

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

VALDI ANTONIO RODRIGUES JUNIOR

EFEITO DA PRESSÃO EM SUPERCONDUTORES DE
Hg-12(n-1)n E EFEITO CASIMIR NA ESCALA
NANOMÉTRICA

VITÓRIA

2010

VALDI ANTONIO RODRIGUES JUNIOR

**EFEITO DA PRESSÃO EM SUPERCONDUTORES DE
Hg-12(n-1)n E EFEITO CASIMIR NA ESCALA
NANOMÉTRICA**

Dissertação 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 Mestre em Ciências Físicas.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Junior

VITÓRIA

2010

*A Deus, a meus pais,
Dulcinéa e Valdi (in memorian),
e a meus irmãos, Luciana e Rodrigo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando e Prof. Dr. Humberto Belich Junior, pela orientação e pelo exemplo de ética e profissionalismo.

Aos companheiros de laboratório: Danilo Oliveira de Souza, Etory Feller Sperandio, Eduardo Bravin Maifrede e Janaína Bastos Depianti. Em especial ao Prof. José Luís Passamai Junior, pela disciplina e exemplo.

Aos funcionários e professores do Departamento de Física da UFES. Em particular ao Paulo Cesar Martins da Cruz.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFES.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*“Quando o servidor está pronto,
o serviço aparece”*

RESUMO

Neste trabalho será apresentada uma descrição para a dependência da temperatura crítica T_c com a pressão em supercondutores de Hg-12(n-1), que leva em conta o efeito Casimir considerando as camadas condutoras de CuO_2 atuando como placas de plasma. A energia de Casimir surge a partir das placas de plasma paralelas (planos de Cu-O) quando estas estão separadas por distâncias na escala nanométrica. A dependência da pressão T_c nos supercondutores de Hg-12(n-1)n pode ser descrita por uma pressão induzida por transferência de carga, juntamente com condições intrínsecas que estão associadas com a energia de Casimir. Para as amostras de Hg-12(n-1)n com teor de oxigênio ideal, o termo de transferência de carga desaparece, deixando apenas uma expressão explícita para o termo intrínseco. Ao escolher os parâmetros realistas e inseri-los na expressão para a dependência da pressão T_c , é encontrada uma boa concordância com dados experimentais do termo intrínseco observadas na família dos supercondutores Hg-12(n-1)n.

Palavras-Chave: Supercondutividade. Cupratos. Supercondutores de Mercúrio. Efeito Casimir.

ABSTRACT

In this work will be presented a description in which T_c has a pressure-dependent behaviour in Hg-12(n-1)n superconductors, that takes into account the Casimir effect by considering the CuO_2 conducting layers to act as plasma sheets. The Casimir energy arises from the parallel plasma sheets (Cu-O planes) whenever these are separated by distances on nanometer scale. The T_c pressure dependence in Hg-12(n-1)n superconductors can be described by a pressure-induced charge transfer together with intrinsic terms that are associated with the Casimir energy. For Hg-12(n-1)n samples with optimum oxygen content, the charge transfer term vanishes, leaving an explicit expression for the intrinsic term. By picking up realistic parameters and inserting them in the expression for the T_c pressure dependence, we have a good agreement with experimental intrinsic term data observed in the mercury family Hg-12(n-1)n superconductors.

Keywords: Superconductivity. Cuprates. Mercury Superconductor. Casimir Effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Desenvolvimento cronológico das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição, conforme Tabela 1.	13
Figura 1.2 - Estrutura cristalinas da família $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ - Hg - $12(n - 1)n$. Da esquerda para a direita temos $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = 4$, sendo o T_c indicado abaixo da estrutura. Todas as estruturas têm simetria $P4/mmm$ e os planos de Cu-O são ressaltados.....	14
Figura 2.1 – Densidade de estados em função de frequência (a) para um sólido ideal; (b) para um sólido real. Nos sólidos reais, a densidade de estados é proporcional a ω^2 para pequenos valores de ω , mas apresenta descontinuidades em pontos em que a velocidade de grupo se anula.....	28
Figura 2.2 – Esquema da interação de dois elétrons. Cada círculo representa o momento de um elétron, sendo que o momento só poderá assumir valores na região do anel de \mathbf{p}_f a $\Delta\mathbf{p}_f$. De vermelho o momento linear total, que deverá ser conservado na interação.	30
Figura 3.1 – Ondas eletromagnéticas no interior e no exterior de duas placas condutoras paralelas. Repare que no interior aparecem valores quantizados devido às condições de contorno.....	35
Figura 3.2 – Placas condutoras paralelas de área L^2 separadas por uma distância d . Assume-se que a placa inferior está no plano xy na origem do sistema.	36
Figura 3.3 – Ilustração do Efeito Casimir através da pressão de radiação. As setas azuis simbolizam a magnitude da pressão e seu sentido.	40
Figura 4.1 – A esquerda a célula unitária do Hg-1223. Os planos destacados são as camadas de CuO_2 , a cor amarela é referente ao conjunto de camadas onde se formam os plásmons (Placas responsáveis pelo efeito Casimir) e a cor azul indica uma camada isolante (considerada vácuo). A direita duas células unitárias em contato, ilustrando duas placas separadas pelo vácuo.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição [18].	12
Tabela 2 - Temperatura crítica avaliada pela energia de Casimir T_C^{Cas} . T_C^{Ref} é obtido nas referências e correlações.	45
Tabela 3 - Dependência do termo da pressão intrínseca avaliada pela energia de Casimir.....	47

SUMÁRIO

1	SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA.....	10
1.1	UM RESUMO DA HISTÓRIA DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	10
1.2	CUPRATOS.....	11
1.3	SUPERCONDUTORES A BASE DE MERCÚRIO.....	14
2	PROPRIEDADES DOS METAIS – MODELO DE PLASMA	15
2.1	FREQÜÊNCIA DE PLASMA.....	15
2.2	RELAÇÃO DE DISPERSÃO.....	17
2.3	CONSTANTE DIELÉTRICA DE THOMAS-FERMI PARA UM GÁS DE ELÉTRONS.....	17
2.4	RELAÇÃO DE DISPERSÃO (CONTINUAÇÃO).....	20
2.5	PROPAGAÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM UM GÁS DE PARTÍCULAS CARREGADAS.....	22
2.6	CONSTANTE DIELÉTRICA DO METAL	24
2.7	INTERAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON EFETIVA.....	27
2.8	PARES DE COOPER	29
3	EFEITO CASIMIR.....	33
3.1	VÁCUO QUÂNTICO	33
3.2	EFEITO CASIMIR EM DUAS PLACAS CONDUTORAS DESCARREGADAS E PARALELAS	35
4	EFEITO DA PRESSÃO EM SUPERCONDUTORES HG-12(N-1)N E EFEITO CASIMIR EM ESCALA NANOMÉTRICA	41
4.1	CENÁRIO PARA A APLICAÇÃO DO EFEITO DE CASIMIR NOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C	41
4.2	EFEITO CASIMIR EM SUPERCONDUTORES HG-12(N-1)N.....	42
4.3	EFEITO DA PRESSÃO NOS SUPERCONDUTORES HG-12(N-1)N.....	46
4.4	DISCUSSÃO.....	48
5	CONCLUSÃO.....	49

1 SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

1.1 UM RESUMO DA HISTÓRIA DA SUPERCONDUTIVIDADE

Em 1911, três anos após de liquefazer o gás de Hélio pela primeira vez, Heike Kammerling Onnes estudou o comportamento da resistência elétrica do mercúrio (Hg) com a diminuição da temperatura; quando ao atingir a temperatura de 4.19 K a resistência caiu abruptamente para valores incomensuráveis em seu sistema de medida [1]. Ficou configurado uma transição de fase abrupta de um estado onde a matéria apresentava resistência elétrica para um novo estado com resistência nula, que foi chamado de Estado Supercondutor. Como a transição de estado apresentou-se sem a existência de calor latente, a temperatura relacionada a essa transição de fase foi denominada de Temperatura Crítica de transição, T_c .

Em 1933 Meissner e Ochsenfeld [2], baseando-se nas equações de Maxwell, descobriram que se uma substância supercondutora for resfriada até uma temperatura abaixo de T_c na presença de um campo magnético aplicado, ela expulsa todo e qualquer fluxo magnético de seu interior. Esta característica causa surpresa, pois o material no estado supercondutor responde ao campo magnético aplicado, expulsando-o, independentemente se ocorre ou não variação temporal do fluxo magnético. Caso o campo seja aplicado depois que a substância estiver abaixo de T_c , o fluxo é expulso também. A propriedade de exclusão do fluxo é denominada *Efeito Meissner*.

Uma teoria utilizando o eletromagnetismo clássico foi desenvolvida em 1935 pelos irmãos Fritz London e Heinz London [3] para explicar estas duas propriedades (resistividade nula e Efeito Meissner). Entretanto, a primeira sugestão de um entendimento teórico do fenômeno da supercondutividade surgiu em 1950 quando V. L. Ginzburg e L. D. Landau [4] propuseram sua teoria fenomenológica. Essa teoria teve o mérito de ressaltar o fato básico de que a supercondutividade teria de ser entendida como um fenômeno macroscópico de natureza cooperativa. Segue como consequência natural da teoria de Ginzburg-Landau (GL) a obtenção da equações de London [3].

No mesmo ano de 1950, H. Fröhlich publicou um trabalho no qual havia uma correlação microscópica [5], isto é, há uma interação entre elétrons e a rede mediada por fônons.

Já em 1956, Cooper [6] demonstrou que dois elétrons, interagindo logo abaixo do nível de Fermi, apresentavam um estado ligado na presença de uma interação atrativa fraca. No modelo ele relaciona a formação dos *pares de Cooper*.

Logo após esta publicação J. Bardeen, L. Cooper e J. R. Schrieffer [7] propuseram um teoria microscópica da supercondutividade na qual assumiam pares de elétrons ligados, que formavam a super corrente, e um *gap* de energia formado entre o estado normal e o estado supercondutor. Conseqüentemente, as teorias de Ginzburg-Landau e London puderam ser derivadas da teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer, hoje conhecida como *Teoria BCS*.

Desde então vários pesquisadores se esforçam para produzir materiais com o propósito de obter o valor mais alto possível de temperatura de transição, visando aplicações tecnológicas. Apesar desta procura nenhuma temperatura crítica maior que 30 K foi atingida por mais de setenta anos desde o descobrimento inicial.

Em abril de 1986, um novo tipo de supercondutor foi descoberto por J. G. Bednorz e K. A. Müller [8] que publicaram um trabalho com título "*Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*". Muitos pesquisadores não acreditaram neste novo composto visto que anos antecedentes vários erros de interpretação de resultados foram cometidos em outros artigos. Entretanto, os resultados produzidos por Bednorz e Müller foram reproduzidos por um grupo de pesquisadores do Japão [9] e por um grupo pesquisadores americanos [10]. Rapidamente outros grupos iniciaram pesquisas nesta área fazendo surgir novas e mais altas temperaturas críticas com sucesso.

1.2 CUPRATOS

Em 1987, foram produzidos compostos a base de Lantânio (LaBaCuO) com temperatura crítica próximo de 40 K [11][12]. Ao se aplicar pressão hidrostática externa sobre esse tipo de amostra obteve-se uma nova temperatura de transição em torno de 52 K [13]. Ao se realizar uma série de substituições químicas usando átomos com raio iônico maior na posição ocupada pelo Lantânio (La^{+3}), aumentando

a pressão química, foi descoberto o sistema Ítrio (YBaCuO) [14][15], cujo o T_c é aproximadamente 90 K.

No mesmo contexto, estudos de substituições química levaram em 1993 a descoberta de compostos da família HgBaCaCuO que em pressão atmosférica apresentam uma temperatura crítica é de 135 K [16]; aplicando nestes materiais pressão hidrostática externa, T_c atinge valores da ordem de 160 K [17]. O fato que a pressão hidrostática provoca nesses compostos um incremento da ordem de 30 K na temperatura de transição, revelando ser possível alcançar temperaturas maiores através da síntese de outros materiais diferentes. Nenhuma relação entre a variação da temperatura crítica com a pressão foi comprovada até o atual momento.

Considerando apenas a cronologia das descobertas, pode-se classificar o período de 1930 à 1986 como bem representado pela supercondutividade das ligas a base de Nióbio e com o modelo BCS com orbitais do tipo *s*, e interação elétron-fônon. A partir de 1986, passa-se a lidar com supercondutores a base de Óxido de Cobre, os cupratos, e os orbitais passam a ser do tipo *p* e *d* com hibridizações, sendo que a interação entre os portadores não é bem estabelecida, gerando uma variedade de interpretações. A Tabela 1 traz informações dos compostos e suas respectivas temperaturas críticas em ordem cronológica de sua descoberta.

Tabela 1 - Relação dos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição [18]. (continua)

Número	Composto	T_c (K)	Ano
1	Hg	4.1	1911
2	Pb	7.2	1913
3	Nb	9.2	1930
4	NbN _{0.96}	15.2	1950
5	Nb ₃ Sn	18.1	1954
6	Nb ₃ (Al _{0.75} Ge _{0.25})	20-21	1966
7	Nb ₃ Ga	20.3	1971
8	Nb ₃ Ge	23.2	1973
9	Ba _x La _{5-x} Cu ₅ O _y	30-35	1986
9a	(Ba _{0.1} La _{0.9})Cu _{4-d} com pressão 1 GPa	52	1986
10	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	92	1987

11	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110	1988
12	$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125	1988

Tabela 1 - Relação dos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição [18].(conclusão)

Número	Composto	T_c (K)	Ano
12a	$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ com pressão de 7 GPa	131	1993
13	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$	133	1993
14	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ com pressão 25 GPa	155	1993
14a	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ com pressão 30 GPa	164	1994
14b	$(\text{Hg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$	133	1994
13c	$(\text{Hg}_{0,8}\text{Re}_{0,2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$	133	1995

De forma esquemática pode-se ver no gráfico abaixo o avanço da T_c obtido ao longo dos anos sem o uso da pressão hidrostática:

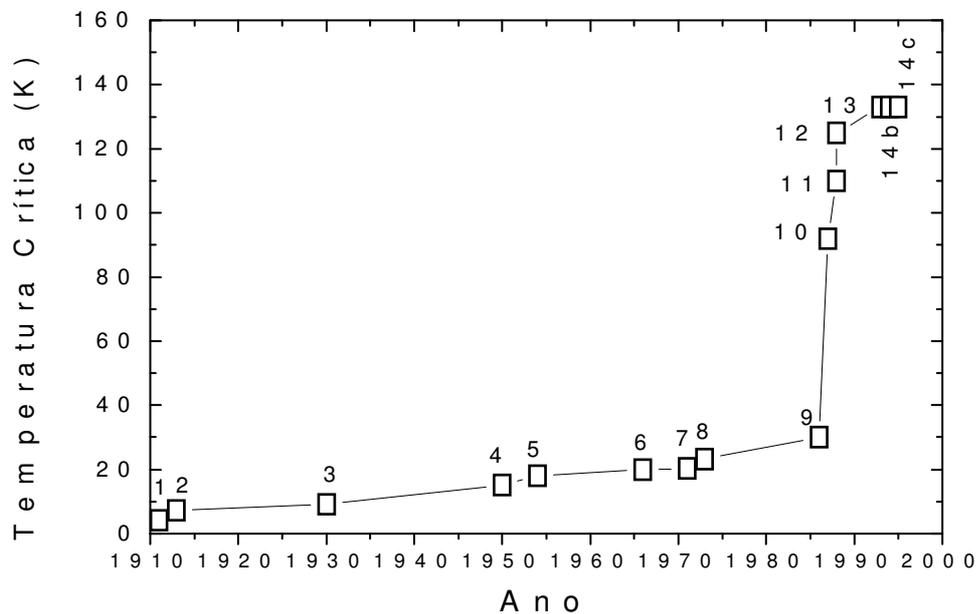


Figura 1.1 - Desenvolvimento cronológico das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição, conforme Tabela 1.

Temperaturas críticas acima da linha do Nitrogênio líquido (77 K) representam um marco histórico na aplicabilidade dos supercondutores já que o litro do N_2 é 100

vezes mais econômico do que o He líquido (4,2 K), usado para resfriar os supercondutores a base de Nióbio.

1.3 SUPERCONDUTORES A BASE DE MERCÚRIO

Em 1991 S. N. Putilin, I. Bryntse e E. V. Antipov [19] sintetizaram os primeiros compostos da família $\text{Hg-12}(n-1)n$, também escrita como $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (Figura 1.2). A partir daí, novos cupratos desta série foram desenvolvidos a partir de uma exaustiva investigação pelos grupos de pesquisa.

Nota-se que oito décadas depois da descoberta da supercondutividade no mercúrio (Hg) metálico, esse volta a ser um tema central de pesquisa, porém desta vez combinado com outros elementos químicos. Agora são utilizados óxidos metálicos para formar um composto cerâmico que possuem maiores temperaturas críticas a pressões normais.

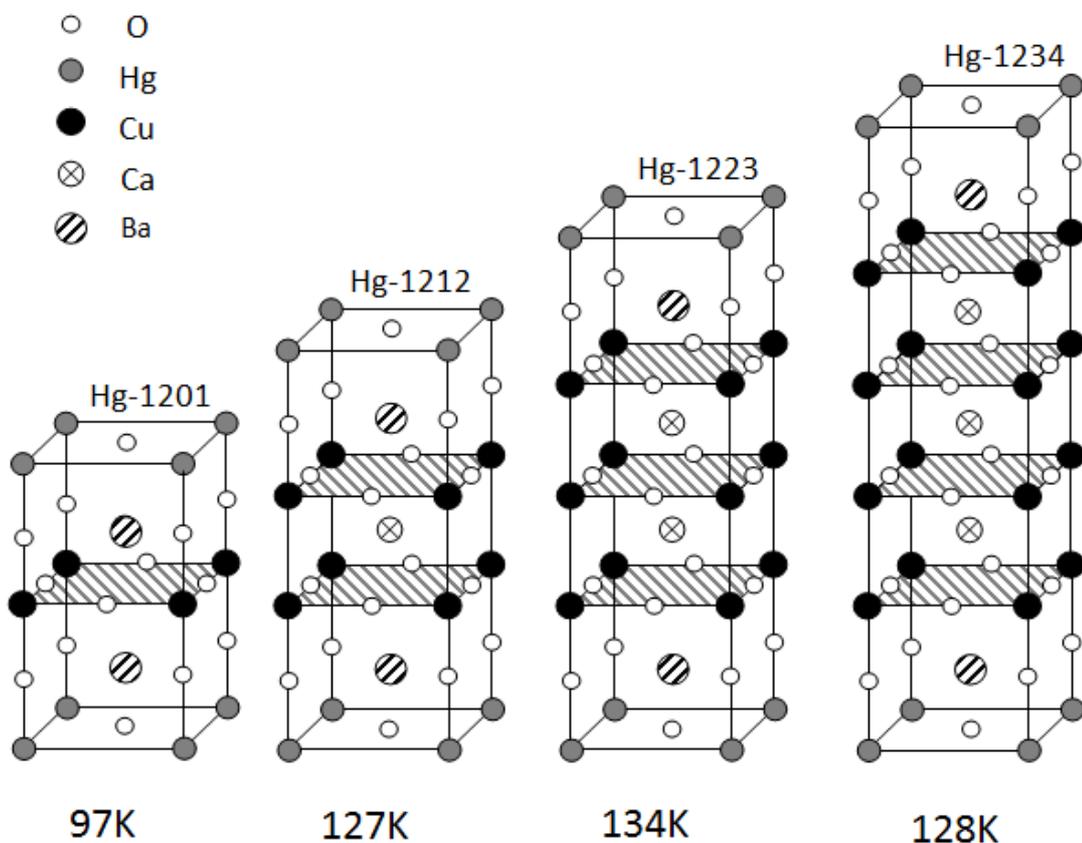


Figura 1.2 - Estrutura cristalinas da família $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ - Hg - $12(n-1)n$. Da esquerda para a direita temos $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = 4$, sendo o T_C indicado abaixo da estrutura. Todas as estruturas têm simetria $P4/mmm$ e os planos de Cu-O são ressaltados.

2 PROPRIEDADES DOS METAIS – MODELO DE PLASMA

2.1 FREQUÊNCIA DE PLASMA

O plasma consiste em um gás de íons positivos imersos em um gás de íons negativos. Este raciocínio, aplicado a um metal neutro, garante que a carga total do gás de íons positivos será igual à carga total dos do gás de íons negativos (ou de elétrons, neste caso). A tendência do plasma é se manter eletricamente neutro ou, em outras palavras, não acumular cargas em uma região específica. O choque entre as partículas será desconsiderado, pois o principal interesse está na interação entre partículas e o campo elétrico médio produzido por elas.

Ao deslocar um conjunto de elétrons a uma pequena distancia de $\xi(x)$ posição de equilíbrio no eixo x será produzido um acúmulo de cargas. A densidade de carga no elemento de volume $dx dy dz$ será dada por:

$$\rho dx dy dz = -n_e e \left[\xi(x) - \left(\xi(x) + \frac{\partial \xi(x)}{\partial x} dx \right) \right] dy dz \quad (2.1)$$

$$\rho dx dy dz = -n_e e \frac{\partial \xi(x)}{\partial x} dx dy dz \quad (2.2)$$

Onde n_e é a densidade de elétrons. Assim:

$$\rho(x) = -n_e e \frac{\partial \xi(x)}{\partial x} \quad (2.3)$$

Utilizando a Lei de Gauss:

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

A densidade de cargas será:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = - \left(\frac{n_e e}{\epsilon_0} \right) \frac{\partial \xi(x)}{\partial x} \quad (2.5)$$

Cuja integração fornece o campo elétrico na direção x:

$$E_x = - \left(\frac{n_e e}{\epsilon_0} \right) \xi(x) \quad (2.6)$$

A equação de movimento para um único elétron que foi deslocado pode ser escrita com a ajuda da Segunda Lei de Newton:

$$\mathbf{F}_R = m\mathbf{a} \quad (2.7)$$

Devido a tendência do plasma em se manter eletricamente neutro, a força que atua no sistema é uma força restauradora, permitindo reescrever a equação (2.7) como:

$$(-e)E_x + m_e \frac{\partial^2 \xi(x)}{\partial t^2} = 0 \quad (2.8)$$

A equação de movimento será obtida substituindo o valor já conhecido do campo elétrico:

$$\frac{\partial^2 \xi(x)}{\partial t^2} + \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right) \xi(x) = 0 \quad (2.9)$$

A equação de movimento do plasma descreve um movimento harmônico simples de frequência:

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (2.10)$$

As relações para a frequência de plasma para a rede iônica Ω_p é obtida de forma análoga à frequência de plasma eletrônica. Portanto, realizando as seguintes substituições $e \rightarrow Ze$, $m_e \rightarrow M$ e $n_i \rightarrow n_e/Z$ na equação (2.10):

$$\Omega_p^2 = \frac{(n_e/Z)(Ze)^2}{\epsilon_0 M} \quad (2.11)$$

A interpretação para estas substituições são devido ao fato que o átomo pode ceder Z elétrons para o sistema. Assim, o átomo inicial que era neutro passa a ter a carga positiva de Ze .

A equação (2.11) pode ser reescrita em função de ω_p^2 . Para isto basta multiplicar o numerador e o denominador por m_e :

$$\Omega_p^2 = \frac{m_e Z}{M} \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right) \quad (2.12)$$

$$\Omega_p^2 = \left(\frac{m_e Z}{M} \right) \omega_p^2 \quad (2.13)$$

Para o chumbo, por exemplo, cujo $Z = 4$, $n_e = 13,2 \times 10^{28} m^{-3}$ e $M = 3,33 \times 10^{-25} kg$ teremos $\omega_p^{Hg} = 2,05 \times 10^{16} rad/s^{-1}$ e $\Omega_p^{Hg} = 6,78 \times 10^{13} rad/s^{-1}$.

2.2 RELAÇÃO DE DISPERSÃO

As relações para ω_p^2 e Ω_p^2 , equação (2.11) e (2.12) respectivamente, foram obtidas para plasmas isolados. Em outras palavras, não foi considerado que o plasma iônico estava imerso no plasma eletrônico.

A estimativa da frequência da oscilação dos íons imersos no plasma eletrônico, ou seja, a frequência do fônon $\omega_f(\mathbf{k})$, é proveniente da Segunda Lei de Newton aplicada ao íon:

$$(Ze)E_x + M \frac{\partial^2 \xi(x)}{\partial t^2} = 0 \quad (2.14)$$

Segundo o eletromagnetismo clássico, o campo associado a uma distribuição de cargas (que neste caso é o plasma eletrônico) tem seu valor modificado em $1/K_{el}(\mathbf{k})$ (K_{el} é a constante dielétrica do meio). Assim:

$$\frac{\partial^2 \xi(x)}{\partial t^2} + \frac{n_e Z e^2}{K_{el}(\mathbf{k}) \epsilon_0 M} \xi(x) = 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial^2 \xi(x)}{\partial t^2} + \frac{\Omega_p^2}{K_{el}(\mathbf{k})} \xi(x) = 0 \quad (2.16)$$

Esta é a equação de movimento do fônon, que descreve um movimento harmônico simples cuja frequência pode ser escrita em função de Ω_p^2 :

$$\omega_f^2(\mathbf{k}) = \frac{\Omega_p^2}{K_{el}(\mathbf{k})} \quad (2.17)$$

2.3 CONSTANTE DIELETRICA DE THOMAS-FERMI PARA UM GÁS DE ELÉTRONS

Quando uma carga positiva é imersa em um gás de elétrons e fica rigidamente mantida, irá atrair elétrons deste gás, criando um acréscimo de cargas negativas ao seu redor. Para tratar este fenômeno de blindagem é conveniente introduzir dois potenciais eletrostáticos. O potencial ϕ^{ext} surge unicamente da partícula positiva e deverá satisfazer a equação de Poisson na forma:

$$-\nabla^2 \phi^{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\rho^{ext}(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (2.18)$$

Onde $\rho^{ext}(\mathbf{r})$ ¹ é a densidade de carga da partícula. O segundo potencial, ϕ é o potencial de todo o sistema, produzido pela carga positiva na nuvem de elétrons que blindam a carga.

$$-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (2.19)$$

E a densidade de carga ρ do sistema será:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{ext}(\mathbf{r}) + \rho^{ind}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

Sendo $\rho^{ind}(\mathbf{r})$ a densidade de cargas induzidas no gás de elétrons pela presença da partícula.

Realizando a transformada de Fourier para $\phi^{ext}(\mathbf{q})$ e $\rho^{ext}(\mathbf{q})$:

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \phi^{ext}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q \quad (2.21)$$

$$\rho^{ext}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \rho^{ext}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q \quad (2.22)$$

Aplicando na equação de Poisson (2.18):

$$-\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \nabla^2 \phi^{ext}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{\rho^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon_0} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q \quad (2.23)$$

$$-\int (i\mathbf{q})^2 \phi^{ext}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q = \int \frac{\rho^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon_0} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q \quad (2.24)$$

$$q^2 \phi^{ext}(\mathbf{q}) = \frac{\rho^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon_0} \quad (2.25)$$

De forma análoga, a transformada de Fourier de (2.19) fornece:

$$q^2 \phi(\mathbf{q}) = \frac{\rho(\mathbf{q})}{\epsilon_0} \quad (2.26)$$

Quando ϕ for suficientemente fraco é válida a relação de linearidade (escrita na transformada de Fourier):

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) \quad (2.27)$$

Subtraindo (2.25) de (2.26):

¹ O termo externo e o subscrito "ext" não significa que a carga está fora do metal – de fato ela está no dentro do metal – mas o termo se refere somente carga não pertencer ao sistema de elétrons.

$$q^2[\phi(\mathbf{q}) - \phi^{ext}(\mathbf{q})] = \frac{[\rho(\mathbf{q}) - \rho^{ext}(\mathbf{q})]}{\epsilon_0} \quad (2.28)$$

Juntamente com a equação (2.20):

$$\epsilon_0 q^2[\phi(\mathbf{q}) - \phi^{ext}(\mathbf{q})] = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) \quad (2.29)$$

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{\phi^{ext}(\mathbf{q})}{\left(1 - \frac{\chi(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2}\right)} \quad (2.30)$$

De acordo com o que já foi enunciado na seção anterior, o campo imerso em uma distribuição de cargas terá seu valor modificado em $1/K_{el}(\mathbf{q})$. Por comparação chega-se a relação:

$$K_{el}(\mathbf{q}) = 1 - \frac{\chi(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2} = 1 - \frac{1}{\epsilon_0 q^2} \frac{\rho^{ind}(\mathbf{q})}{\phi(\mathbf{q})} \quad (2.31)$$

Onde, para achar a constante dielétrica, é necessário obter a carga induzida e o campo elétrico total. A teoria de Thomas-Fermi é útil neste momento pois fornece a relação entre $\rho^{ind}(\mathbf{q})$ e $\phi(\mathbf{q})$.

Para se obter $\rho^{ind}(\mathbf{q})$ é necessário observar que, caso ϕ varia lentamente com a posição \mathbf{r} , a energia do elétron livre é modificada pelo potencial total local, e será fornecida por:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - e\phi(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

A equação (2.32) só tem sentido em termos de pacotes de onda. Estes pacotes terão um acréscimo na posição da ordem de $1/k_f$, onde k_f é o comprimento de onda de Fermi, requerendo que $\phi(\mathbf{r})$ varie lentamente na escala de k_f . Em termos dos componentes de Fourier isto significa que o cálculo será confiável somente com valores de $\chi(\mathbf{q})$ quando $q \ll k_f$.

A densidade de elétrons na presença da carga externa é calculada pela distribuição de Fermi-Dirac, onde $\beta = 1/Tk_B$ e a energia do elétron é dada por (2.32):

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{1}{e^{\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - e\phi(\mathbf{r}) - \mu\right)\right]} + 1} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \quad (2.33)$$

A densidade inicial, onde $\phi(\mathbf{r})$ é nulo, é calculada de forma semelhante:

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{e^{\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu\right)\right]} + 1} \quad (2.34)$$

Combinando (2.34) e (2.35),

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = -e n(\mathbf{r}) + e n_0(\mu) \quad (2.35)$$

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = -e [n(\mu - e\phi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)] \quad (2.36)$$

Como $\phi(\mathbf{r})$ é pequeno, é válida a expansão de $n(\mu - e\phi(\mathbf{r}))$ em série de Taylor em primeira ordem:

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = -e \left[n_0(\mu) - e\phi(\mathbf{r}) \frac{\partial n_0(\mu)}{\partial \mu} - n_0(\mu) \right] \quad (2.37)$$

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = \left(-e^2 \frac{\partial n_0(\mu)}{\partial \mu} \right) \phi(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

Comparado com a equação (2.27):

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (2.39)$$

Esta expressão independe de \mathbf{q} . Substituindo na constante dielétrica de Thomas-Fermi (2.31):

$$K_{el}(\mathbf{q}) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (2.40)$$

Definindo o vetor de onda de Thomas-Fermi como:

$$k_0^2 \equiv \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (2.41)$$

E assim a constante dielétrica de Thomas-Fermi é dada por:

$$K_{el}(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad (2.42)$$

2.4 RELAÇÃO DE DISPERSÃO (CONTINUAÇÃO)

A relação de dispersão (2.17) pode ser reescrita utilizando as relações de Thomas-Fermi² (2.42):

² A transformada de Fourier tomada antes no espaço geral \mathbf{q} é feita agora no espaço dos \mathbf{k} ,

$$\omega_f^2(\mathbf{k}) = \frac{\Omega_p^2}{1 + \frac{k_0^2}{k^2}} \quad (2.43)$$

Note que para um gás de elétrons livres, quando $T \ll T_F$, a derivada $\partial n_0 / \partial \mu$ é simplesmente a densidade de níveis na energia de Fermi:

$$\frac{\partial n_0}{\partial \mu} = g(\epsilon_F) = \frac{m_e k_F}{\hbar^2 \pi^2} \quad (2.44)$$

O que significa que a equação (2.41) pode ser reescrita como:

$$k_0^2 = \frac{e^2 m_e k_F}{\epsilon_0 \hbar^2 \pi^2} \quad (2.45)$$

Logo, a equação (2.43) para $k \ll k_F$ (equivalente a $k \ll k_0$) torna-se:

$$\omega_f^2(\mathbf{k}) = \Omega_p^2 \frac{k^2}{k_0^2} \quad (2.46)$$

Comparando com a relação elementar da frequência de uma onda e sua velocidade de propagação:

$$\omega(\mathbf{k}) \approx vk \quad (2.47)$$

Então a velocidade de propagação do fônon será:

$$v_{ion} = \frac{\Omega_p^2}{k_0^2} = \frac{Z m_e}{M} \frac{\omega_p^2}{k_0^2} \quad (2.48)$$

Substituindo (2.10) e (2.45) em (2.48):

$$v_{ion} = \frac{Z m_e}{M} \frac{\left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)}{\left(\frac{e^2 m_e k_F}{\epsilon_0 \hbar^2 \pi^2} \right)} \quad (2.49)$$

$$v_{ion} = \frac{Z m_e \hbar^2 \pi^2 n_e}{M m_e^2 k_F} \quad (2.50)$$

A densidade de elétrons pode ser escrita em função do vetor de onda de Fermi:

$$n_e = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.51)$$

Substituindo em (2.50):

$$v_{ion} = \frac{Zm_e}{M} \frac{\hbar^2 \pi^2 \left(\frac{k_F^3}{3\pi^2} \right)}{m_e^2 k_F} \quad (2.52)$$

Sabendo que a velocidade de Fermi é dada por:

$$v_F = \left(\frac{\hbar}{m} \right) k_F \quad (2.53)$$

Substituindo em (2.52), é obtida a relação entre a velocidade de propagação do fônon e a velocidade de Fermi:

$$v_{ion}^2 = \frac{Zm_e}{3M} v_F^2 \quad (2.54)$$

2.5 PROPAGAÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA EM UM GÁS DE PARTÍCULAS CARREGADAS

Considerando uma onda eletromagnética de comprimento de onda grande tal que a velocidade característica da partícula prevê deslocamentos pequenos, o que significa que cada partícula experimentará um campo aproximadamente constante em seu livre caminho médio.

O campo elétrico oscilante pode ser escrito como:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.55)$$

As soluções cujo momento está em fase com o campo elétrico serão:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.56)$$

Aplicando a Segunda Lei de Newton em um único elétron do gás:

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -e\mathbf{E}(t) \quad (2.57)$$

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega) e^{-i\omega t} = -e\mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.58)$$

$$\mathbf{p}(\omega) = \frac{e}{i\omega} \mathbf{E}(\omega) \quad (2.59)$$

Usando a relação entre densidade de corrente e momento:

$$\mathbf{j} = -ne \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (2.60)$$

Reescrevendo (2.59):

$$\mathbf{j}(\omega) = \frac{ine^2}{m\omega} \mathbf{E}(\omega) \quad (2.61)$$

Portanto, nesta aproximação:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.62)$$

Onde a condutividade AC, $\sigma(\omega)$, é dada por:

$$\sigma(\omega) = \frac{ine^2}{m\omega} \quad (2.63)$$

Com auxílio das equações de Maxwell é possível escrever a permissividade do meio. Aplicando o rotacional na terceira equação de Maxwell, que relaciona o campo elétrico com a derivada temporal do campo magnético:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla \times \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) \quad (2.64)$$

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla \times \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) \quad (2.65)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \nabla \times \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) \quad (2.66)$$

O único campo magnético que o sistema possui é o induzido pela variação de \mathbf{E} . Portanto, é esperado que \mathbf{E} e \mathbf{B} tenham a mesma dependência temporal de $e^{-i\omega t}$ e que a equação (2.66) seja reescrita como:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -i\omega \nabla \times \mathbf{B} \quad (2.67)$$

Utilizando a quarta equação de Maxwell, que relaciona o campo magnético com as correntes, é obtido:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.68)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -i\omega \mu_0 \left(\mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.69)$$

Substituindo (2.62):

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = -i\omega \mu_0 \left(\sigma \mathbf{E} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.70)$$

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = -i\omega \mu_0 \left(\frac{ine^2}{m\omega} \mathbf{E} - i\omega \varepsilon_0 \mathbf{E} \right) \quad (2.71)$$

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \omega^2 \mu_0 \left[\varepsilon_0 \left(1 - \frac{ne^2}{m\omega^2 \varepsilon_0} \right) \right] \mathbf{E} \quad (2.72)$$

Sendo que termo entre colchetes é a permissividade do meio. Substituindo (2.10) na relação da permissividade:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (2.73)$$

Isto significa que para um gás de elétrons a constante dielétrica será:

$$K_{el}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.74)$$

Para um gás de íons a relação será análoga:

$$K_{ions}(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.75)$$

2.6 CONSTANTE DIELÉTRICA DO METAL

As análises das seções anteriores foram baseadas no modelo de gás de elétrons, que trata os íons da rede como um fundo de cargas positivas inertes (a exceção da seção 2.3). Isto ignora o fato de que uma fonte externa pode induzir campos em um metal pela distorção da distribuição dos íons, bem como a distribuição dos elétrons. Muitas vezes é necessário considerar a análise de uma fonte externa atuando em todas as partículas carregadas do metal – os íons e elétrons.

A constante dielétrica total do metal é definida como a constante de proporcionalidade entre a transformada de Fourier do potencial total e a transformada de Fourier do potencial da carga externa:

$$K\phi^{total} = \phi^{ext} \quad (2.76)$$

Repare que ao tomar o gradiente de (2.76) é obtido:

$$K\nabla\phi^{total} = \nabla\phi^{ext} \quad (2.77)$$

$$K\mathbf{E} = \mathbf{D} \quad (2.78)$$

É instrutivo relacionar a constante dielétrica total K com a constante dielétrica do gás eletrônico sozinho K^{el} , a constante dielétrica dos íons nus sozinhos K_{bare}^{ion} ³ e a

³ *Bare* em inglês significa nu.

constante dielétrica associada aos íons vestidos $K_{dressed}^{ion}$ ⁴ – descreve o conjunto de “partículas” (íons com sua nuvem de blindagem eletrônica) interagindo através do potencial de interação blindado V^{eff} .

Caso o meio seja considerado os elétrons sozinhos como meio e os íons como cargas externa explícita:

$$K^{el}\phi^{total} = \phi^{ext} + \phi^{ion} \quad (2.79)$$

Considerando, agora, um meio de íons pelados (sozinhos) e os elétrons como cargas externas:

$$K_{bare}^{ion}\phi^{total} = \phi^{ext} + \phi^{el} \quad (2.80)$$

Somando as duas últimas equações, (2.79) e (2.80):

$$(K^{el} + K_{bare}^{ion})\phi^{total} = \phi^{ext} + (\phi^{ext} + \phi^{ion} + \phi^{el}) \quad (2.81)$$

Substituindo (2.76) e considerando $\phi^{total} = \phi^{ext} + \phi^{ion} + \phi^{el}$:

$$(K^{el} + K_{bare}^{ion})\phi^{total} = K\phi^{total} + \phi^{total} \quad (2.82)$$

Logo:

$$K = K^{el} + K_{bare}^{ion} - 1 \quad (2.83)$$

A equação (2.83) fornece a constante dielétrica do metal em termos dos elétrons e dos íons nus, entretanto, é mais conveniente expressá-la em termos dos íons vestidos. Para descrever a resposta de um metal para um potencial externo nestas condições é preciso notar que, além de “vestir” os íons, os elétrons também tendem a blindar o potencial externo, ou seja, o potencial externo a ser blindado pelos íons vestido não é o potencial externo nu, mas o potencial externo eletronicamente blindado.

Deste modo a resposta do metal pelo potencial ϕ^{ext} pode ser visto com a resposta do conjunto de íons para o potencial $(1/K^{el})\phi^{ext}$. Logo:

$$\phi^{total} = \frac{1}{K_{dressed}^{ion}} \frac{1}{K^{el}} \phi^{ext} \quad (2.84)$$

Substituindo (2.76):

⁴ *Dressed* em inglês significa vestido (adjetivo).

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{dressed}^{ion}} \frac{1}{K^{el}} \quad (2.85)$$

Substituindo, agora, a equação (2.83) em (2.87):

$$\frac{1}{K^{el} + K_{bare}^{ion} - 1} = \frac{1}{K_{dressed}^{ion}} \frac{1}{K^{el}} \quad (2.86)$$

$$\frac{1}{K^{el}} \frac{1}{1 + \frac{K_{bare}^{ion} - 1}{K^{el}}} = \frac{1}{K_{dressed}^{ion}} \frac{1}{K^{el}} \quad (2.87)$$

$$K_{dressed}^{ion} = 1 + \frac{K_{bare}^{ion} - 1}{K^{el}} \quad (2.88)$$

Para estudar a importância quantitativa da contribuição iônica para a constante dielétrica, será usada as expressões mais simples disponíveis para K^{el} e K_{bare}^{ion} . Para o primeiro, é possível usar o resultado de Thomas-Fermi. Para o último será usado a constante dielétrica para um gás de partículas carregadas. Desta forma:

$$K_{bare}^{ion}(\mathbf{q}, \omega) \approx K_{bare}^{ion}(0, \omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.89)$$

$$K^{el}(\mathbf{q}, \omega) \approx K^{el}(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad (2.90)$$

Relembrando que a condição para (2.89) é de $\omega \gg qv_{ion}$ e para (2.90) é de $\omega \ll qv_F$. Isto significa que para as duas aproximações serem válidas simultaneamente, é necessário que $v_F \gg qv_{ion}$. Então, da equação (2.83), a constante dielétrica total pode ser reescrita como:

$$K = \left(1 + \frac{k_0^2}{q^2}\right) + \left(1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}\right) - 1 \quad (2.91)$$

$$K = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} + \frac{k_0^2}{q^2} \quad (2.92)$$

E a constante dielétrica dos íons vestidos (2.88):

$$K_{dressed}^{ion} = 1 + \frac{\left(1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}\right) - 1}{K^{el}} \quad (2.93)$$

$$K_{dressed}^{ion} = 1 - \left(\frac{\Omega_p^2}{K^{el}}\right) \frac{1}{\omega^2} \quad (2.94)$$

Substituindo (2.17), é obtido:

$$K_{dressed}^{ion} = 1 - \frac{\omega^2(\mathbf{q})}{\omega^2} \quad (2.95)$$

Repare que $K_{dressed}^{ion}$ tem a mesma forma de K_{bare}^{ion} , com a frequência do fônon nú substituída pela frequência do íon vestido.

Portanto, como resultado final para a constante dielétrica do meio, é obtido o seguinte resultado a partir de (2.85):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\omega_f^2(\mathbf{q})}{\omega^2}\right)} \frac{1}{\left(1 + \frac{k_0^2}{q^2}\right)} \quad (2.96)$$

$$\frac{1}{K(\omega, \mathbf{q})} = \left(1 + \frac{\omega_f^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{q})}\right) \left(\frac{q^2}{q^2 + k_0^2}\right) \quad (2.97)$$

2.7 INTERAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON EFETIVA

Em um metal, os íons, juntamente com suas nuvens eletrônicas, modificam a interação elétron-elétron pela alteração da constante dielétrica do meio. Para isto, será utilizado a constante dielétrica total obtida em (2.97) e a interação coulombiana entre elétrons será reescrita como:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 q^2} \rightarrow \frac{e^2}{4\pi(\epsilon_0 K)q^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(q^2 + k_0^2)} \left(1 + \frac{\omega_f^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{q})}\right) \quad (2.98)$$

Onde $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

O primeiro termo desta correção é o potencial coulombiano blindado e o segundo termo provém da ação dos íons, que não é instantânea, mas limitada à velocidade de propagação das ondas elásticas na rede (os fônons); i. e., trata-se de um fator de correção para uma interação mediada pelos fônons (também chamada de interação elétron-fônon-elétron).

Para descrever a interação entre os elétrons é necessário saber como ω e \mathbf{k} dependem do números quânticos do par. É razoável tomar as frequências angulares (i.e., a energia dividida por \hbar) dos níveis eletrônicos. Então, dado dois elétrons com vetores de onda \mathbf{k} e \mathbf{k}' , e energias $\epsilon_{\mathbf{k}}$ e $\epsilon_{\mathbf{k}'}$, a interação efetiva será:

$$V_{k,k'}^{eff} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(q^2 + k_0^2)} \left(1 + \frac{\omega_f^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{q})} \right) \quad (2.99)$$

Onde:

$$\omega = \frac{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})}{\hbar} \quad (2.100)$$

Repare que:

- Se $\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} < \hbar\omega(\mathbf{q})$, a interação terá sinal negativo. Isto significa que a interação é atrativa;
- Se $\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} > \hbar\omega_D$, a interação será repulsiva, pois ω_D é o limite superior para os fônons acústicos;

A frequência média dos fônons da rede típica é chamada de ω_L . Repare na Figura 2.1 que a densidade de estados $D(\omega)$ é proporcional a ω^2 em um pequeno intervalo. Fisicamente a aproximação só será válida quando o material comportá-se como um meio elástico contínuo.

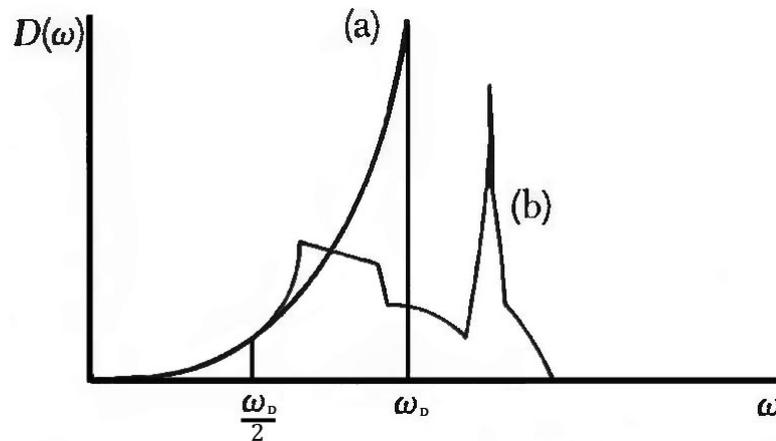


Figura 2.1 – Densidade de estados em função de frequência (a) para um sólido ideal; (b) para um sólido real. Nos sólidos reais, a densidade de estados é proporcional a ω^2 para pequenos valores de ω , mas apresenta descontinuidades em pontos em que a velocidade de grupo se anula

Portanto, a frequência média ω_L pode ser aproximada por:

$$\omega_L \approx \frac{\omega_D}{2} \quad (2.101)$$

Para uma consulta completa das deduções deste capítulo, *vide* “Solid State Physics” de Ashcrof e Mermin [20].

2.8 PARES DE COOPER

Considere o caso de dois elétrons não-interagentes com momento \mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2 . A função de onda de dois elétrons é dada por:

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \quad (2.102)$$

$$\varphi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \psi(\mathbf{p}_1)\psi(\mathbf{p}_2) \quad (2.103)$$

Onde $\psi(\mathbf{p}_1)$ e $\psi(\mathbf{p}_2)$ são funções de Bloch, ou seja, respeitam a periodicidade da rede cristalina.

Se há interação entre pares de elétrons, que causa espalhamento dos elétrons juntamente com a troca de seus momentos, o efeito dessa interação é misturar as autofunções de modo que a autofunção de dois elétrons tenha a forma:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i,j} a_{i,j} \varphi(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \sum_{i,j} a_{i,j} \psi(\mathbf{p}_i)\psi(\mathbf{p}_j) \quad (2.104)$$

A função de onda $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tem o significado de que os dois elétrons espalham-se, repetidamente, um ao outro, de tal maneira que seus momentos individuais trocam constantemente, e $|a_{i,j}|^2$ fornece a probabilidade de achar os elétrons a cada instante, com os momentos individuais \mathbf{p}_i e \mathbf{p}_j .

É importante ter em mente que o momento total é conservado nestas interações:

$$\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j = \text{constante} = \mathbf{p} \quad (2.105)$$

Se a interação é atrativa, a energia potencial resultante é negativa. Assim, depois de um período de tempo durante o qual há muitos eventos de espalhamento, a energia dos dois elétrons é diminuída pela média temporal desta energia potencial negativa. A quantidade desse decréscimo é proporcional ao número de eventos de espalhamento possíveis⁵.

Considerando dois elétrons adicionados a um metal no zero absoluto, os mais baixos valores de energia ϵ_i e ϵ'_i que satisfazem $\epsilon_i - \epsilon'_i \approx \hbar\omega(\mathbf{q})$, e estão acima de ϵ_F , estão dentro de uma faixa de energia:

⁵ Na aproximação de Cooper [6] o potencial atrativo:

$$V_{k,k'} = \begin{cases} -V & \text{para } \mathbf{k}_F < \mathbf{k}, \mathbf{k}' < \mathbf{k}_F + \Delta\mathbf{k} \\ 0 & \text{para } \mathbf{k}, \mathbf{k}' > \mathbf{k}_F + \Delta\mathbf{k} \end{cases} \quad (2.106)$$

Onde $\Delta\mathbf{k}$ é o intervalo a partir de \mathbf{k}_F onde a interação é atrativa.

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (2.107)$$

$$\epsilon + \Delta\epsilon = \frac{(p + \Delta p)^2}{2m} \approx \frac{p^2}{2m} + \frac{\mathbf{p} \cdot \Delta \mathbf{p}}{2m} \quad (2.108)$$

Onde \mathbf{p}_i e \mathbf{p}'_i devem estar na faixa:

$$\Delta p = \frac{m\hbar\omega_L}{p_F} \quad (2.109)$$

Do momento de Fermi, p_F . O valor de ω_L é fornecido pela equação (2.101).

Considerando a obrigatoriedade, para uma interação ser atrativa, que:

$$p_F < |\mathbf{p}_i| < p_F + \Delta p \quad (2.110)$$

$$p_F < |\mathbf{p}_j| < p_F + \Delta p \quad (2.111)$$

É possível fazer a seguinte construção esquemática (Figura 2.2) para visualizar a condição para \mathbf{p} tal que os números de pares possíveis seja máximo:

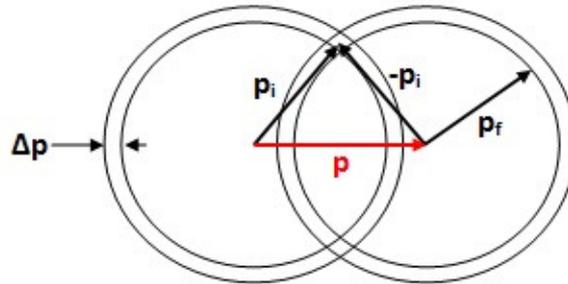


Figura 2.2 – Esquema da interação de dois elétrons. Cada círculo representa o momento de um elétron, sendo que o momento só poderá assumir valores na região do anel de \mathbf{p}_i a $\Delta\mathbf{p}_i$. De vermelho o momento linear total, que deverá ser conservado na interação.

Desta forma, o número de pares será máximo em $\mathbf{p} = 0$, ou seja, $\mathbf{p}_i = -\mathbf{p}_j$. Portanto, esta condição implica o maior número de espalhamentos possíveis e por isto o maior decréscimo em energia.

A condição essencial para que $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ represente dois elétrons com a energia potencial mais baixa possível é, portanto, que a função de onda seja construída das auto funções da forma $\psi(\mathbf{p}_i \uparrow)\psi(-\mathbf{p}_i \downarrow)$:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i a_i \varphi(\mathbf{p}_i \uparrow, -\mathbf{p}_i \downarrow) \quad (2.112)$$

A expressão (2.112) implica que no par de Cooper o momento de cada elétron do par não pode ser mais especificado. A energia cinética do par é dada por:

$$W_{par} = 2 \sum_i |a_i|^2 \left(\frac{p_i^2}{2m} \right) \quad (2.113)$$

Mas pela condição $|p_i| < p_F$, equação (2.110), a equação (2.113) pode ser reescrita como:

$$W_{par} > 2 \sum_i |a_i|^2 \epsilon_F \quad (2.114)$$

Como a somatória de todas as probabilidades que o sistema pode assumir deve ser igual a um, conclui-se que:

$$W_{par} > 2\epsilon_F \quad (2.115)$$

Mas, Cooper mostrou que, na formação do par com momentos iguais e opostos, o decréscimo na energia potencial devido à interação entre elétrons supera a quantidade pela qual a energia cinética está em excesso de $2\epsilon_F$

Isto significa que, em $T = 0 K$, é mais favorável energeticamente que os dois elétrons adicionados fiquem numa faixa Δp de p_F , fornecida em (2.109), com momentos opostos, do que em p_F sem interagir.

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{k > k_F} a_k e^{ik \cdot \mathbf{r}_1} e^{ik \cdot \mathbf{r}_2} \quad (2.116)$$

O acoplamento singlete, que tem energia mais baixa, será:

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \sum_{k > k_F} a_k \cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \quad (2.117)$$

Sendo que foi definido:

$$\alpha \equiv \text{spin up } \uparrow \quad (2.118)$$

$$\beta \equiv \text{spin down } \downarrow \quad (2.119)$$

Inserindo na equação de Schrödinger do problema:

$$[H + V]\Phi_0 = E\Phi_0 \quad (2.120)$$

Sendo que E é a energia total do elétron. Utilizando a aproximação de Cooper, equação (2.106):

$$(\epsilon - 2\epsilon_k)a_k = \sum_{k>k_F} a_k V_{k,k'} \quad (2.121)$$

Sendo que $V_{k,k'}$ é dado pela aproximação de Cooper, logo:

$$a_k = \frac{V}{(2\epsilon_k - \epsilon)} \sum_{k'} a_{k'} \quad (2.122)$$

Realizando a somatória de ambos os lados:

$$\sum_{k>k_F} a_k = \sum_{k>k_F} \frac{V}{(2\epsilon_k - \epsilon)} \sum_{k'>k_F} a_{k'} \quad (2.123)$$

Cancelando a somatória dos coeficientes, obtem-se que:

$$\frac{1}{V} = \sum_{k>k_F} \frac{1}{(2\epsilon_k - \epsilon)} \quad (2.124)$$

Substituindo a soma por uma integral com $N(0)$ denotando a densidade de estados no nível de Fermi, para elétrons de uma orientação de spin, é obtido:

$$\frac{1}{V} = N(0) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_L} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E} \quad (2.125)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} N(0) \ln \left[\frac{2\epsilon_F + 2\hbar\omega_L - E}{2\epsilon_F - E} \right] \quad (2.126)$$

Para um potencial fraco, $N(0)V \ll 1$:

$$E \approx 2\epsilon_F - 2\hbar\omega_L e^{-2/N(0)V} \quad (2.127)$$

Desta forma, conclui-se que a energia cinética do par, W , é maior que $2\epsilon_F$, mas a energia total do par, E , é menor que $2\epsilon_F$, não importando quão fraco seja V .

3 EFEITO CASIMIR

3.1 VÁCUO QUÂNTICO

A idéia mais simples de vácuo é a total ausência de moléculas e átomos, tornando tal espaço livre de matéria. Porém, com o avanço do eletromagnetismo descobriu-se que, mesmo em uma região livre de matéria, as ondas eletromagnéticas podem se propagar. A idéia inicial de vácuo deve ser atualizada para uma região que não possui matéria nem ondas eletromagnéticas: um espaço completamente vazio e inerte.

No ano de 1926 os físicos alemães Max Born (1882-1970), Werner Heisenberg (1901-1976) e Pascual Jordan (1902-1980) uniram a recém-criada teoria quântica, que lida com fenômenos na escala atômica e molecular, ao eletromagnetismo. Nesta nova teoria, chamada teoria quântica do eletromagnetismo, previu que o vácuo perfeito deve ser visto como um espaço no qual pequenas e rápidas flutuações do campo eletromagnético ocorrem a todo o momento e em toda parte. Esta idéia está baseada no princípio da incerteza de Heisenberg, que diz que não é possível medir com precisão absoluta tempo e energia simultaneamente. O limite de precisão é fornecido por:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.1)$$

onde o símbolo Δ significa incerteza da medida.

Constata-se, então, que as flutuações de energia geradas pelas ondas eletromagnéticas podem surgir no espaço, mas seu “tempo de existência” deverá respeitar o princípio de incerteza. Este fenômeno é constantemente chamado de flutuação quântica.

O princípio da incerteza de Heisenberg aparece freqüentemente escrito como:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.2)$$

Esta “nova versão” é complementar a apresentada anteriormente e não a contradiz.

Para ilustrar o princípio da incerteza podemos utilizar o oscilador harmônico simples quântico, OHSQ (partícula aprisionada por um potencial proporcional ao quadrado

da posição). É comum pensar que no estado fundamental do OHSQ a partícula está em uma posição bem determinada e com velocidade nula, porém tal pensamento viola o princípio da incerteza. O estado fundamental do OHSQ deverá obedecer o princípio da incerteza, o que significa que a partícula deverá ter momento (ou energia cinética) não nulo e sua posição deverá variar. Este raciocínio informa que a energia nula é um estado não acessível ao sistema.

Utilizando cálculos elementares da mecânica quântica chega-se na expressão da energia do OHSQ [21]:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.3)$$

onde n é o nível de excitação da partícula. Obviamente o estado fundamental é dado quando n é nulo, portanto:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (3.4)$$

A onda eletromagnética quantizada possui comportamento de OHSQ com frequência e nível de energia bem determinados. A quantização do campo eletromagnético gera um comportamento de OHS no próprio campo, sendo que os modos de energia que o campo assume são alterados pela absorção ou emissão de um pacote de energia: o fóton. Para obedecer ao princípio de incerteza, esses modos nunca podem assumir frequência nula. Então, por mais que se tente anular o campo, em uma determinada região sempre vai restar uma energia residual. Esta energia residual é conhecida como energia de ponto zero. No espaço livre as ondas eletromagnéticas não tem condições de contorno para respeitar e por isso todas as frequências são possíveis para o sistema. Obviamente a expressão para a energia de ponto zero irá divergir:

$$E_0^{livre} = \sum \frac{\hbar\omega}{2} \rightarrow \infty \quad (3.5)$$

Já quando é imposto condições de contorno, como placas perfeitamente condutoras paralelas, só serão permitidos certos modos vibracionais da onda eletromagnética (cada modo será identificado pelo sub-índice n). A energia de ponto zero nessa situação também irá divergir:

$$E_0^{placas} = \sum_n \frac{\hbar\omega_n}{2} \rightarrow \infty \quad (3.6)$$

A região externa as placas não possui condições de contorno, então podemos reproduzir o mesmo resultado do espaço livre. A Figura 3.1 permite a visualização do campo eletromagnético nesta situação.

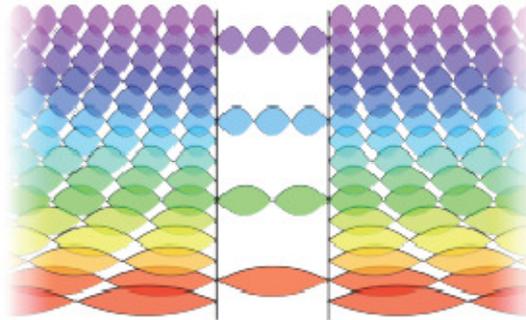


Figura 3.1 – Ondas eletromagnéticas no interior e no exterior de duas placas condutoras paralelas. Repare que no interior aparecem valores quantizados devido às condições de contorno.

Apesar da divergência das somatórias, a diferença entre elas possui um resultado finito e de importante significado físico: as placas se atraem, mesmo descarregadas. Esta teoria foi originalmente proposta por Casimir [22] e confirmada com boa precisão experimental por Lamoreaux [24] e por Mohideen e Roy [25][26].

3.2 EFEITO CASIMIR EM DUAS PLACAS CONDUTORAS DESCARREGADAS E PARALELAS

Casimir mostrou em 1948 [22] que duas placas perfeitamente condutoras paralelas e descarregadas se atraem devido à energia de ponto zero. Para resgatar este resultado, primeiro iremos considerar uma cavidade ressonante em formato de paralelepípedo regular. Ao fazer com que o comprimento de dois lados desse paralelepípedo tenda ao infinito, resgataremos a condição de dois planos paralelos próximos.

No espaço livre não temos restrições às ondas, todos módulos vibracionais são permitidos. Diferentemente, na região interna à cavidade ressonante, a onda eletromagnética deve ser nula na superfície da placa condutora. Tomando a cavidade ressonante de comprimento $L_x = L_y = L$ e L_z , as soluções da equação de onda que satisfazem as condições de contorno são [23]:

$$\varphi_x(x, y, z) \propto \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (3.7)$$

$$\varphi_y(x, y, z) \propto \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \quad (3.8)$$

$$\varphi_z(x, y, z) \propto \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) \quad (3.9)$$

Onde deve-se respeitar a condição dos número de onda:

$$k_x = \frac{l\pi}{L} \quad (3.10)$$

$$k_y = \frac{m\pi}{L} \quad (3.11)$$

$$k_z = \frac{n\pi}{L_z} \quad (3.12)$$

E l , m e n devem pertencer aos números naturais. A freqüência de oscilação será, baseada nos valores do número de onda:

$$\omega_{l,m,n} = k_{l,m,n} c = \pi c \sqrt{\left(\frac{l}{L}\right)^2 + \left(\frac{m}{L}\right)^2 + \left(\frac{n}{L_z}\right)^2} \quad (3.13)$$

A energia de ponto zero dentro da cavidade será a somatória das freqüências acima, porém deve-se levar em conta são permitidas duas polarizações independentes. Para contabilizar, multiplicamos a energia de ponto zero pelo fator dois:

$$2 \sum_{l,m,n} \frac{\hbar \omega_{l,m,n}}{2} = \sum_{l,m,n} \hbar c \sqrt{\left(\frac{\pi l}{L}\right)^2 + \left(\frac{\pi m}{L}\right)^2 + \left(\frac{\pi n}{L_z}\right)^2} \quad (3.14)$$

Devemos lembrar que quando um dos coeficientes for nulo, a onda não possui a liberdade de polarização e por isso, ao lado direito da equação, a contribuição do respectivo coeficiente nulo deve ser dividida por dois.

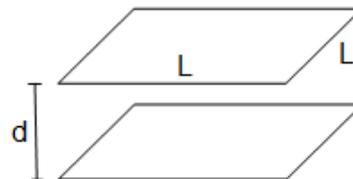


Figura 3.2 – Placas condutoras paralelas de área L^2 separadas por uma distância d . Assume-se que a placa inferior está no plano xy na origem do sistema.

Na situação física de interesse (Figura 3.2), o comprimento L é muito grande se comparado a L_z , que terá seu valor de d . Se L é muito grande, os fatores l/L e m/L

serão muito pequenos e a somatória pode ser tratada como uma integral a partir da substituição:

$$\sum_l g(\mathbf{r}) \rightarrow \int g(\mathbf{r}) \frac{L}{\pi} dk_x \quad (3.15)$$

Então, a energia de ponto zero no espaço com as placas será:

$$E(d) = 2 \sum_{l,m,n} \frac{\hbar\omega_{l,m,n}}{2} \rightarrow \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \hbar c \sum_{n=0}^{\infty} \iint \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \left(\frac{\pi n}{d}\right)^2} dk_x dk_y \quad (3.16)$$

A situação física que simula o espaço livre é quando tendemos a distância entre as placas ao infinito, e para esta situação a energia de ponto zero será:

$$E(\infty) = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \frac{d}{\pi} \hbar c \iiint \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} dk_x dk_y dk_z \quad (3.17)$$

A energia potencial do sistema quando as placas estão separadas a uma distância d é a energia requerida para a formação do sistema trazendo as placas do infinito até a distância d . Assim:

$$U(d) = E(d) - E(\infty) \quad (3.18)$$

$$U(d) = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \hbar c \left[\sum_{n=0}^{\infty} \iint \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \left(\frac{\pi n}{d}\right)^2} dk_x dk_y - \frac{d}{\pi} \iiint \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} dk_x dk_y dk_z \right] \quad (3.19)$$

Mesmo que ambos fatores sejam infinitos, a diferença entre eles será um valor finito de significado físico importante. Para contabilizar, pode-se trabalhar com coordenadas polares no plano paralelo entre as placas. Seja u o raio polar (referente aos números de onda paralelos à placa) e θ o ângulo polar, a energia potencial do sistema será reescrita como:

$$U(d) = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \hbar c \left[\sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} \sqrt{u^2 + \left(\frac{\pi n}{d}\right)^2} u du - \frac{d}{\pi} \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} \sqrt{u^2 + k_z^2} u du \right] \quad (3.20)$$

Os limites de integração do ângulo polar θ são de 0 a $\pi/2$ pois os valores do número de onda devem ser positivos.

Agora deve-se introduzir uma função de corte⁶ que limita o comportamento da integral. Esta função de corte, $f(k_z) = f(\sqrt{u^2 + k_z^2})$, deverá ter as características que:

$$f(k \rightarrow 0) \approx 1 \quad (3.21)$$

$$f(k \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (3.22)$$

Fisicamente estas características estão relacionadas com o fato que as placas não oferecem obstáculo para ondas de frequência alta (ou número de onda grande). Já para frequências baixas as placas conseguirão zerar o campo eletromagnético.

A equação (3.20) será reescrita utilizando a função de corte:

$$U(d) = \frac{L^2 \hbar c}{\pi^2} \left(\frac{\pi}{2} \right) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \sqrt{u^2 + \left(\frac{\pi n}{d} \right)^2} f \left(\sqrt{u^2 + \left(\frac{\pi n}{d} \right)^2} \right) u du \right. \\ \left. - \frac{d}{\pi} \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} \sqrt{u^2 + k_z^2} f \left(\sqrt{u^2 + k_z^2} \right) u du \right] \quad (3.23)$$

Fazendo as substituições:

$$x = \frac{u^2 d^2}{\pi^2} \quad \rightarrow \quad dx = \frac{2d^2 u}{\pi^2} du \quad (3.24)$$

$$k = \frac{k_z d}{\pi} \quad \rightarrow \quad dk = \frac{d}{\pi} dk_z \quad (3.25)$$

A expressão (3.23) será:

$$U(d) = \frac{L^2 \hbar c}{2\pi} \left(\frac{\pi^2}{2d^2} \right) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \left(\frac{\pi}{d} \right) \sqrt{x + n^2} f \left(\frac{\pi}{d} \sqrt{x + n^2} \right) dx \right. \\ \left. - \frac{d}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\pi}{d} dk_z \int_0^{\infty} \frac{d}{\pi} \sqrt{x + k^2} f \left(\frac{\pi}{d} \sqrt{x + k^2} \right) dx \right] \quad (3.26)$$

Definindo:

$$F(k) \equiv \int_0^{\infty} \sqrt{x + k^2} f \left(\frac{\pi}{d} \sqrt{x + k^2} \right) dx \quad (3.27)$$

⁶ Frequentemente encontrada na literatura como *cutoff function*.

E a diferença potencial entre as placas será:

$$U(d) = \frac{\pi^2 L^2 \hbar c}{4d^3} \left[\frac{1}{2} F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(k) - \int_0^{\infty} F(k) dk_z \right] \quad (3.28)$$

Relembrando que o fator meio multiplicando o $F(0)$ refere-se a uma única liberdade de polarização quando o $n = 0$. Para contabilizar a diferença de potencial será feito o uso da fórmula da somatória de Euler-Maclaurin [27]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} F(k) - \int_0^{\infty} F(k) dk_z = -\frac{1}{2} F(0) - \frac{1}{12} F'(0) + \frac{1}{720} F'''(0) + \dots \quad (3.29)$$

Avaliando a n -ésima derivada, lembrando que $f(k \rightarrow 0) \approx 1$:

$$F(k) = \int_{k^2}^{\infty} \sqrt{u} f\left(\frac{\pi}{d} \sqrt{u}\right) du \quad (3.30)$$

$$F'(k) = -2k^2 f\left(\frac{\pi}{d} k\right) \quad (3.31)$$

$$F'(0) = 0 \quad (3.32)$$

Avaliando as derivadas de ordens superiores:

$$F''(k) = -4kf\left(\frac{\pi}{d} k\right) - 2k^2 f'\left(\frac{\pi}{d} k\right) \quad (3.33)$$

$$F''(0) = 0 \quad (3.34)$$

$$F'''(k) = -4f\left(\frac{\pi}{d} k\right) - 4kf'\left(\frac{\pi}{d} k\right) - 4kf'\left(\frac{\pi}{d} k\right) - 2k^2 f''\left(\frac{\pi}{d} k\right) \quad (3.35)$$

$$F'''(0) = -4 \quad (3.36)$$

E todas as demais derivadas de ordens superiores serão nulas assumindo que todas as derivadas da função de corte desaparecem quando $k = 0$. Substituindo os valores encontrados na equação (3.29):

$$\sum_{n=1}^{\infty} F(k) - \int_0^{\infty} F(k) dk_z = -\frac{1}{2} F(0) - \frac{4}{720} \quad (3.37)$$

Substituindo este resultado na equação (3.28):

$$U(d) = \frac{\pi^2 L^2 \hbar c}{4d^3} \left[\frac{1}{2} F(0) + -\frac{1}{2} F(0) - \frac{4}{720} \right] \quad (3.38)$$

E finalmente:

$$U(d) = -\frac{\pi^2 L^2 \hbar c}{720 d^3} \quad (3.39)$$

Para obter a força de Casimir, basta lembrar que:

$$\mathbf{F}_{Cas} = -\nabla U(d) \quad (3.40)$$

$$\mathbf{F}_{Cas} = -\frac{\pi^2 A \hbar c}{240 d^4} \hat{\mathbf{d}} \quad (3.41)$$

onde $A = L^2$, a área da placa. Repare que a força é negativa, como já havia sido comentado, evidenciando que se trata de uma força atrativa.

Este resultado pode ser visualizado fisicamente quando se tem em mente que a onda eletromagnética exerce pressão, a chamada pressão de radiação. Na região externa as placas possui mais ondas eletromagnéticas que a região interna. Quando é contabilizada a diferença entre essas forças geradas pela pressão de radiação encontra-se uma força atrativa entre as placas (Figura 3.3).

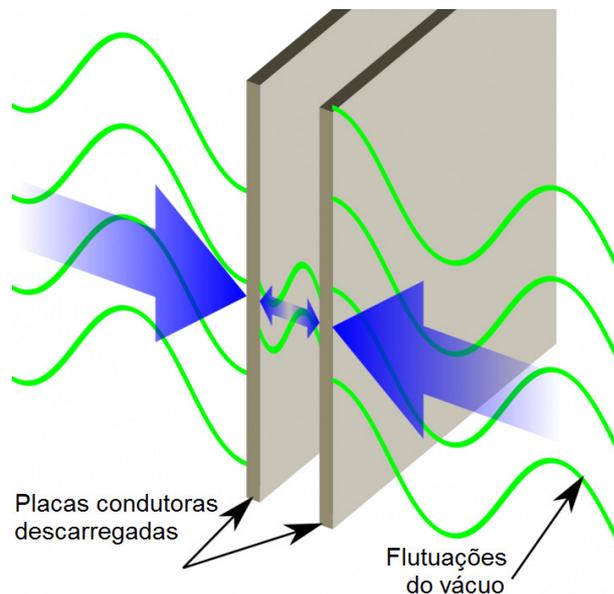


Figura 3.3 – Ilustração do Efeito Casimir através da pressão de radiação. As setas azuis simbolizam a magnitude da pressão e seu sentido.

4 EFEITO DA PRESSÃO EM SUPERCONDUTORES Hg-12(n-1)n E EFEITO CASIMIR EM ESCALA NANOMÉTRICA

4.1 CENÁRIO PARA A APLICAÇÃO DO EFEITO DE CASIMIR NOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C

Os cupratos supercondutores de alta temperatura são compostos por dois constituintes majoritários na célula unitária: MBa_2O_{4-d} como bloco reservatório de carga ($M = Cu, Tl, Hg, Bi, C$) juntamente com os planos condutores de $nCuO_2$. Estes reservatórios de carga mantêm carregado os planos condutores de $nCuO_2$, responsáveis pela supercondutividade.

Este trabalho se concentra na família do mercúrio $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), que possui n camadas de CuO_2 . Esta é uma típica série homóloga dos cupratos supercondutores, onde a distância de separação entre as placas (conjunto de camadas de CuO_2) é grande se comparada ao espaçamento entre as camadas individuais da placa.

Devido a inexistência de teoria microscópica para a supercondutividade de alta T_C , vários modelos estão sendo propostos, relacionando as propriedades supercondutores com o acoplamento entre as camadas de CuO_2 dentro da célula unitária (Intraplanar) e o acoplamento entre camadas externas adjacentes (Interplanar).

Achim Kempf [28], em 2003, observando a existência de planos condutores paralelos nos cupratos supercondutores, sugeriu que o efeito Casimir [22] deve ocorrer entre estes planos supercondutores. O modelo proposto por Kempf é que o material é constituído por folhas paralelas de plasma separadas por um vácuo (Figura 4.1), quando a temperatura está abaixo de T_C . Em seu estudo, Kempf estimou a temperatura de transição com base em seu modelo utilizando valores realísticos, obtendo o resultado de 125 K.

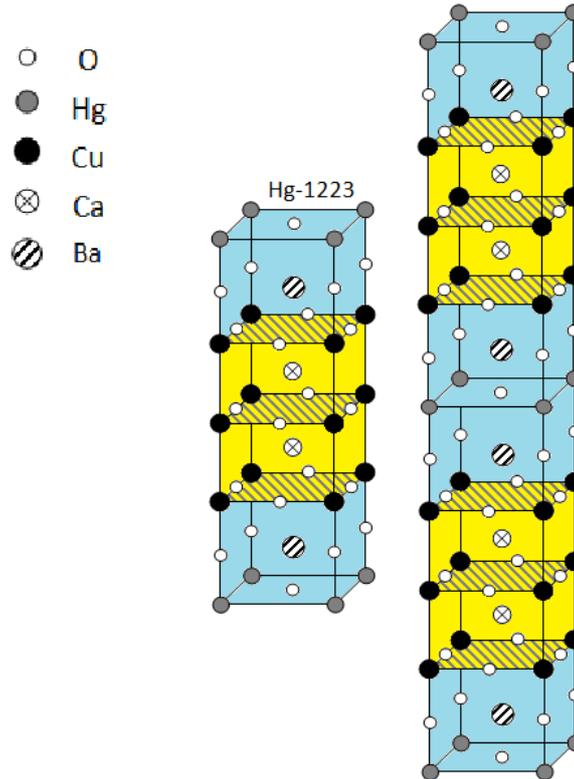


Figura 4.1 – À esquerda a célula unitária do Hg-1223. Os planos destacados são as camadas de CuO_2 , a cor amarela é referente ao conjunto de camadas onde se formam os plásmons (Placas responsáveis pelo efeito Casimir) e a cor azul indica uma camada isolante (considerada vácuo). À direita duas células unitárias em contato, ilustrando duas placas separadas pelo vácuo.

4.2 EFEITO CASIMIR EM SUPERCONDUTORES Hg-12(n-1)n

Na série homologa dos supercondutores Hg-12(n-1)n, o papel dos planos condutores podem ser atribuídos às camadas de $n\text{CuO}_2$, que inicialmente formam camadas de Cu-O sem portadores supercondutores de carga. Somente em baixas temperaturas (abaixo de T_c), estas camadas estão aptas a formar planos supercondutores.

Para o modelo de Kempf [28][29], a energia de condensação supercondutora é da mesma ordem de magnitude que a energia de Casimir. Demonstramos esta consideração de Kempf com base na conservação de energia. A energia total do sistema deverá ser a soma da energia dos fótons e a energia das cargas (plasma):

$$E_{Total} = E_{Fótons} + E_{Plasma} \quad (4.1)$$

Na transição de fase ocorre a variação da energia:

$$\Delta E_{Total} = \Delta E_{Fótons} + \Delta E_{Plasma} \quad (4.2)$$

Se a energia total é conservada, a variação da energia total deve ser nula:

$$\Delta E_{Total} = 0 \quad (4.3)$$

Logo:

$$\Delta E_{Plasma} = -\Delta E_{Fótons} \quad (4.5)$$

$$(E_f - E_i)_{Plasma} = -(E_f - E_i)_{Fótons} \quad (4.4)$$

Antes da transição, o material não apresentava características supercondutoras, portanto a energia inicial do plasma é nula. No estado final, com a presença do plasma, toda energia adquirida é usada para condensação deste plasma. Podemos mensurar a energia do fóton reparando que antes da transição (no instante inicial) não haviam placas condutoras, assim os fótons não possuíam restrições de condição de contorno. Esta energia será chamada de E_{Todo} . Após a transição, a energia final dos fótons será a energia tirada do E_{Todo} para blindar o campo eletromagnético com as placas supercondutoras. Assim teremos:

$$E_{Condensado} = -(E_{Todo} - E_{Blindado}) + E_{Todo} \quad (4.6)$$

$$E_{Condensado} = E_{Blindado} \quad (4.7)$$

Como os planos supercondutores de Cu-O são separados por distância de duas ordem de magnitude menor que o comprimento de penetração de London, o efeito Casimir será reduzido por várias ordens de magnitude.

Para uma pequena distância d entre as placas (escala nanométrica), Bordag [30] calculou, para o modo transversal magnético, uma modificação na energia de Casimir dada pela equação (3.39). A expressão análoga é dada por:

$$E_c(a) = -(5 \times 10^{-3}) \hbar c A d \sqrt{\frac{n^* q^2}{2m^* c^2 \epsilon_0}} \quad (4.8)$$

sendo que A é a área da placa, d é a distância entre as placas e n^* representa a densidade de portadores de carga.

No regime de pequenas distâncias (escala nanométrica) entre as camadas de Cu-O, o efeito Casimir torna-se um tipo de efeito van der Waals dominado pela contribuição do módulo transversal na superfície dos plásmos propagando-se ao longo dos planos ab . Tomando em conta a densidade dos estados para um gás de Fermi em duas dimensões, a transição de temperatura T_c foi predita [28][29] como:

$$T = \frac{2^{1/4} \pi^{1/2} \hbar^{3/2} e^{1/2} n^{*1/4}}{10 \eta k_B m^{*3/4} \epsilon_0^{1/4} d^{5/4}} \quad (4.9)$$

sendo que $m^* = 2\alpha m_e$ representa a massa efetiva dos portadores de carga, n^* refere-se a densidade de portadores na camada de CuO_2 , $\eta = 1,76$ o parâmetro BCS, d é a distância entre dois conjuntos de camadas de $n\text{CuO}_2$, enquanto ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo.

O parâmetro α em $m^* = 2\alpha m_e$ representa um fator associado com a massa efetiva nos planos supercondutores, que vem da convolução da simetria da molécula de CuO_2 (i. e., octaédrica, piramidal ou plana). Baseado na teoria do funcional da densidade (de sigla DFT) [31] é possível estimar a velocidade de Fermi, que está relacionada com o tensor de condutividade, n^* e m^* :

$$v_i = \nabla_i E(\mathbf{k}) \quad (4.10)$$

$$\sigma_{ij} \propto n^* \int v_i v_j dS \quad (4.11)$$

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]_{ij} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (4.12)$$

A teoria funcional da densidade é baseada na noção que a energia total, E , de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica, r , ou $E(r)$. Esta idéia foi sugerida pela primeira vez por Fermi (1930) e comprovada por Kohn em 1964 [32][33]. Logo após, este conceito passou a ser amplamente usada em física da matéria condensada, física computacional e química computacional. As propriedades de transporte são sensíveis às simetrias do cristal e a variação da estrutura molecular em escala atômica [34][35][36][37], então é obrigatório que tenhamos um conhecimento detalhado de como as propriedades funcionais da molécula depende da característica da estrutura [38]. Estas estruturas e a condutividade de estado sólido podem ser avaliadas pelo uso dos *gaps* de energia dos orbitais HOMO⁷ e LUMO⁸, uma vez que a condutividade é inversamente proporcional a este *gap* [39][40]. Estes cálculos podem ser feitos com a ajuda do pacote Gaussian 03 com um conjunto mais adequado de funcionais e bases [41]⁹.

⁷ Do inglês “*Highest Occupied Molecular Orbital*”, significando maior orbital molecular ocupado.

⁸ Do inglês “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”, significando menor orbital molecular desocupado.

⁹ Para mais informações veja o site <http://www.gaussian.com/>

A principal relação revelada pela equação (4.9) é que T_c é função de $n^{*1/4}$, $\alpha^{-3/4}$ e $d^{-5/4}$. A fim de verificar a equação (4.9), montamos a Tabela 2 onde empregamos o pacote Gaussian 03 para estimar n^* e m^* baseado em valores realísticos encontrados para d (em nosso laboratório e na literatura) [42][43][44][45][46]. A família do mercúrio $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) possui a mesma simetria para diferentes n e o conteúdo oxigênio presente na série homóloga, que reduz o tempo do calculo computacional de n^* e m^* .

A tendência de α na Tabela 2 está de acordo com Puzniak [48], que aponta para a redução de m^*/m_e o aumento de n (n é o número de camadas de CuO_2).

Tabela 2 - Temperatura crítica avaliada pela energia de Casimir T_c^{Cas} . T_c^{Ref} é obtido nas referências e correlações.

Composto	D (nm)	n^* (m^{-2})	α	T_c^{Cas} (K)	T_c^{Ref} (K)	Simetria Cu-O	Simetria do Cristal
Hg-1201 [44] [46]	0,95	$1,2 \times 10^{18}$	13	96	98	Octaédrico	Tetragonal
Hg-1212 [44] [46]	1,27	$2,4 \times 10^{18}$	7	126	127	Piramidal	Tetragonal
Hg-1223 [43] [44] [46]	1,58	$3,1 \times 10^{18}$	5	135	134	Piramidal	Tetragonal
(Hg,Re)-1223 [42]	1,56	$3,2 \times 10^{18}$	5	134	133	Piramidal	Tetragonal
Hg-1234 [45]	1,89	$4,4 \times 10^{18}$	4,5	125	125	Piramidal	Tetragonal
Hg-1245 [46]	2,21	$5,5 \times 10^{18}$	4,5	108	108	Piramidal	Tetragonal

4.3 EFEITO DA PRESSÃO NOS SUPERCONDUTORES Hg-12(n-1)n

Para descrever o efeito da pressão hidrostática no supercondutor dopado com rênio assumimos que a compressibilidade do volume do (Hg,Re)-1223 é a mesma que foi determinada para o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ é próxima a $1\% \text{ GPa}^{-1}$ [46]. Para (Hg,Re)-1223, quando a pressão hidrostática é aproximadamente a 0,9 GPa, o volume da célula unitária é reduzida em 0,8%. Quando a pressão hidrostática é acima de 1,2 GPa no supercondutor (Hg,Re)-1223, com diferentes δ , causa diferentes mudanças no T_c [42]. A redução da célula unitária, sob pressão hidrostática, leva a variação de T_c associada à contração dos eixos a , b e c . As diferentes dependências de T_c provocadas pela pressão hidrostática externa são interpretadas com o modelo de pressão induzida pela transferência de cargas, modificado por Almasan *et al* [49]. A variação de T_c é descrita pela equação de Neumeier e Zimmermann [50]:

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\partial T_c^i}{\partial P} + \frac{\partial T_c}{\partial n^*} \frac{\partial n^*}{\partial P} \quad (4.13)$$

Onde o primeiro termo é a variação intrínseca de T_c com a pressão enquanto a segunda é relacionada com a mudança de T_c devido à variação da concentração dos portadores de carga nos planos condutores de $n\text{CuO}_2$, causado pela mudança de pressão. Para as amostras com teor de oxigênio ideal, o segundo termo da equação (4.13) desaparece e se obtém:

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\partial T_c^i}{\partial P} \quad (4.14)$$

Neste caso, a variação de T_c será determinada unicamente pelo termo intrínseco. O termo intrínseco não-negligenciável está relacionado o mecanismos de condensação no cristal de Hg-12(n-1)n *versus* o papel dos portadores de carga. Para o supercondutor $\text{Hg}_{0,8}\text{Re}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,79}$, por exemplo, o termo intrínseco ter valor de 1,9 K/GPa [42].

O termo intrínseco foi apresentado com um significado físico, mas nenhuma descrição exata foi encontrada desde sua introdução em 1992 [49]. Entretanto, se o T_c é associado com a temperatura da energia de Casimir (4.9), a equação (4.13) tornará [51]:

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\partial T_c}{\partial d} \frac{\partial d}{\partial P} + \frac{\partial T_c}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial P} + \frac{\partial T_c}{\partial n^*} \frac{\partial n^*}{\partial P} \quad (4.15)$$

Para amostras com teor de oxigênio ideal, o terceiro termo desaparece como já foi justificado anteriormente. Para esta condição de otimização temos a correspondência direta entre o termo intrínseco e os dois outros termos:

$$\frac{\partial T_c^i}{\partial P} = \frac{\partial T_c}{\partial d} \frac{\partial d}{\partial P} + \frac{\partial T_c}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial P} \quad (4.16)$$

Substituindo a equação (4.9) em (4.16), obtemos a expressão explícita para o termo intrínseco:

$$\frac{\partial T_c^i}{\partial P} = -\frac{5 T_c}{4 d} \frac{\partial d}{\partial P} - \frac{3 T_c}{4 \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial P} \quad (4.17)$$

Os valores das derivadas parciais do lado direito da igualdade podem ser obtidas na literatura e, desta forma, obtemos o valor do termo intrínseco a partir da teoria do efeito Casimir. O termo intrínseco também pode ser encontrado na literatura para comparar o termo intrínseco obtido teoricamente neste trabalho. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dependência do termo da pressão intrínseca avaliada pela energia de Casimir.

Composto	$K_c (10^{-3} \text{ Gpa}^{-1})$	$\frac{\partial T_c^{i \text{ Exp}}}{\partial P}$	$\frac{\partial T_c^i}{\partial P}$	$\frac{-5T_c}{4d} \left(\frac{\partial d}{\partial P} \right)$	$\frac{-3T_c}{4\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)$	$\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)$
Hg-1201 [46]	5,8	1,7	1,7	0,7	1,0	$-13,8 \times 10^{-3}$
Hg-1212 [46]	6,0	1,7	1,7	0,9	0,8	$-8,4 \times 10^{-3}$
Hg-1223 [43] [46]	5,6	1,7	1,7	0,9	0,8	$-7,9 \times 10^{-3}$
(Hg,Re)-1223 [42]	5,6	1,9	1,9	0,8	1,1	$-11,0 \times 10^{-3}$
Hg-1234 [45]	5,8	1,2	1,2	0,8	0,4	$-4,3 \times 10^{-3}$

4.4 DISCUSSÃO

O sinal de ambos termos da equação (4.17) são negativos. Entretanto, o sinal do termo intrínseco é positivo quando a pressão é aumentada. A característica pode ser justificada pelo sinal dos termos envolvendo a derivada:

$$\frac{\partial d}{\partial P} \rightarrow (P > 0) \rightarrow \frac{\partial d}{\partial P} < 0 \quad (4.18)$$

e

$$\frac{\partial \alpha}{\partial P} \rightarrow (P > 0) \rightarrow \frac{\partial \alpha}{\partial P} < 0 \quad (4.19)$$

A equação (4.18) representa o coeficiente de compressão na direção do eixo c . O eixo cristalográfico c está associado com a distancia d , entre os dois planos condutores $n\text{CuO}_2$, cada um localizado em diferentes pontos adjacentes da célula do cristal. Como conseqüência, uma maneira de se reescrever a expressão será:

$$K_c = -\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial P} = -\frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial P} \quad (4.20)$$

A outra equação (4.19) representa a variação da massa efetiva dos portadores de carga, na qual provem da mudança da relação de dispersão, que está sujeita à variação de pressão. Difração de raios X e análise de XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) do supercondutor (Hg,Re)-1223, com teor de oxigênio ideal, mostram que o ângulo de ligação O-Cu-O é usualmente próximo a 180° [52]. O aumento da pressão faz com que o ângulo de ligação do O-Cu-O se aproxime 180° , mudando a mobilidade de cargas. De acordo com nosso ponto de vista, o coeficiente α está relacionado com a convolução da simetria da molécula de CuO_2 e a simetria do cristal, levando em conta a teoria do funcional da densidade e cálculos computacionais do tensor de condutividade σ_{ij} . Como conseqüência, o valor de α é reduzido uma vez que se aumente a pressão.

5 CONCLUSÃO

A energia de Casimir foi relacionada com a energia de condensação supercondutora [28][29], levando-se em conta a densidade de estados para o gás de Fermi em duas dimensões. Como consequência, a temperatura de transição T_c está predita a ser uma função de $m^{*3/4}$, $n^{*1/4}$ e $d^{5/4}$.

Com este modelo, o coeficiente α , que aparece em $m^* = 2m\alpha$, pode ser descrito como a massa efetiva dos portadores de carga, considerando a convolução entre a simetria da molécula de CuO_2 (octaédrica, piramidal ou plana) e a simetria do cristal. Como o mostrado na Tabela 2, existe uma tendência de queda do valor de α , avaliado por DFT, quando o número de planos de CuO_2 aumenta.

Os valores da temperatura crítica encontrados a partir da expressão (4.9) estão de acordo com os valores experimentais dos supercondutores Hg-12(n-1)n encontrados na literatura e, em especial, o valor da temperatura de transição do supercondutor (Hg,Re)-1223 está de acordo com o medido em nosso laboratório.

O comportamento da temperatura crítica sob pressão hidrostática externa fornece o termo intrínseco, o qual é identificado como a variação da energia de Casimir. Esta dependência do termo intrínseco com a pressão fornece uma expressão explícita proporcional ao coeficiente de compressibilidade do eixo c cristalográfico e a massa efetiva dos portadores de carga.

O ponto principal deste trabalho é a expressão explícita para $\partial T_c^i / \partial P$, que não era conhecida. Nossa proposta que associa a dependência do termo intrínseco com a pressão está de acordo com os valores encontrados na literatura e em nosso laboratório para a série homóloga dos supercondutores Hg-12(n-1)n.

REFERÊNCIAS

- [1] Kamerlingh Onnes, H. The superconductivity of mercury. **Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden**, N. 124c, 1911.
- [2] MEISSNER, W. e OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. **Die Naturwissenschaft**, v. 21, n. 44, p. 787-788 1933.
- [3] LONDON, F. e LONDON, H. The electromagnetic equations of the supraconductor. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 149, n. 866, p. 71-88 1935.
- [4] GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. "On the theory of superconductivity" **Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki**, n. 20, p. 1064, 1950.
- [5] LONDON, F. **Superfluids**, Nova York: Dover Publications Inc., v. 1, 1960.
- [6] COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. **Physical Review**, v. 104, n. 4, p. 1189-1190, 1956.
- [7] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER J. R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, 1957.
- [8] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986.
- [9] UCHIDA, S. *et al.* High T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides, **Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters**, v. 26, n. 1, p. 1-2, 1987.
- [10] CHU, C. W. *et al.* Superconductivity at 52,5 K in the Lanthanum-Barium-Copper-Oxide System. **Science**, v. 235, p. 567-569, 1987.
- [11] CAVA, R. J. *et al.* Crystal structure of the high-temperature superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ above and below T_c , **Physical Review B**, v. 35, n. 13, p. 6716-6720, 1987.
- [12] TARASCON, J. M. *et al.* Superconductivity at 40 K in the oxygen-defect perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, **Science**, v. 235, n. 4794, p. 1373-1376, 1987.
- [13] CHU, C. W. *et al.* Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Physical Review Letter**, v. 58, n. 9, p. 908-910, 1987.
- [14] CHU, C. W. *et al.* Superconductivity up 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements, **Physical Review Letters**, v. 60, n. 10, p. 941-943, 1988.
- [15] ZHAO, Z. *et al.* **Copper Oxide Superconductor**, Nova York: Willey, 1987. p. 274.

- [16] PUTILIN, S. N. *et al.* Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, **Nature**, v. 362, n. 6417, p. 226-228, 1993.
- [17] A. SCHILLING *et al.* Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system, **Nature**, v. 363, n. 6424, p. 56-58, 1993.
- [18] GAO, L. *et al.* Universal enhancement of T_c under high pressure in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$, **Physica C: Superconductivity**, v. 235-240, p. 1493-1494, 1994.
- [19] POOLE, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**, 2. Ed. Londres: Elsevier, 2007.
- [20] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1. Ed. Estados Unidos da América: Brooks/Cole Thomson Learning, 1976.
- [21] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics. Revised Edition**. Estados Unidos da América: Addison-Wesley, 1994. Cap. 2, p. 89-97.
- [22] CASIMIR, H. B. G.; POLDER, D. The influence of retardation on the London-van de Waals Force, **Physical Review**, v. 73, n. 4, p. 360-372, 1948.
- [23] MILONNI, P. W. **The Quantum Vacuum: An Introduction to Quantum Electrodynamics**, Estados Unidos da América: Academic Press, Inc. 1994. Cap. 2, p. 54-58.
- [24] LAMOREAUX, S. K. Demonstration of the Casimir force in the 0.6 to 6 μm range, **Physical Review Letters**, v. 78, n. 1, p. 5-8, 1997.
- [25] MOHIDEEN, U. e ROY, A. Precision measurement of the Casimir force from 0.1 to 0.9 μm , **Physical Review Letters**, v. 81, n. 21, p. 4549-4552, 1998.
- [26] ROY, A. e MOHIDEEN, U. Demonstration of the nontrivial boundary dependence of the Casimir force, **Physical Review Letters**, v. 82, n. 20, p. 4106-4109, 1999.
- [27] ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Mathematical Methods for Physicists**, 6. Ed. Estados Unidos da América: Elsevier. 2005. Cap. 5, p. 380-382.
- [28] KEMPF, A. Short-Distance Cutoffs in curved space. Tenth Marcel Grossmann Meeting, Rio de Janeiro, 20-26 de Julho de 2003, **Proceedings of the Tenth Marcel Grossmann Meeting**, p. 2271-2275, 2005.
- [29] KEMPF, A. On the Casimir effect in the high- T_c cuprates. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**. v. 41, p. 164038, 2008.
- [30] BORDAG, M. The Casimir effect for thin plasma sheets and the role of the surface plasmons. **Journal of Physics A: Mathematical and General**. v. 39, p. 6173-6185, 2006.
- [31] KOTLIAR, G. *et al.* Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory, **Reviews of Modern Physics**, v. 78, n. 3, p. 865-951, 2006.

- [32] HOHENBERG, P. e KOHN, W. Inhomogeneous electron gas, **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [33] KOHN, W. e SHAM, L. J. Self-consistent equations including Exchange and correlation effects, **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [34] MARQUES, M *et al.* **Time-dependent Density Functional Theory**, Berlin: Springer / Heidelberg, 2006.
- [35] KAUN, C. C. *et al.* Momentum filtering effect in molecular wires, **Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 19, p. 1-5, art. N. 195309, 2004.
- [36] RAKSHIFT, D. P. *et al.* Current-voltage characteristics of molecular conductors: two versus three terminal, **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 1, n. 3, p. 145-152, 2002.
- [37] EMBERLY, E. G. e KIRCZENOW, G. The smallest molecular switch, **Physical Review Letters**, v. 91, n. 18, p. 1883011-1883014, 2003.
- [38] PIVA, P. G. *et al.* Field regulation of single-molecule conductivity by a charged surface atom, **Nature**, v. 435, n. 7042, p. 658-661, 2005.
- [39] CAI, Y. *et al.* The origin of shallow n-type conductivity in boron-doped diamond with H or S co-doping: Density Functional theory study, **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 11-12, p. 1868-1877, 2006
- [40] PIRES, J. M. *et al.* Structure and properties of diphenyl-4-amine sodium sulphonate: A dopant of conductive films [Estrutura e propriedades da difenil- 4-amina sulfonato de sódio: Um dopante de filmes condutores], **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 977-982, 2006.
- [41] PIRES, J. M. e JORGE, F. E. Calculations of some molecular properties using Gaussian basis sets generated by the improved generator coordinate Hartree-Fock method, **Chinese Journal of Physics**, v. 44, n. 1, p. 11-18, 2006.
- [42] ORLANDO, M. T. D. *et al.* Distortion of ReO_6 octahedron in the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor. **Physica C**, v. 434, p. 53-61, 2006.
- [43] ARMSTRONG, A. R. *et al.* Crystal structure of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressure (to 8.5 GPa) determined by powder neutron diffraction. **Physical Review B**, v. 52, n. 21, p. 15551-15557, 1995.
- [44] KLEHE A. K. *et al.* Hydrostatic pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. **Physica C**, v. 223, p. 313-320, 1994.
- [45] NOVIKOC, D. L.; MRYASOV, O. N.; FREEMAN A. J. Anisotropic compressibility and effects of pressure on the electronic structure and T_c of Hg-based superconductors. **Physica C**, v. 222, p. 38-46, 1994.

- [46] CRISAN, A. *et al.* Vortex Dynamics in Hg-based Multi- and Super-Multi-Layered Cuprates. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 97, n. 012013, p. 1-6, 2008.
- [47] HUNTER, B. A. *et al.* Pressure-induced structural changes in superconducting $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2, 3$) compounds. **Physica C**, v. 221, p. 1-10, 1994.
- [48] PUZNIAK, R. Temperature dependence of superconducting Carrier density and effective mass in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 282-287, n. 3, p. 1459-1460, 1997.
- [49] ALMASAN, C. C. *et al.*, Pressure dependence of T_c and charge transfer in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6.35 \leq x \leq 7$) single crystals, **Physical Review Letters**, v. 69, n. 4, p. 680-683, 1992.
- [50] NEUMEIER, J. J. e ZIMMERMANN, H. A. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ as a function of carrier concentration: A test for a simple charge-transfer model, **Physical Review B**, v. 47, n. 13, p. 8385-8388, 1993.
- [51] ORLANDO, M. T. D. *et al.* Pressure Effect on Hg-12(n-1)n superconductors and Casimir effect in nanometer scale, **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, v. 42, n. 025502, p. 1-7, 2009.
- [52] MARTINEZ, L. G. *et al.* Study on the crystal structure of the high T_c superconductor (Hg,Re)-1223, **Powder Diffraction**, v. 23, n. 2, p. S23-S29, 2008.