quad 4.38$$

Como visto anteriormente o par forma um estado ligado, então:

$$V'_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{se } |\varepsilon_{\mathbf{k}}| \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{se } |\varepsilon_{\mathbf{k}}| > \hbar\omega_D \end{cases}. \quad 4.39$$

Na aproximação de campo médio é definido o valor médio e a flutuação respectivamente como:

$$\hat{B}_{\mathbf{k}} = \langle \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle, \quad 4.40$$

$$\hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} - \langle \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \hat{F}_{\mathbf{k}}, \quad 4.41$$

logo:

$$\hat{B}_{\mathbf{k}} + \hat{F}_{\mathbf{k}} = \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad 4.42$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k}}^+ + \hat{F}_{\mathbf{k}}^+ = \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+. \quad 4.43$$

Alterando (4.42) e (4.43) em (4.37):

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V'_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\hat{B}_{\mathbf{k}}^+ + \hat{F}_{\mathbf{k}}^+) \cdot (\hat{B}_{\mathbf{k}'} + \hat{F}_{\mathbf{k}'}), \quad 4.44$$

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\hat{B}_{\mathbf{k}}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}'} + \hat{F}_{\mathbf{k}}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}'} + \hat{B}_{\mathbf{k}}^+ \hat{F}_{\mathbf{k}'} + \hat{F}_{\mathbf{k}}^+ \hat{F}_{\mathbf{k}'}). \quad 4.45$$

Os desvios de ordem superior são desprezados, assim:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} \\ & = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left(\hat{B}_{\mathbf{k}}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}'} + (\hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k}}^+) \hat{B}_{\mathbf{k}'} \right. \\ & \quad \left. + \hat{B}_{\mathbf{k}}^+ (\hat{C}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}'\uparrow} - \hat{B}_{\mathbf{k}'}), \right) \end{aligned} \quad 4.46$$

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \quad 4.47$$

$$= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left(-\hat{B}_{\mathbf{k}}^+ V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{B}_{\mathbf{k}'} + \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{B}_{\mathbf{k}'} + V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{B}_{\mathbf{k}}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \right).$$

Definindo:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{B}_{\mathbf{k}'}, \quad 4.48$$

a equação (4.31) ficará:

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (\hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}) - \sum_{\mathbf{k}} -\hat{B}_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}} + \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \Delta_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}}^* \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}. \quad 4.49$$

Pela equação (4.49) observa-se que $\Delta_{\mathbf{k}}$ é responsável pela supercondutividade, assim como o parâmetro de ordem (ψ) para a teoria de Ginzburg-Landau. Gor'kov mostrou que esses parâmetros diferem entre si por apenas constantes numéricas.

4.4 Transformação de Bogoliubov e Valantin

De (4.35) sabe-se que:

$$\{\hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}, \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+\} = 1, \quad 4.50$$

$$\hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} = 1 - \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+. \quad 4.51$$

Substituindo (4.51) em (4.49) obtém-se

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (\hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} - \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+) - \sum_{\mathbf{k}} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \Delta_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}}^* \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hat{B}_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}}. \quad 4.52$$

Escrevendo na forma matricial, tem-se que

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix} + \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix} \quad 4.53$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hat{B}_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}}.$$

$$\boxed{\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hat{B}_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}}.} \quad 4.54$$

O segundo termo apresentado nessa equação é o estado fundamental da supercondutividade. Redefinindo os operadores de criação e aniquilação,

$$\begin{cases} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} = -v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ + u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{cases} \quad 4.55$$

que na forma matricial se escrevem como:

$$\begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}. \quad 4.56$$

Utilizando o fato da equação (4.56) e diagonalizando a matriz (APÊNDICE F) pode-se escrever:

$$\hat{H}'' = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \\ \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}. \quad 4.57$$

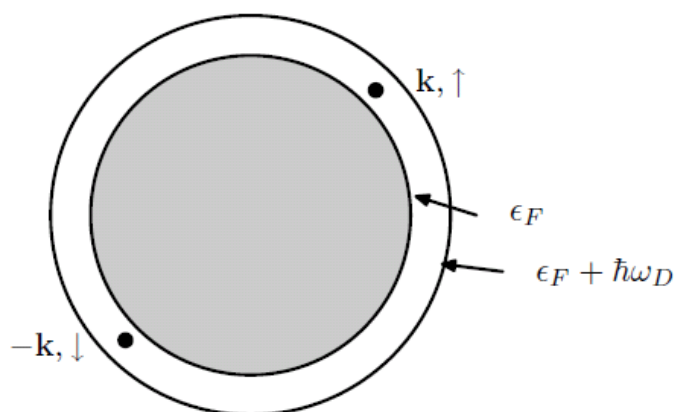


Figura 4.2: Formação dos pares de Cooper

Fonte: 17 ANNETT, James F.; Superconductivity, Superfluids and Condensates. University Press, Oxford, p. 02-30, 2003.

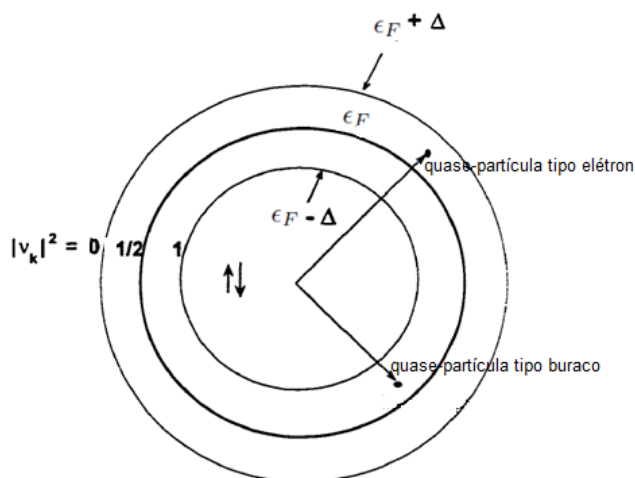


Figura 4.3: Formação de quase-partícula tipo elétron e quase-partícula tipo buraco.

Fonte: 73 TIDECKS, R. Current Induced Nonequilibrium Phenomena in Quasi-One-Dimensional Superconductors. Springer-Verlog (1990).

O resultado da diagonalização da hamiltoniana, presente na equação (4.57), revela no espectro de energia os valores $E_{\mathbf{k}}$ e $-E_{\mathbf{k}}$. Assim, além de associada com a formação dos pares de Cooper, a supercondutividade pode ser interpretada como o surgimento de quase-partículas do tipo buraco e do tipo elétron, quando a transição supercondutora se estabiliza.

Conforme discutido, os elétrons em um metal podem atrair-se revelando que podem interagir como que positivamente. A formação dos pares de Cooper só é possível devido a esse comportamento. Essa atração possibilita a formação dos pares de Cooper tendo como consequência o surgimento dos portadores de carga responsáveis pelo comportamento supercondutor observado. É verificada ainda a formação de um “gap” em torno da energia de Fermi, o que possibilita que a corrente supercondutora flua sem resistência elétrica.

Através do formalismo de Nambu, Yoichiro (premio Nobel de 2008), foi possível conceber uma interpretação alternativa para a supercondutividade, assumindo como uma interação entre as quase-partículas tipo buraco e as quase-partículas tipo elétron, em oposição à ideia de considerar pares de elétrons com momentos de spin opostos.

Compreendidos os mecanismos que possibilitam a transição supercondutora para baixas temperaturas (o limite de validade das teorias estudadas é menor ou igual a 20 K), pode-se proceder ao estudo do comportamento das cerâmicas supercondutoras observando que não existe ainda uma teoria bem estabelecida para supercondutores a altas temperaturas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho buscou-se evidenciar que o comportamento supercondutor de um material vai além da observação de uma perfeita condutividade, uma vez que como principal característica os supercondutores apresentam campos magnéticos nulos em seu interior caso a excitação externa de um campo magnético limitado a um valor crítico seja observada, fato inicialmente descrito pelo eletromagnetismo clássico através da teoria dos irmãos London. Entretanto, mais tarde seria desenvolvida uma teoria capaz de descrever as transições de fase supercondutoras através da minimização do funcional de energia dependente de um parâmetro de ordem (teoria de Ginzburg-Landau).

A densidade de energia de condensação do estado supercondutor, o qual é estável, é dada por

$$g_n(T, 0) - g_s(T, 0) = \mu_0 \frac{\vec{H}_c^2}{2}, \quad 5.1$$

aqui observa-se a dependência com respeito a um parâmetro de ordem.

Não é observado tunelamento de corrente nos supercondutores isolados, o que fica evidente através da relação

$$(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A})\psi\hat{n} = 0. \quad 5.2$$

A densidade de corrente supercondutora é dada por:

$$\vec{j}_s = \frac{i\hbar e^*(\psi\cdot\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi)}{2m^*} - \frac{(e^*)^2|\psi|^2\vec{A}}{m^*}, \quad 5.3$$

onde, o parâmetro de ordem é proporcional à densidade dos portadores de cargas, os quais são obtidos através da interação positiva entre os elétrons que compõe os pares de Cooper. A supercondutividade, porém, pode ser interpretada microscopicamente como a interação entre as quase partículas elétrons e buracos.

Nos supercondutores HTS há um grande número de propriedades que não podem ser explicadas exclusivamente pela teoria microscópica BCS. Com a inexistência de uma teoria capaz de modelar os supercondutores policristalinos de alta temperatura crítica, exige-se que se utilize a consideração de tunelamento a fim de modelar o comportamento supercondutor observado em materiais cerâmicos, como se fossem formados de vários micro-supercondutores unidos.

O tunelamento Josephon entre os grãos ficou evidenciado quando foi estudada a amostra (Hg, Re) 1223 que apresenta duas fases coexistindo, comportando-se como se fosse apenas uma, ao ser analisada com grãos acima de $1\mu m$, porém comportando-se como dois supercondutores distintos quando triturados a tamanhos abaixo de $1\mu m$. Isto foi constatado tanto no estudo de difração de raios X (com o refinamento Rietveld), quanto no estudo da susceptibilidade magnética ac (χ_{ac}) que indicaram duas fases associadas, (Hg, Re) 1223 e Hg-1223, o que foi explicado satisfatoriamente pelo modelo de transição de fase na Extensão da Energia Livre de Gibbs – Duas Fases ao propor a descrição de uma mistura de dois superfluidos. Este fato motivou a descrição do composto cerâmico como granular, a partir da hipótese que existem dois tipos de grãos na amostra. Assim, estabeleceu-se uma descrição microscópica que recupera qualitativamente o mesmo resultado em relação à resposta magnética.

Portanto, a descrição de Ginzburg-Landau de dois superfluidos, bem como a descrição de dois tipos de grãos em um supercondutor, induz ao mesmo comportamento físico. Além disso, apresentou-se a conexão do modelo estendido de Ginzburg-Landau com experimental análise por meio da energia de condensação. Através de medições anômalas de difração de raios X, verificou-se as duas fases no material. Este tipo de difração de raios-X usa energias muito próximas da energia de absorção dos elementos compondo a amostra. Para realizar medições de difração de raios X anômalos, concentrou-se em uma energia que faz um dos elementos "brilhar", de modo a que a luz se espalhe de forma incomum. Neste caso, utilizou-se uma energia de 10.400 eV, que fez o rênio presente na amostra HgRe-1223 brilhar muito mais do que o habitual, ou seja, seu contraste é aumentado. Com esse fato, pode-se provar a existência dessas duas fases na amostra.

6 APÊNDICES

APÊNDICE A

6.1 Desenvolvimento matemático adicional

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \quad 6.1$$

Então:

$$\vec{\nabla}_x \vec{F} = \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) \hat{i} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) \hat{j} + \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \hat{k} \quad 6.2$$

Aplicando-se o rotacional na equação (6.2):

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_x (\vec{\nabla}_x \vec{F}) &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \hat{i} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) \hat{j} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) \hat{k} - \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) \hat{i} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \hat{j} - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) \hat{k} \end{aligned} \quad 6.3$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_x (\vec{\nabla}_x \vec{F}) &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) - \frac{\partial^2 F_x}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F_x}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 F_x}{\partial z^2} \right) \hat{i} \\ &\quad + \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) - \frac{\partial^2 F_y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F_y}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 F_y}{\partial z^2} \right) \hat{j} \\ &\quad + \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) - \frac{\partial^2 F_z}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F_z}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 F_z}{\partial z^2} \right) \hat{k} \end{aligned} \quad 6.4$$

$$\vec{\nabla}_x (\vec{\nabla}_x \vec{F}) = \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - \nabla^2 F_x \hat{i} - \nabla^2 F_y \hat{j} - \nabla^2 F_z \hat{k} \quad 6.5$$

$$\boxed{\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{F} = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - \vec{\nabla}^2 \vec{F}} \quad 6.6$$

APÊNDICE B

6.2 Análise dimensional do comprimento de penetração de London

$$[\lambda_L] = \sqrt{\frac{[m]}{[n][e]^2[\mu_0]}} \quad 6.7$$

$$[\lambda_L] = \sqrt{\frac{M}{(L^{-3}) \cdot (I^2 \cdot T^2) \cdot (M \cdot L \cdot T^{-2} \cdot I^{-2})}} \quad 6.8$$

$$[\lambda_L] = \sqrt{L^2}, \quad 6.9$$

$$\boxed{[\lambda_L] = L}. \quad 6.10$$

APÊNDICE C

6.3 Trabalho para aumentar infinitesimalmente a corrente em uma amostra muito longa, cilíndrica, envolvida em um solenoide

Para a Figura 3.1:

$$\oint \vec{H} d\vec{l} = NI, \quad 6.11$$

$$H \int_0^L dl = NI, \quad 6.12$$

$$\boxed{NI = HL}, \quad 6.13$$

$$H = \frac{NI}{L}. \quad 6.14$$

Vetorialmente:

$$\boxed{\vec{H} = \frac{N}{L} I \hat{k}}, \quad 6.15$$

em que N/L é o número de voltas por metro, I é a corrente que passa pelo solenoide e \hat{k} é versor na direção do eixo do cilindro.

A força de Lorentz é dada pela equação:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad 6.16$$

sendo que \vec{E} e \vec{B} são respectivamente o campo elétrico e o campo magnético aplicado sobre essa carga q e \vec{v} é a velocidade dessa carga.

Se $d\vec{l}$ é o deslocamento infinitesimal sofrido por q em um intervalo de tempo dt , onde:

$$d\vec{l} = \vec{v} dt. \quad 6.17$$

Então o trabalho realizado pela força de Lorentz será dado por [30]:

$$dW = \vec{F} d\vec{l}, \quad 6.18$$

(6.17) em (6.18):

$$dW = \vec{F} \vec{v} dt. \quad 6.19$$

De (6.16):

$$dW = q\vec{v} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) dt, \quad 6.20$$

$$dW = q\vec{v} \cdot \vec{E} dt. \quad 6.21$$

Porém:

$$q = -Vne, \quad 6.22$$

$$V = LA. \quad 6.23$$

Os termos e , V , n , são respectivamente, a carga elementar, o volume e a quantidade de elétrons por unidade de volume. Sabendo que a direção da velocidade e a direção do campo magnéticos são as mesmas, mas com sentidos contrários, ou seja:

$$\vec{v} \cdot \vec{E} = -vE. \quad 6.24$$

Logo substituindo (6.22) e (6.24) em (6.21):

$$dW = VnevEdt. \quad 6.25$$

Usando o fato que $J = -nev$:

$$dW = -VJEdt, \quad 6.26$$

se,

$$J = \frac{I}{A}, \quad 6.27$$

dessa maneira:

$$dW = -V \frac{I}{A} Edt. \quad 6.28$$

Usando (6.23):

$$dW = -LIEdt, \quad 6.29$$

a f.e.m. (força eletromotriz) é dada pela eq.:

$$\mathcal{E} = \oint \vec{E} d\vec{l} = -N \frac{d\Phi}{dt}, \quad 6.30$$

$$E \int_0^L dl = -N \frac{d\Phi}{dt}, \quad 6.31$$

$$\boxed{EL = -N \frac{d\Phi}{dt}}. \quad 6.32$$

(6.32) em (6.29):

$$dW = NId\Phi, \quad 6.33$$

de (6.13):

$$dW = LHd\Phi. \quad 6.34$$

Porém o fluxo magnético é dado pela eq.:

$$\Phi = \int \vec{B} \cdot d\vec{A}, \quad 6.35$$

$$\Phi = \vec{B} \cdot \hat{k}A, \quad 6.36$$

$$d\Phi = A\hat{k} \cdot d\vec{B}, \quad 6.37$$

(6.37) em (6.34):

$$dW = LA\hat{k}H \cdot d\vec{B}, \quad \mathbf{6.38}$$

$$dW = V\vec{H} \cdot d\vec{B}. \quad \mathbf{6.39}$$

Da identidade do eletromagnetismo é sabido que:

$$d\vec{B} = \mu_0(d\vec{M} + d\vec{H}). \quad \mathbf{6.40}$$

Logo:

$$\boxed{dW = \mu_0 V\vec{H} \cdot (d\vec{M} + d\vec{H})}. \quad \mathbf{6.41}$$

O trabalho exclusivo para a amostra supercondutora, excluído a autoindutância da bobina:

$$\boxed{dW = \mu_0 V\vec{H} \cdot d\vec{M}}. \quad \mathbf{6.42}$$

APENDICE D

6.4 Minimização do funcional da energia livre de Gibbs em função do complexo conjugado do parâmetro de ordem (ψ^*).

Pela equação (3.61) pode ser encontrado:

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \frac{\delta G_n}{\delta \psi^*} + \int_V \frac{\delta}{\delta \psi^*} \left\{ C|\psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2} |\psi(\vec{r})|^4 + \frac{|-i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) - (2e)\vec{A}\psi(\vec{r})|^2}{2(2m)} + \mu_0 \frac{(\vec{H})^2}{2} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right\} d^3\vec{r} = 0 \quad 6.43$$

$$|-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi|^2 = (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}\psi^* - 2e\vec{A}\psi^*) \quad 6.44$$

De (6.44) e (6.43) tem-se:

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \frac{\delta G_n}{\delta \psi^*} + \int_V \frac{\delta}{\delta \psi^*} \left\{ C\psi\psi^* + \frac{b}{2} \psi^2\psi^{*2} + \frac{(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}\psi^* - 2e\vec{A}\psi^*)}{2(2m)} + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - \vec{\nabla} \times \vec{A} \cdot \vec{H}_0 \right\} d^3\vec{r} = 0 \quad 6.45$$

Já que $\psi(\vec{r})$, $\psi^*(\vec{r})$ e $\vec{A}(\vec{r})$ são linearmente independentes então:

$$\frac{\delta \vec{A}}{\delta \psi^*} = 0, \quad 6.46$$

substituindo (3.63) e (6.46) em (6.45) encontra-se:

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \int_V \left\{ C\psi\delta\psi^* + b\psi^2\psi^*\delta\psi^* + \frac{(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}(\delta\psi^*) - 2e\vec{A}\delta\psi^*)}{2(2m)} \right\} d^3\vec{r} = 0. \quad 6.47$$

Nomeando,

$$\vec{W} = (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi), \quad 6.48$$

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \int_V \left\{ C\psi\delta\psi^* + b\psi^2\psi^*\delta\psi^* + \frac{(i\hbar\vec{W} \cdot \vec{\nabla}\delta\psi^* - 2e\vec{W} \cdot (\vec{A}\delta\psi^*))}{2(2m)} \right\} d^3\vec{r} = 0. \quad 6.49$$

Lembrando da identidade matemática:

$$\vec{\nabla} \cdot (\delta\psi^* \cdot \vec{W}) = \vec{W} \cdot \vec{\nabla}(\delta\psi^*) + \delta\psi^* \vec{\nabla} \cdot \vec{W}, \quad 6.50$$

$$\vec{W} \cdot \vec{\nabla}(\delta\psi^*) = \vec{\nabla} \cdot (\delta\psi^* \cdot \vec{W}) - \delta\psi^* \vec{\nabla} \cdot \vec{W}, \quad 6.51$$

e alterando (6.51) em (6.49):

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \int_V \left\{ c\psi\delta\psi^* + b\psi^2\psi^*\delta\psi^* + \frac{(-i\hbar\delta\psi^*\vec{\nabla}\cdot\vec{W} - 2e\vec{A}\delta\psi^*\cdot\vec{W})}{2(2m)} \right\} d^3\vec{r} \\ + \int_V \left\{ \frac{i\hbar\vec{\nabla}\cdot(\delta\psi^*\cdot\vec{W})}{2(2m)} \right\} d^3\vec{r} = 0. \end{aligned} \quad 6.52$$

O teorema da divergência, também conhecido como teorema de Gauss é dado por:

$$\int_V (\vec{\nabla}\cdot\vec{F})d^3\vec{r} = \oint_S \vec{F}\cdot\hat{n}dA, \quad 6.53$$

no qual \vec{F} é um campo vetorial que contém uma superfície fechada S delimitando um volume V , orientada por \hat{n} , normal exterior. Se usar (6.48) e (6.53) em (6.52) se obtém:

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \int_V \left\{ c\psi\delta\psi^* + b\psi^2\psi^*\delta\psi^* \right. \\ \left. + \frac{-i\hbar\delta\psi^*\vec{\nabla}\cdot(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) - 2e\vec{A}\delta\psi^*\cdot(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi)}{2(2m)} \right\} d^3\vec{r} \\ + \oint_S \left\{ \frac{i\hbar\cdot(\delta\psi^*\cdot(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi))}{2(2m)} \right\} \hat{n}dA = 0, \end{aligned} \quad 6.54$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \int_V \left\{ c\psi + b\psi|\psi|^2 + \frac{(i\hbar)^2\vec{\nabla}^2\psi + 2(2e)i\hbar\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi + (2e)^2(\vec{A})^2\psi}{2(2m)} \right\} \delta\psi^* d^3\vec{r} \\ + \frac{i\hbar}{2(2m)} \oint_S \{-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi\}\hat{n}\delta\psi^* dA = 0, \end{aligned} \quad 6.55$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \psi^*} = \int_V \left\{ c\psi + b\psi|\psi|^2 + \frac{(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})^2\psi}{2(2m)} \right\} \delta\psi^* d^3\vec{r} \\ + \frac{i\hbar}{2(2m)} \oint_S (-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})\psi\hat{n}\delta\psi^* dA = 0. \end{aligned} \quad 6.56$$

Para que a equação (6.56) seja válida, cada uma das integrais que a compõe tem que ser nula.

APÊNDICE E

6.5 Minimização do funcional da energia livre de Gibbs em função do potencial vetor do campo magnético (\vec{A}).

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \frac{\delta G_n}{\delta \vec{A}} + \int_V \frac{\delta}{\delta \vec{A}} \left\{ C\psi\psi^* + \frac{b}{2}\psi^2\psi^{*2} + \frac{(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}\psi^* - 2e\vec{A}\psi^*)}{2(2m)} + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - \vec{\nabla} \times \vec{A} \cdot \vec{H}_0 \right\} d^3\vec{r} = 0. \quad 6.57$$

Contudo:

$$\frac{\delta G_n}{\delta \vec{A}} = \frac{\delta \psi^*}{\delta \vec{A}} = \frac{\delta \psi}{\delta \vec{A}} = 0, \quad 6.58$$

assim:

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \int_V \left\{ \frac{(-2e\delta\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}\psi^* - 2e\vec{A}\psi^*) + (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (-2e\delta\vec{A}\psi^*)}{2(2m)} + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot (\vec{\nabla} \times \delta\vec{A})}{\mu_0} - \vec{\nabla} \times \delta\vec{A} \cdot \vec{H}_0 \right\} d^3\vec{r} = 0, \quad 6.59$$

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \int_V \left\{ \frac{(-2e\delta\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}\psi^* - 2e\vec{A}\psi^*) + (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (-2e\delta\vec{A}\psi^*)}{2(2m)} + \frac{((\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \mu_0\vec{H}_0) \cdot (\vec{\nabla} \times \delta\vec{A})}{\mu_0} \right\} d^3\vec{r} = 0. \quad 6.60$$

Nomeando,

$$\vec{Y} = \frac{((\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \mu_0\vec{H}_0)}{\mu_0}, \quad 6.61$$

$$\vec{Z} = \delta\vec{A}, \quad 6.62$$

a equação (6.60) ficará escrita como:

$$\frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \int_V \left\{ \frac{(-2e\delta\vec{A}\psi) \cdot (i\hbar\vec{\nabla}\psi^* - 2e\vec{A}\psi^*) + (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot (-2e\delta\vec{A}\psi^*)}{2(2m)} + \vec{Y} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Z}) \right\} d^3\vec{r} = 0. \quad 6.63$$

Lembrando da identidade matemática:

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{Y} \times \vec{Z}) = \vec{Z} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Y}) - \vec{Y} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Z}), \quad 6.64$$

$$\vec{Y} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Z}) = \vec{Z} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Y}) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{Y} \times \vec{Z}). \quad 6.65$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \int_V \delta \vec{A} \left\{ \frac{-i\hbar(2e)\psi \cdot \vec{\nabla} \psi^* + 2(2e)^2 \vec{A} |\psi|^2 + i\hbar(2e) \psi^* \vec{\nabla} \psi}{2(2m)} + \vec{Z} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Y}) \right\} d^3\vec{r} \\ + \int_V \{-\vec{\nabla} \cdot (\vec{Y} \times \vec{Z})\} d^3\vec{r} = 0. \end{aligned} \quad 6.66$$

Utilizando mais uma vez o teorema do divergente (6.53),

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \int_V \left[\delta \vec{A} \left\{ \frac{-i\hbar(2e)\psi \cdot \vec{\nabla} \psi^* + 2(2e)^2 \vec{A} |\psi|^2 + i\hbar(2e) \psi^* \vec{\nabla} \psi}{2(2m)} \right\} + \vec{Z} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{Y}) \right] d^3\vec{r} \\ - \oint_S (\vec{Y} \times \vec{Z}) \cdot \hat{n} ds = 0, \end{aligned} \quad 6.67$$

De (6.61) e (6.62):

$$\begin{aligned} \frac{\delta G_{sH}}{\delta \vec{A}} = \int_V \delta \vec{A} \left\{ \frac{-i\hbar(2e)\psi \cdot \vec{\nabla} \psi^* + 2(2e)^2 \vec{A} |\psi|^2 + i\hbar(2e) \psi^* \vec{\nabla} \psi}{2(2m)} \right. \\ \left. + \frac{\vec{\nabla} \times ((\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \mu_0 \vec{H}_0)}{\mu_0} \right\} d^3\vec{r} \\ - \oint_S \left(\frac{((\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \mu_0 \vec{H}_0) \times \delta \vec{A}}{\mu_0} \right) \cdot \hat{n} ds = 0. \end{aligned} \quad 6.68$$

APÊNDICE F

6.6 Diagonalização da matriz da hamiltoniana (BCS)

Para que as equações (4.35) e (4.36) sejam satisfeitas e então o princípio de exclusão de Pauli seja obedecido então:

$$\begin{vmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{vmatrix} = 1, \quad 6.69$$

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad 6.70$$

O princípio do mínimo de energia, sugere que os elétrons que constituem o par tenham momento de spin opostos para constituir o estado fundamental do supercondutor. Sabendo que para um estado $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ a probabilidade de existir o par é dado por $|v_{\mathbf{k}}|^2$ e a probabilidade da ausência do par é dado por $|u_{\mathbf{k}}|^2$ então podemos escrever:

$$\Psi_{\text{BCS}} = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+) |\phi_0\rangle, \quad 6.71$$

Para o qual $|\phi_0\rangle$ é o estado de vácuo com nenhuma partícula.

Voltando a atenção para a (4.56) e calculando sua transposta:

$$\begin{pmatrix} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}^+ = \begin{pmatrix} \hat{Y}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{Y}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix}. \quad 6.72$$

(4.56) e (

6.72) em (4.54):

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{Y}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{Y}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{Y}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{Y}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hat{B}_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}}. \quad 6.73$$

Focando-se apenas no primeiro termo da equação:

$$\hat{H}'' = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{Y}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{Y}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} (|u_{\mathbf{k}}|^2 - |v_{\mathbf{k}}|^2)\varepsilon_{\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}} & 2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \Delta_{\mathbf{k}}^* - u_{\mathbf{k}}^2 \Delta_{\mathbf{k}} \\ 2u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}^* \varepsilon_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \Delta_{\mathbf{k}} - u_{\mathbf{k}}^2 \Delta_{\mathbf{k}}^* & (|v_{\mathbf{k}}|^2 - |u_{\mathbf{k}}|^2)\varepsilon_{\mathbf{k}} - u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{Y}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{Y}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \end{pmatrix}, \quad 6.74$$

se definir:

$$E_{\mathbf{k}} = (\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2)^{\frac{1}{2}}, \quad 6.75$$

para que a matriz:

$$\begin{pmatrix} (|u_k|^2 - |v_k|^2)\varepsilon_k + u_k^* v_k \Delta_k^* + u_k v_k^* \Delta_k & 2u_k v_k \varepsilon_k + v_k^2 \Delta_k^* - u_k^2 \Delta_k \\ 2u_k^* v_k^* \varepsilon_k + v_k^{*2} \Delta_k - u_k^{*2} \Delta_k^* & (|v_k|^2 - |u_k|^2)\varepsilon_k - u_k^* v_k \Delta_k^* - u_k v_k^* \Delta_k \end{pmatrix}, \quad 6.76$$

seja diagonal, impõe-se que:

$$2u_k v_k \varepsilon_k + v_k^2 \Delta_k^* - u_k^2 \Delta_k = 0, \quad 6.77$$

que por conseguinte tem seu complexo conjugado também nulo:

$$2u_k^* v_k^* \varepsilon_k + v_k^{*2} \Delta_k - u_k^{*2} \Delta_k^* = 0. \quad 6.78$$

Multiplicando a equação (6.77) por $\frac{\Delta_k^*}{u_k^2}$:

$$\left(\frac{v_k \Delta_k^*}{u_k}\right)^2 + 2\varepsilon_k \left(\frac{v_k \Delta_k^*}{u_k}\right) - |\Delta_k|^2 = 0, \quad 6.79$$

chamando:

$$y = \frac{v_k \Delta_k^*}{u_k}, \quad 6.80$$

A eq. (6.79) ficará:

$$y^2 + 2\varepsilon_k y - |\Delta_k|^2 = 0. \quad 6.81$$

Resolvendo esta equação de segundo grau:

$$y = \frac{-2\varepsilon_k \pm \sqrt{4\varepsilon_k^2 + 4|\Delta_k|^2}}{2}, \quad 6.82$$

Neste caso é considerado apenas a solução positiva, já que procura-se um mínimo de energia.

$$y = -\varepsilon_k + \sqrt{\varepsilon_k^2 + |\Delta_k|^2}, \quad 6.83$$

de (6.75):

$$y = E_k - \varepsilon_k. \quad 6.84$$

Recordando da (6.80):

$$\frac{v_k \Delta_k^*}{u_k} = E_k - \varepsilon_k, \quad 6.85$$

logo:

$$y \cdot y^* = \frac{|v_k|^2 |\Delta_k|^2}{|u_k|^2} = (E_k - \varepsilon_k)^2, \quad 6.86$$

$$|v_k|^2 |\Delta_k|^2 = |u_k|^2 (E_k - \varepsilon_k)^2. \quad 6.87$$

Substituindo em (6.86) a (6.70):

$$|v_k|^2 |\Delta_k|^2 = (1 - |v_k|^2)(E_k - \varepsilon_k)^2, \quad 6.88$$

$$|v_k|^2 + \frac{|v_k|^2 |\Delta_k|^2}{(E_k - \varepsilon_k)^2} = 1. \quad 6.89$$

Manipulando a (6.75):

$$|\Delta_k|^2 = E_k^2 - \varepsilon_k^2 = (E_k - \varepsilon_k)(E_k + \varepsilon_k). \quad 6.90$$

Alterando (6.90) em (6.89):

$$|v_k|^2 \left(1 + \frac{(E_k + \varepsilon_k)}{(E_k - \varepsilon_k)} \right) = 1, \quad 6.91$$

$$\boxed{|v_k|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right)}. \quad 6.92$$

Trocando (6.92) em (6.70):

$$\boxed{|u_k|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right)}. \quad 6.93$$

Ainda falta encontrar dois termos da diagonal secundaria da matriz (6.76):

$$\begin{aligned} & (|u_k|^2 - |v_k|^2)\varepsilon_k + u_k^* v_k \Delta_k^* + u_k v_k^* \Delta_k \\ &= (|u_k|^2 - |v_k|^2)\varepsilon_k + |u_k|^2 \left(\frac{v_k \Delta_k^*}{u_k} + \frac{v_k^* \Delta_k}{u_k^*} \right), \end{aligned} \quad 6.94$$

$$\begin{aligned} & (|v_k|^2 - |u_k|^2)\varepsilon_k - u_k^* v_k \Delta_k^* - u_k v_k^* \Delta_k \\ &= (|v_k|^2 - |u_k|^2)\varepsilon_k - |u_k|^2 \left(\frac{v_k \Delta_k^*}{u_k} + \frac{v_k^* \Delta_k}{u_k^*} \right), \end{aligned} \quad 6.95$$

Substituindo a eq. (6.85) em (6.94) e (6.95) obtém respectivamente:

$$(|u_k|^2 - |v_k|^2)\varepsilon_k + u_k^* v_k \Delta_k^* + u_k v_k^* \Delta_k = (|u_k|^2 - |v_k|^2)\varepsilon_k + 2|u_k|^2 (E_k - \varepsilon_k), \quad 6.96$$

$$(|v_k|^2 - |u_k|^2)\varepsilon_k - u_k^* v_k \Delta_k^* - u_k v_k^* \Delta_k = (|v_k|^2 - |u_k|^2)\varepsilon_k - 2|u_k|^2 (E_k - \varepsilon_k), \quad 6.97$$

(6.92) e (6.93) em (6.96) e (6.97), conclui-se:

$$(|u_k|^2 - |v_k|^2)\varepsilon_k + u_k^* v_k \Delta_k^* + u_k v_k^* \Delta_k = \frac{\varepsilon_k^2 + E_k^2 - \varepsilon_k E_k + \varepsilon_k E_k - \varepsilon_k^2}{E_k} = E_k, \quad 6.98$$

$$(|v_k|^2 - |u_k|^2)\varepsilon_k - u_k^* v_k \Delta_k^* - u_k v_k^* \Delta_k = -E_k. \quad 6.99$$

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ONNES, Heike Kamerlingh. **Communications**. Leiden 120b, 122b, 124c, 1911.
- 2 H. K. ONNES, **Investigation Into The Properties of Substances at Low Temperatures, Which Have Led, Amongst Other Things, To The Preparation of Liquid Helium**. In: NOBEL LECTURE, (1913).
- 3 ONNES, Heike Kamerlingh. **The Liquefaction of Helium**. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences, v. 11, p. 168-185, 1908.
- 4 DRUDE, Paul. **Annalen der Physik**, n. 1, p. 566, 1900.
- 5 DRUDE, Paul. **Annalen der Physik**, n. 3, p. 369, 1900.
- 6 ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Philadelphia: HRW International Editions, 1976.
- 7 MEISSNER, Walter; OCHSENFELD, Robert. **Magnetic Effects of a Rotating Superconductor**. Naturwissenschaft, v. 21, p. 787-788, 1933.
- 8 LONDON, Fritz. LONDON, Heinz. **The Electromagnetic Equations of the Superconductor**. Proc. Roy. Soc., v. A 141, p. 71-88, 1935.
- 9 LONDON, Fritz. **Superfluids**, vol. I, Wiley, New York, 1950.
- 10 GORTER, Cornelis Jacobus; CASIMIR, Hendrik Brugt Gerhard. **On superconductivity I**. Physica, v. 1, p. 306-320, 1934. Phys. Z. v. 35, p. 963-936, 1934.
- 11 GINZBURG, S. L.; LANDAU, L. **On the Theory of Superconductivity** Zh. Eksp. Teor. Fiz., v. 20, p. 1064-1082, Jan. 1950.

12 LANDAU, Lev Davidovich. **On the theory of phase transitions. I.** *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 11, p. 19, (1937).

13 MAXWELL, E. **Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury.** *Physical Review* 78 (4): 477, 1950.

14 CYROT, M. **Introduction to superconductivity and high-Tc materials.** Singapore: World Scientific, (1995).

15 OSTERMANN, Fernanda; FERREIRA, Letícia Mendonça; CAVALCANTI, Cláudio J. Holanda. **Tópicos de Física Contemporânea no Ensino Médio: um Texto para Professores sobre Supercondutividade.** *Revista Brasileira de Ensino de Física* v. 20, no. 3, 1998.

16 OHM, Georg Simon. **Die Galvanische Kette, Mathematisch Bearbeitet.** Berlin: Riemann, 1827.

.

17 ANNETT, James F.; **Superconductivity, Superfluids and Condensates.** University Press, Oxford, p. 02-30, 2003.

18 ROSE-INNES, A. C. P.; RHODERECK, E. H. **Introduction to Superconductivity,** Oxford, Pergamon, 1988.

19 KAYE, G. W. C; LABY, T. H. **Tables of Physical and Chemical Constants.** Londres: Longmans Green, 1966.

20 MACHADO, Kleber Daum. **Teoria do Eletromagnetismo,** v. II Ponta Grossa: UEPG, p. 786, 2002.

21 TINKAM, M. **Introduction to Superconductivity,** 2nd ed. Dover, New York, 2004.

- 22 MAXWELL, J. Clerk. **A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 155, p. 459–512, 1865.
- 23 OSTERMANN, Fernanda; PUREUR, Paulo. **Supercondutividade**. Livraria da Física, São Paulo Brasil, p. 12-14, 2005.
- 24 ORLANDO, Terry P.; DELIN, Kevin A. **Foundations of Applied Superconductivity**, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company (1990)
- 25 MACHADO, Kleber Daum. **Teoria do Eletromagnetismo**, v. II Ponta Grossa: UEPG, p.727-751, 2002.
- 26 KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge University press, p.05-07, 1999.
- 27 GOR'KOV, L. P. **Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau Equations In The Theory of Superconductivity**. Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 36. 1918 (1959) [Soy. Phys. JETP 9, 1364 (1959)].
- 28 LANDAU, Lev Davidovich. **On the theory of phase transitions. II. Zh. Eksp. Teor. Fiz.**, v. 11, p. 627, 1937.
- 29 <http://ensinoadistancia.pro.br/ead/Eletromagnetismo/LeiAmpereExe/LeiAmpereExe.html> (Ultimo acesso: 08/09/2017).
- 30 NUSSENZVEIG, Herch Moysés. **Eletromagnetismo Curso de Física Basica**, I Edição, São Paulo, Edgard Blücher (1997).
- 31 ELEUTERIO, F. H. S. AMORIM, L. S., BELICH, H., ORLANDO, M. T. D., PASSOS, C. A. C., e ORTIZ, J. E. **Two Mixed Superconducting Phases in (Hg, Re)-1223 Ceramics**. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 27, n. 12, p. 2679-2684, 2014.

- 32 BEDNORZ, J. George; MÜLLER, K. Alex. **Possible highTc superconductivity in the Ba- La- Cu- O system.** Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 64.2 189-193 (1986);
- 33 FORD, Peter John; SAUNDERS, George A. **The rise of the superconductors.** CRC press, (2004).
- 34 MCMILLAN, W. L. **Transition temperature of strong-coupled superconductors.** Physical Review, v. 167, n. 2, p. 331, (1968).
- 35 PUTILIN, S. N., ANTIPOV, E. V., CHMAISSEM, O., & MAREZIO, M. **Superconductivity at 94 K in HgBa₂CuO_{4+δ}.** Nature, 362(6417), 226-228 (1993).
- 36 SCHILLING, A. et al. **Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system.** Nature, v. 363, p. 56-58 , May (1993).
- 37 PUTILIN, S. N. et al. **Effect of uorination and high pressure on the structure and properties of the Hg-bearing superconducting Cu mixed oxides.** Physica C, v. 338, p. 52-59, Aug. (2000).
- 38 GAO, L. et al. **Superconductivity up to 164 K in HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2δ} (m = 1, 2 and 3) under quasihydrostatic pressures.** Physical Review B, v.50, p. 4260 - 4263, Aug. (1994).
- 39 PAUL,W.; CHEN, M. **Superconducting control for surge currents.** Physica C: Superconductivity, v.35, p. 49-54, May 1998.
- 40 OLIVEIRA, F. D. C. **Limitador de corrente de falta supercondutor.** 77f. Dissertação(Mestrado em Ciência em Física), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, (2005).
- 41 MENDOZA, E. Et Al., **Extremely high current-limitation capability of underdoped YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor.** Applied Physics Letters, v. 83, p.4809-4811, (2003).

42 PASSOS, C. A. C.; et al. **Superconducting fault current limiter device based on (Hg,Re)-1223 superconductor.** Applied Physics. Letters., v. 89, p. 242503-1 - 242503-3. (2006)

43 JIPPING, J.; MANSOLDO, A.; **The impact of HTS cables on Power Flow distribution and Short-Circuit currents within a meshed network,** IEEE p.736-741 (2001)

44 LEE, J.B.; HWANG, S.D.; SOHN, S.H.; LEE, G.J.; **Ground Fault Current Variation of 22.9kV Multi Neutral Grounded Distribution System with CD Type Superconducting Cable.** The Transactions of The Korean Institute of Electrical Engineers v.56, pp.993-999 (2007).

45 LEE, G. J.; HWANG ; L, S., SHON, S.; **The Effects of Harmonic current in the operating characteristics of High Temperature Superconducting Cable,** The Transactions of The Korean Institute of Electrical Engineers, p.2065-2071 (2007).

46 NOJI, H. IKEDA, K. UTO,K. HAMADA,T. Hamada,**Calculation of the total AC loss of high-Tc superconducting transmission cable,** Physica C: Superconductivity v.445-448 p.1066-1068 (2006)

47 Xu, X., Li, W., Wang, X., & Dou, S. X. **Superconducting Properties of Graphene Doped Magnesium Diboride.** Applications of High-Tc Superconductivity. InTech, 2011.

48 ALLOUI, L., BOUILLAULT, F.; S. MIMOUNE, M., **Numerical study of the influence of flux creep and of thermal effect on dynamic behaviour of magnetic levitation systems with a high-Tc superconductor using control volume method.** The European Physical Journal - Applied Physics, v. (2009)

49 ALLOUI, Lotfi; BOUILLAULT, Frédéric; MIMOUNE, Souri Mohamed. **Numerical study of the influence of flux creep and of thermal effect on dynamic behaviour**

of magnetic levitation systems with a high- T_c superconductor using control volume method. The European Physical Journal-Applied Physics, v. 45, n. 2, 2009.

50 SHI, Y., DESMEDT, M., DURRELL, J., DENNIS, A.R., CARDWELL, D.A.: **Improving the superconducting properties of single grain Sm–Ba–Cu–O bulk superconductors fabricated in air by increased control of Sm/Ba substitution effects.** Superconductor Science and Technology. 26(7), 095012 (2013)

51 HARI BABU, N., IIDA, K., SHI, Y., CARDWELL, D.A. **Processing of bulk Sm–Ba–Cu–O nano-composite superconductors.** Physica C: Superconductivity 468, 1340–1344 (2008)

52 PENG, B., CHENG, L., ZHUANG, Y., YAO, X. **Trapping Mode Controlled Continuous Growth of SmBCO Bulk Superconductors.** Crystal Growth e Design 13, 3734–3738 (2013)

53 LEE, Sergey, MORI, Hatsumi, MASUI, Takahiko, ELTSEV, Yuri, YAMAMOTO, Ayako, TAJIMA, Setsuko. **Growth, Structure Analysis and Anisotropic Superconducting Properties of MgB₂ Single Crystals.** Journal of the Physical Society of Japan, v.70, 2255 (2001)

54 TIMUSK Tom; STATT, Bryan. **The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey.** Reports on Progress in Physics, v.62, 61 (1999)

55 DIAS, D.N., CAIXEIRO, E.S., De MELLO, E.V.L. **Magnetic properties of cuprate superconductors based on a phase separation theory.** Physica C: Superconductivity 468, 480 (2008)

56 BIANCONI, A. **On the possibility of new high T_c superconductors by producing metal heterostructures as in the cuprate perovskites.** Solid State Commun. v.89, 933-936 (1994)

- 57 BIANCONI, A. **Superstripes and Percolating Nanoscale-Striped Puddles in Heterostructures at Atomic Limit.** Journal Superconductivity and Novel Magnetism. v.27, 909-912 (2014)
- 58 ASKERZADE, I.N. **Fluctuation of Specific Heat in Two-Band Superconductors** Journal Superconductivity and Novel Magnetism. v. 24, 275-278 (2011)
- 59 KIM, C., MATSUURA, A.Y., SHEN, Z.-X., MOTOYAMA, N., EISAKI, H., UCHIDA, S., TOHYAMA, T., MAEKAWA, S. **Observation of Spin-Charge Separation in One-Dimensional SrCuO₂** Physical Review Letters. 77, 4054 (1996)
- 60 SIN, A., CUNHA, A.G., CALLEJA, A., ORLANDO, M.T.D., EMMERICH, F.G., SAITOVITCH, E.M.B., SEGARRA, M., PINOL, S., OBRADORS, X.: **Pressure-Controlled Synthesis of the Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} Superconductor.** Advancend Materials. 10, 1126 (1998)
- 61 ORLANDO, M.T.D., CUNHA, A.G., DE MELLO, E.V.L., BELICH, H., BAGGIO-SAITOVITCH, E., SIN, A., OBRADORS, X., BURGHARDT, T., EICHLER A. **Effect of hydrostatic pressure on HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} superconductor doped with Re.** Physical Review B 61, 15454 (2000)
- 62 PASSOS, C.A.C., ORLANDO, M.T.D., FERNANDES, A.A.R., OLIVEIRA, F.D.C., SIMONETTI, D.S.L., FARDIN, J.F., BELICH, H., FERREIRA, M.M. **Effects of oxygen content on the pinning energy and critical current in the granular (Hg, Re)-1223 superconductors.** Physica C: Superconductivity 419, 25 (2005)
- 63 MARTINEZ, L.G., ROSSI, J.L., CORREA, H.P.S., PASSOS, C.A.C., ORLANDO, M.T.D. **Study on the crystal structure of the high T_c superconductor (Hg,Re)-1223.** Powder Diffraction. 23, s23 (2008)
- 64 PASSOS, C.A.C., ORLANDO, M.T.D., PASSAMAI, J.L., DE MELLO, E.V.L., CORREA, H.P.S., MARTINEZ, L.G. **Resistivity study of the pseudogap phase for (Hg,Re)-1223 superconductors** Physical Review B 74, 094514 (2006)

- 65 MARTINEZ, L.G., ROSSI, J.L., ORLANDO, M.T.D., PASSOS, C.A.C., CORREA, H.P.S. **Study of the crystal structure of the high T_c superconductor Hg_{1-x}Re_xBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} by using EXAFS, XANES and XRD** Materials Research 11, 131 (2008)
- 66 SHIMOYAMA, J. Et al. Physica C 235-241, 2795 (1994)
- 67 KISHIO Et al. TEM. Physica 105, 1359 (1995)
- 68 DI GREZIA, E.; ESPOSITO, S.; SALESI, Giovanni. **Superconductors with two critical temperatures.** Physica C: Superconductivity and its applications, v. 451, n. 2, p. 86-89, (2007).
- 69 BIANCONI, Antonio. **On the possibility of new high T_c superconductors by producing metal heterostructures as in the cuprate perovskites.** Solid state communications, v. 89, n. 11, p. 933-936 (1994).
- 70 LIU, W. Vincent; WILCZEK, Frank. **Interior gap superfluidity.** Physical review letters, v. 90, n. 4, p. 047002, 2003.
- 71 CALDAS, Heron. **Cold asymmetrical fermion superfluids.** Physical Review A, v. 69, n. 6, p. 063602, (2004).
- 72 FRÖHLICH, Herbert. **Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature.** Physical Review, v. 79, n. 5, p. 845, (1950).
- 73 TIDECKS, R. **Current Induced Nonequilibrium Phenomena in Quasi-One-Dimensional Superconductors.** Springer-Verlog (1990).
- 74 COOPER, Leon N. **Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas.** Physical Review, v. 104, n. 4, p. 1189 (1956).

75 SIMKIN, M. V. Josephson-oscillator spectrum and the reentrant phase transition in granular **superconductors**. Physical Review B, v. 44, n. 13, p. 7074, 1991