

Universidade Federal do Espírito Santo  
Centro de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física

Leandro Silva Amorim

Efeito Casimir em placas de plasma e a energia de  
condensação do supercondutor do tipo  $(Hg, Pb)Ba_{2-x}Sr_xCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ .

Vitória

2010

Leandro Silva Amorim

Efeito Casimir em placas de plasma e a energia de  
condensação do supercondutor do tipo  $(Hg, Pb)Ba_{2-x}Sr_xCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ .

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Física do Centro  
de Ciências Exatas da Universidade  
Federal do Espírito Santo, como  
requisição parcial para obtenção do  
Grau de Mestre em Física.  
Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu  
D'Azeredo Orlando.

Vitória

2010

# Resumo

Neste trabalho é apresentada uma descrição do comportamento da temperatura crítica ( $T_c$ ) em supercondutores do tipo  $(Hg,Pb)Ba_{2-x}Sr_xCa_2Cu_3O_{8+\delta}$  (Hg-1223). Aqui é sugerido que energia de condensação do supercondutor se dá pela energia de Casimir dos planos de  $CuO$ , considerando que estes sejam placas finas de plasma. A partir dessa hipótese chega-se a uma equação para a temperatura de transição que depende de variáveis da estrutura cristalina do supercondutor, bem como de constantes universais, e dentre essas variáveis, está o parâmetro de correção de massa efetivos pares de Cooper ( $\alpha$ ). O objetivo aqui visado é obter uma aproximação de  $T_c$  para a família cerâmica supracitada em comparação a dados experimentais, e com valores de  $\alpha$  arbitrariamente ajustados, mas de forma consistente e plausível.

# Abstract

In this work a study about the behavior of the critical temperature ( $T_c$ ) in  $(Hg, Pb)Ba_{2-x}Sr_xCa_2Cu_3O_{8+\delta}$  superconductors (Hg-1223) has been done. It is suggested that the condensation energy of the superconductor is due to Casimir energy of the  $CuO$  plans, considering these plans as thin plasma sheets. From this hypothesis one can relate the transition temperature dependence with some crystalline lattice variables, and universal constants as well, and among these variables, there is the effective mass correction parameter of the Cooper pairs. The desired goal here is to obtain an approximation of  $T_c$  for the family of the ceramics mentioned above in comparison to experimental data, and with arbitrary adjusted values of  $\alpha$ , but in a concise and plausible way.

# Lista de Tabelas

4.1 - Determinação da temperatura crítica $T_c^{Cas}$ , com $T_c^{ref}$ obtida na referência [22]....	53
5.1 - Tabela com o valor de $T_c$ , $a$ e $c$ , e a composição dos cátions do composto $(Hg, Pb)Ba_{2-x}Sr_xCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ , para diferentes dopagens de $Sr$ , obtida na referência [23].....	56
5.2 - Relação entre o nox do cobre e a densidade de portadores de carga.....	57
5.3 - Determinação da $T_c^{Cas}$ com os dados da referência [23], para $\alpha = 5$ .....	58
5.4 - Determinação da $T_c^{Cas}$ com os dados da referência [23], para $\alpha$ ajustado.....	58

# Lista de figuras

2.1 - Estrutura cristalina da família $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ , para $n = 1, 2, 3$ e $4$ .....	26
5.1 - Gráfico da temperatura crítica em função do parâmetro de correção da massa efetiva .....	58

# Sumário

Resumo .....	iii
Abstract .....	iv
Lista de Tabelas .....	v
Lista de Figuras .....	vi
<b>1 – Estudo de teorias fenomenológicas em supercondutores do tipo I .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução .....	1
1.2 O modelo de Drude .....	2
1.3 As equações de London .....	6
1.4 O modelo de Ginzburg – Landau .....	11
1.4.1 Termodinâmica do modelo .....	12
1.4.2 Equações de Ginzburg – Landau .....	16
1.4.3 Teoria de Ginzburg Landau em sistemas não-homogêneos: cálculo variacional ..	18
<b>2 – Supercondutores de alta temperatura crítica .....</b>	<b>24</b>
2.1 Retrospectiva histórica .....	24
2.2 A era da alta $T_c$ .....	25
2.3 Supercondutores a base de mercúrio .....	26
<b>3 – Efeito Casimir em placas finas de plasma .....</b>	<b>28</b>
3.1 Introdução .....	28
3.2 Descrição do modelo .....	28
3.2.1 Condições de contorno em meios dielétricos .....	31
3.2.2 Condições de contorno para folhas de plasma .....	36

3.3 Modelo de duas placas .....	41
3.4 Cálculo da energia do vácuo .....	45
3.5 Cálculo da contribuição dos plasmons à energia de Casimir .....	46
<b>4 – Efeito Casimir em cupratos de alta temperatura crítica .....</b>	<b>49</b>
4.1 Introdução .....	49
4.2 Estimativa da temperatura crítica .....	49
<b>5 – Análise dos resultados e dopagem de Sr no composto Hg – 1223 .....</b>	<b>54</b>
5.1 Introdução .....	54
5.2 Análise dos resultados .....	54
<b>6 – Conclusão .....</b>	<b>59</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>60</b>



# 1 - ESTUDO DE TEORIAS FENOMENOLÓGICAS EM SUPERCONDUTORES DO TIPO I

## 1.1 - Introdução

Em 1911, Kamerlingh Onnes [1] em seu laboratório em Leiden (Holanda), após congelar diversos materiais, notou que em alguns, como o mercúrio, a resistência elétrica deixa de existir completamente abaixo de uma determinada temperatura que variava de material para material. A esse comportamento foi atribuído o nome de *supercondutividade*, e a essa temperatura foi dado o nome de *temperatura crítica*.

Até 1933, a supercondutividade era tratada como condutividade perfeita. Nesse ano, W. Meissner e R. Ochsenfeld [2] descobriram outro efeito deste novo estado: o diamagnetismo perfeito. Eles observaram que o supercondutor expulsava todo campo magnético que tentava penetrar na amostra, enquanto que o condutor perfeito tendia a aprisionar o campo dentro de si. Observou-se também que a temperatura crítica de um supercondutor caía à medida que a intensidade do campo magnético crescia, chegando a destruir o estado supercondutor quando ultrapassava um certo valor de campo, denominado campo crítico. A relação entre o campo crítico e a temperatura foi obtida empiricamente pela equação  $\vec{H}_c(T) = \vec{H}_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$ .

Apenas dois anos após essa descoberta do *efeito Meissner*, os irmãos London [3] desenvolveram uma teoria clássica que se baseava na superfluidez do He, e que levava em conta os fenômenos ocorridos no estado supercondutor. Sua teoria teve sucesso em descrever a eletrodinâmica clássica do supercondutor, mas não se preocupou em esclarecer as condições que levam uma amostra a entrar no estado supercondutor.

Em 1950, Ginzburg e Landau [4] utilizaram um modelo criado pelo próprio Landau na década de 30, para outros campos da física, para explicar o fenômeno. A teoria consistia em tratar a supercondutividade como uma transição de fase, e foi bem sucedida em explicar certos aspectos qualitativos termodinâmicos, eletromagnéticos e até quânticos do supercondutor. Porém a teoria ainda não explicava o porquê da transição de estados e porque o campo magnético tendia a destruir o estado supercondutor, além de ser uma teoria só aplicável para temperaturas próximas à  $T_c$ .

A abordagem feita no presente capítulo restringe-se ao supercondutor tipo I, e para melhor entendimento das teorias citadas acima, faz-se uma pequena revisão do modelo de condutividade de Drude [5], que apesar de ser uma teoria de primeiros princípios, pois foi formulada cinco anos depois da descoberta do elétron, quando nem existia a mecânica quântica, ela teve relativo sucesso em estimar a condutividade dos materiais.

## **1.2 - O modelo de Drude**

Três anos após a descoberta do elétron por J. J. Thomson, P. Drude [5] construiu uma teoria sobre a condução elétrica e térmica em metais utilizando a teoria cinética do gás ideal e fundamentos da mecânica clássica. Seu modelo se baseia em quatro principais hipóteses:

1- Entre colisões, a interação dos elétrons entre eles mesmos e entre os íons é negligenciável. Sem a interferência de um campo eletromagnético externo, cada elétron se move uniformemente em linha reta. A negligência da interação elétron-elétron é conhecida como *aproximação do elétron independente*. Já a negligência da interação elétron-íon é chamada de *aproximação do elétron livre*.

2- Cada colisão muda abruptamente a velocidade de um elétron. Colisão neste contexto entende-se como a colisão entre os elétrons e os íons da rede, o que seria o principal responsável pela resistência elétrica do material. Drude desconsiderou as colisões dos elétrons entre si.

3- O tempo livre médio entre colisões é dado por um valor  $\tau$ , de modo que a probabilidade de ocorrer uma colisão em um intervalo de tempo muito pequeno entre um tempo  $t$  e um tempo  $t + \delta t$  é dada por  $\frac{\delta t}{\tau}$ .

4- Os elétrons estão em equilíbrio térmico com a vizinhança. Isto quer dizer que suas velocidades dependem apenas da temperatura em que se encontra o material e não das velocidades dos elétrons após suas últimas colisões, saindo com direções aleatórias após as colisões.

Pelas hipóteses acima e dado o momento  $\vec{p}(t)$  em um determinado instante de tempo  $t$ , para se calcular o momento  $\vec{p}(t + \delta t)$  após o intervalo de tempo infinitesimal  $\delta t$ , pode-se aproximar  $\vec{p}(t + \delta t)$  por uma série em potências de  $\delta t$ , em torno do tempo  $t$ ,

$$\vec{p}(t + \delta t) = \vec{p}_0(t) + \vec{p}_1(t)\delta t + O(\delta t)^2. \quad (1.1)$$

Há ainda a necessidade de se considerar que não tenha havido uma colisão durante o intervalo, pois de acordo com a hipótese 2, a colisão mudaria a velocidade do elétron de maneira imprevisível. Sendo assim, se a probabilidade de ocorrer uma colisão, de acordo com a hipótese 3, é  $\frac{\delta t}{\tau}$  (desde que  $\delta t \ll \tau$ ), então a probabilidade

de não ocorrer colisão alguma no intervalo  $\delta t$  é  $1 - \frac{\delta t}{\tau}$ . O momento no tempo

$t + \delta t$  é então calculado multiplicando-se a série (1.1) pela probabilidade de não ocorrer colisões no intervalo:

$$\bar{p}(t + \delta t) = \left(1 - \frac{\delta t}{\tau}\right) [\bar{p}(t) + \bar{f}(t)\delta t + O(\delta t)^2], \quad (1.2)$$

$$\bar{p}(t + \delta t) = \bar{p}(t) - \frac{\delta t}{\tau} \bar{p}(t) + \bar{f}(t)\delta t + O(\delta t)^2,$$

despreza-se os termos de ordem maior que  $\delta t$ ,

$$\frac{\bar{p}(t + \delta t) - \bar{p}(t)}{\delta t} = -\frac{\bar{p}(t)}{\tau} + \bar{f}(t).$$

Fazendo  $\delta t \rightarrow 0$ ,

$$\frac{d\bar{p}(t)}{dt} = -\frac{\bar{p}(t)}{\tau} + \bar{f}(t). \quad (1.3)$$

Em um material ôhmico (um fio) submetido a uma diferença de potencial fixa, passará por este material uma corrente elétrica estacionária proporcional à tensão aplicada. A constante de proporcionalidade é a resistência elétrica:

$$I = \frac{\Delta V}{R}. \quad (1.4)$$

A corrente elétrica é definida como o fluxo de carga elétrica por unidade de tempo. Numa situação em que a corrente elétrica é estacionária, considera-se que todos os elétrons estão à mesma velocidade, uma velocidade média  $\langle \vec{v} \rangle$ . Se  $N$  elétrons, cada um com carga  $-e$ , passam por um pequeno trecho de caminho  $d\vec{l}$ , ao longo de um fio, e definindo  $n$  como o número de elétrons por unidade de volume, a corrente elétrica pode ser calculada como:

$$I = -ne \frac{dVol}{dt} = -neA \frac{dl}{dt} = -neA \langle v \rangle. \quad (1.5)$$

A densidade de corrente  $J$  é dada por

$$J = \frac{I}{A}. \quad (1.6)$$

Substituindo a equação (1.6) em (1.5), e levando em conta que  $J$  é um vetor, tem-se

$$\vec{J} = -ne \langle \vec{v} \rangle. \quad (1.7)$$

Lembrando que a tensão é o produto do campo elétrico pelo comprimento do fio, e que a resistência é dada por  $R = \frac{\rho L}{A}$ , obtém-se

$$\Delta V = EL = RI = \rho L \frac{I}{A} = \rho LJ,$$

$$E = \rho J,$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica do material.

Vê-se que a resistividade é a relação entre o campo elétrico aplicado e o fluxo de carga que atravessa a secção do fio por unidade de área. Como se sabe que a corrente elétrica trafega no sentido em que é aplicado o campo (é convencionalizado que a corrente saia da região de maior potencial para a de menor potencial), pode-se escrever a equação acima na forma vetorial,

$$\vec{E} = \rho \vec{J}. \quad (1.8)$$

Assim, como a resistência elétrica só depende dos parâmetros relacionados diretamente com as propriedades do fio, Drude supôs que a resistividade era causada por fatores microscópicos, que só dizem respeito à estrutura atômica do fio. Ele levou em conta que, se pela lei de ohm a corrente elétrica é estacionária a um campo elétrico constante aplicado, as flutuações das velocidades dos elétrons em relação à velocidade média eram negligenciáveis, de modo que  $\frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = 0$ , então

$$0 = -\frac{m\vec{v}}{\tau} + \vec{f} ,$$

com  $\vec{f}$  sendo a força elétrica,  $\vec{f} = -e\vec{E}$  ,

$$m \frac{\langle \vec{v} \rangle}{\tau} = -e\vec{E} .$$

Pela equação (1.7),  $\langle \vec{v} \rangle = -\frac{\vec{J}}{ne}$  ,

$$\vec{E} = \frac{m}{ne^2\tau} \vec{J} . \quad (1.9)$$

Comparando com a equação (1.8), Drude encontrou que:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} . \quad (1.10)$$

Se as colisões eram responsáveis pela resistividade dos materiais, a equação (1.10) diz que quanto maior for o tempo livre médio em que o elétron fica sem sofrer colisões, menor será a resistividade elétrica. O tempo livre médio  $\tau$  é relacionado ao caminho livre médio,  $\vec{l}$  , por  $\vec{l} = \tau \langle \vec{v} \rangle$  , o que equivale dizer que quanto maior for o caminho médio sem obstáculos, maior será a condução dos elétrons no material, ou seja, menor será a resistividade.

### **1.3 - As equações de London**

Em 1935, os irmãos London [3, 6, 7, 8] desenvolveram uma teoria fenomenológica sobre a supercondutividade utilizando o modelo de dois fluidos de elétrons, eletrodinâmica clássica e os fenômenos observados no estado supercondutor:

- i) A resistividade nula;
- ii) O efeito Meissner-Ochsenfeld.

Sabendo que a supercondutividade ocorre abaixo de uma temperatura crítica  $T_c$ , os irmãos propuseram que abaixo dessa temperatura haveria elétrons que estariam nos estados normal e supercondutor, tal como uma mistura de fase na termodinâmica.

Sejam  $n$ ,  $n_n$  e  $n_s$  os números de elétrons total, normal e supercondutor da amostra, respectivamente.

Então,  $n = n_n + n_s$  e a quantidade de  $n_s$  é determinada pela temperatura. Em  $T = T_c$ ,  $n = n_n$ , e em  $T < T_c$ ,  $n_s = n_s(T)$  até que em  $T = 0$ ,  $n = n_s$ . Sendo assim, ao se aplicar um campo elétrico  $\vec{E}$  em um material supercondutor, os  $n_s$  elétrons se moverão pela rede atômica sem resistência elétrica ( $\rho \rightarrow 0$ ), e pela teoria de Drude, significa que os elétrons permaneceram sem colisões por um tempo “eterno” ( $\tau \rightarrow \infty$ ), ou o caminho livre dos elétrons é infinitamente extenso ( $l \rightarrow \infty$ ), mas mantendo a velocidade média dos superelétrons  $\vec{v}_s$  finita:

$$\lim_{l; \tau \rightarrow \infty} \frac{\vec{l}}{\tau} = \vec{v}_s.$$

Aplicando o limite  $\tau \rightarrow \infty$  à equação de movimento (1.3), tem-se

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e^* \vec{E},$$

onde  $e^*$  é a carga dos portadores de carga supercondutores.

$$\text{Usando } \vec{p} = m \vec{v}_s = -\frac{m}{n_s e} \vec{J}_s,$$

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d\vec{J}_s}{dt}.$$

Operando com  $\vec{\nabla} \times$  em ambos os lados:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d(\vec{\nabla} \times \vec{J}_s)}{dt}.$$

Agora, escrevendo algumas equações de Maxwell,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.11)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}, \quad (1.12)$$

obtem-se

$$-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{\partial (\vec{\nabla} \times \vec{J})}{\partial t},$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \vec{B} + \frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} \right) = 0. \quad (1.13)$$

O termo entre parênteses da equação (1.13) é independente do tempo, logo pode-se escrever como uma função vetorial somente do espaço:

$$\vec{B} + \frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} = \vec{F}(\vec{r}). \quad (1.14)$$

Substituindo  $\vec{J}$  da equação (1.12) em (1.14)

$$\vec{B} + \frac{m}{n_s e^2 \mu_0} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{F}(\vec{r}).$$

Definindo a constante

$$\lambda^2 := \frac{m}{n_s e^2 \mu_0}, \quad (1.15)$$

e reconhecendo a identidade vetorial

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B},$$

em conjunto com mais uma equação de Maxwell

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.16)$$

tem-se:

$$\vec{B} - \lambda^2 \nabla^2 \vec{B} = \vec{F}(\vec{r}). \quad (1.17)$$



Até aqui não se fez nenhuma distinção entre um supercondutor e um condutor perfeito. Porém aqui aparece sua principal diferença, o efeito Meissner-Ochsenfeld.

A equação (1.17) lembra, fora a parte temporal, uma equação de onda com fontes (a fonte nesse caso seria a função espacial  $\vec{F}$ ). Na verdade, essa é a equação de Helmholtz não homogênea, ela é obtida quando se realiza uma separação de variáveis na equação da onda (separando a variável temporal das variáveis espaciais). Sendo assim, a expressão acima diz que  $\vec{F}$  é uma resposta magnética no interior da amostra que só depende da posição. Mas o efeito Meissner mostra que todo o campo magnético é expulso de dentro do miolo do supercondutor pela corrente de superelétrons,  $\vec{B} = 0$  no interior. Portanto não há resposta magnética dentro do supercondutor e  $\vec{F} = 0$ , assim

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}. \quad (1.18)$$

Aplicando  $\vec{\nabla} \times$  em ambos os lados, tem-se

$$\nabla^2 \vec{J} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{J}. \quad (1.19)$$

O mesmo argumento dado acima vale para  $\vec{J}$ . Significa que não há fontes geradoras de corrente no supercondutor. Uma vez gerada, a corrente trafega sem ser freada enquanto o efeito de supercondutividade vigorar.

A fim de simplificação, seja  $\vec{B} = B(x)\hat{z}$  na equação (1.18), então

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} B \Rightarrow B(x) = B_1 \exp\left(\frac{x}{\lambda}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (1.20)$$

Como  $B \rightarrow 0$  à medida que  $x$  cresce, escolhe-se a solução com a exponencial negativa apenas,

$$\vec{B} = B_0 e^{\frac{-x}{\lambda}} \hat{z}. \quad (1.21)$$

A partir da equação (1.21), define-se  $\lambda$  como o *comprimento de penetração do supercondutor*. Representa a distância média de quanto o campo magnético consegue penetrar o supercondutor. O valor de  $\lambda$  é variável para cada tipo de material e é dependente da temperatura através de  $n_s$ . Quanto menor for a temperatura do supercondutor, maior será a quantidade de elétrons nesse estado, e conseqüentemente menor será o comprimento de penetração da amostra.

Vale notar que se pode chegar à equação (1.19) pela (1.14) com  $\vec{F} = 0$ ,

$$\vec{B} + \mu_0 \lambda^2 \vec{\nabla} \times \vec{J} = 0 . \quad (1.22)$$

Aplicando  $\vec{\nabla} \times$  na equação (1.22), tem-se

$$\mu_0 \vec{J} + \mu_0 \lambda^2 \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{J} = 0 ,$$

e da relação  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{J} = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) - \nabla^2 \vec{J}$ . Para chegar à equação (1.19),  $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$ , e pela equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 . \quad (1.23)$$

A equação apenas diz que não há fugas de superelétrons para fora do supercondutor. As soluções para  $\vec{J}$  são similares às soluções para  $\vec{B}$  em (1.20). Mas a equação (1.12) dentro do supercondutor, onde  $\vec{B} = 0$ , diz que  $\vec{J} = 0$ . Logo o único lugar que pode haver supercorrentes é na superfície do supercondutor, o que nos leva a uma solução similar à equação (1.21) para  $\vec{J}$ .

Outra informação importante que pode ser observada da equação (1.22) é substituindo  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ ,

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = -\vec{\nabla} \times (\mu_0 \lambda^2 \vec{J}),$$

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A} . \quad (1.24)$$

Em conseqüência da não fuga de elétrons da amostra, a escolha do calibre é feita de modo que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ , que é conhecido como calibre de London. Diferente da equação de condutividade (1.8), que necessitava da existência do campo elétrico como fonte geradora de corrente, a equação (1.24) diz que a corrente induzida oposta se mantém enquanto houver campo magnético. Vale notar que  $\vec{A}$  não é unicamente determinado, pois está sujeito à transformação de calibre  $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla} \Lambda$ . Essa discussão sobre a escolha de calibre e a própria forma da equação (1.24) será mais natural pela teoria quântica, pois nessa o movimento de partículas carregadas em um campo magnético é ditado pelo potencial vetor  $\vec{A}$ .

## **1.4 - O modelo de Ginzburg-Landau**

Na década de 30, L. Landau [4] formulou um modelo que visava desenvolver os conceitos das transições de fase de segunda ordem. Seu modelo foi inicialmente criado na tentativa de explicar o aparecimento de momento magnético em materiais ferromagnéticos abaixo da temperatura de Curie.

Por volta dos anos 50, Ginzburg e Landau usaram o modelo para a supercondutividade [4]. A teoria consiste em assumir a existência de um parâmetro de ordem  $\psi$  que seria responsável pelo fenômeno da supercondutividade. O significado físico desse parâmetro de ordem não é explicitado, mas sabe-se que ele atua abaixo da temperatura crítica  $T_c$ , e acima de  $T_c$ ,  $\psi = 0$ .

Mais explicitamente

$$\psi = \begin{cases} 0, T > T_c \\ \psi(T), T < T_c \end{cases}.$$

Ginzburg e Landau [4, 7, 8] postularam que  $\psi$  devia ser complexo, supondo que pudesse ser a função de onda macroscópica para o supercondutor, em analogia a superfluidez do  $^4\text{He}$ . A teoria toda se baseia em observar o comportamento em temperaturas muito próximas da temperatura crítica, de modo que as variações de  $\psi$  não sejam bruscas. Foi postulado também que a energia livre por unidade de volume depende tanto da temperatura quanto do parâmetro de ordem. Mas antes de seguir com a discussão sobre a dependência da energia em relação ao parâmetro de ordem, uma abordagem termodinâmica do modelo será apresentada.

### 1.4.1 Termodinâmica do modelo

A energia é descrita pela primeira lei da termodinâmica,

$$dU = TdS + dW, \quad (1.25)$$

onde  $dW$  é o trabalho realizado sobre a amostra. Neste contexto o trabalho não é especificado se é devido à pressão, potencial químico, ou por campos eletromagnéticos. É de grande interesse para a supercondutividade estudar a influência de campos magnéticos externos, pois é sabido que acima do campo crítico, dependente da temperatura,  $\vec{H}_c(T)$ , perde-se o efeito da supercondutividade. Seja uma amostra supercondutora enrolada por um solenóide ao qual passa uma corrente elétrica. A essa corrente está associado um campo magnético. Esse campo magnetizará a amostra que, de acordo com o efeito Meissner, adquire uma magnetização negativa, ou seja, de sentido oposto ao campo magnético aplicado, portanto,  $\vec{M} = -\vec{H}$ .

Sob o ponto de vista energético, o trabalho necessário para magnetizar a amostra será

$$dW = V\vec{H} \cdot d\vec{B} = \mu_0 V\vec{H} \cdot (d\vec{H} + d\vec{M}). \quad (1.26)$$

O termo  $\mu_0 V\vec{H} \cdot d\vec{H}$  é a energia do campo no vácuo. É a energia necessária para a existência do campo magnético. Ela não tem relevância para esta análise, pois não pode ser associada ao trabalho sobre a amostra.

Já o termo  $\mu_0 V\vec{H} \cdot d\vec{M}$  é o que está relacionado ao trabalho sobre a amostra, pois é a energia necessária para a magnetização do material. Reescrevendo a primeira lei

$$dU = TdS + \mu_0 V\vec{H} \cdot d\vec{M}. \quad (1.27)$$

Há uma dificuldade técnica em se utilizar a equação acima da maneira como ela se encontra. A energia está dependente da entropia e da magnetização, que não são grandezas mensuráveis em laboratório. Para contornar essa dificuldade, faz-se a chamada transformada de Legendre, obtendo o potencial termodinâmico de Gibbs, ou a energia livre de Gibbs,

$$G = U - TS - \mu_0 V\vec{H} \cdot \vec{M}, \quad (1.28)$$

$$dG = dU - TdS - SdT - \mu_0 V\vec{H} \cdot d\vec{M} - \mu_0 V\vec{M} \cdot d\vec{H},$$

$$dG = -SdT - \mu_0 V\vec{M} \cdot d\vec{H}, \quad (1.29)$$

Agora a energia está dependente dos parâmetros intensivos,  $T$  e  $\vec{H}$ , e que são medidos em laboratório. A entropia e a magnetização passam a ser calculadas assim:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad (1.30)$$

$$\vec{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial G}{\partial \vec{H}}. \quad (1.31)$$

Deseja-se agora calcular a diferença das energias do estado normal e do estado supercondutor, para uma temperatura qualquer e campo nulo. Para isso, é importante fazer a análise do diagrama de fase de  $T$  e  $H$ . A diferença de energias do estado supercondutor, para uma mesma temperatura ( $dT = 0$ ), do campo nulo e do campo crítico é

$$g_s(T, H_c) - g_s(T, 0) = \int_0^{H_c} \frac{dG}{V} = - \int_0^{H_c} \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} .$$

Nessa região, vigora o efeito Meissner, então  $\vec{M} = -\vec{H}$ , e

$$g_s(T, H_c) - g_s(T, 0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2} . \quad (1.32)$$

Há equilíbrio termodinâmico entre o estado normal e o estado supercondutor, em  $\vec{H} = \vec{H}_c$ , isto é,

$$g_s(T, H_c) = g_n(T, H_c) . \quad (1.33)$$

Além disso, no estado normal  $\vec{M} \approx 0$ , fora alguma magnetização residual do metal que pode ser desprezada. Se houvesse estado normal abaixo do campo crítico, até o campo nulo, a diferença das densidades de energia do estado normal seria

$$g_n(T, H_c) - g_n(T, 0) = -\mu_0 \int_0^{H_c} \vec{M} \cdot d\vec{H} \approx 0 . \quad (1.34)$$

Adicionando as equações (1.33) e (1.34) tem-se

$$g_s(T, H_c) = g_n(T, 0) .$$

Aliando à equação (1.32) tem-se

$$g_n(T, 0) - g_s(T, 0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2} . \quad (1.35)$$

A partir disso se mostra que o estado supercondutor é estável abaixo da temperatura crítica, pois  $g_n > g_s$ , e a natureza se encarrega de permanecer no estado

em que há o menor gasto energético. Essa diferença de energia entre os dois estados é chamada de *energia de condensação*.

Pela equação (1.33)

$$dg_s(T, H_c) = dg_n(T, H_c),$$

$$-s_s dT - \mu_0 \vec{M}_s \cdot d\vec{H}_c = -s_n dT - \mu_0 \vec{M}_n \cdot d\vec{H}_c.$$

Como já visto,  $\vec{M}_s = -\vec{H}_c$  e  $\vec{M}_n \approx 0$ , assim

$$s_s(T, H_c) - s_n(T, H_c) = \mu_0 \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT}. \quad (1.36)$$

Em  $T = T_c$ ,  $\vec{H}_c = 0$  (sem campo),  $s_s = s_n$ , mostrando que a transição do estado normal para o supercondutor é de segunda ordem, ou seja, não há calor latente, a transição ocorre logo que a temperatura atinge  $T_c$ . Mas quando há campo, a transição é de primeira ordem e há calor latente não nulo. Note que a entropia por unidade de volume do estado supercondutor é menor que do estado normal, pois  $\frac{d\vec{H}_c}{dT} < 0$ , já que a temperatura crítica diminui à medida que o campo magnético externo aumenta.

O calor específico por unidade de volume é dado por:

$$c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, \quad (1.37)$$

$$c_{vs}(T, H_c) - c_{vn}(T, H_c) = \mu_0 T \left( \vec{H}_c \cdot \frac{d^2 \vec{H}_c}{dT^2} + \left( \frac{d\vec{H}_c}{dT} \right)^2 \right). \quad (1.38).$$

Para  $T = T_c$ ,  $c_v$  é descontínuo:

$$c_{vs}(T_c, 0) - c_{vn}(T_c, 0) = \mu_0 T_c \left( \frac{d\vec{H}_c(T_c)}{dT} \right)^2 \quad (1.39).$$

Isso mostra a descontinuidade da derivada de  $s$  em  $T = T_c$ , típica de transições de segunda ordem.

### 1.4.2 Equações de Ginzburg-Landau

Como para temperaturas próximas à crítica  $\psi$  está mais próximo de zero, e se desconhece a dependência entre a energia livre e o parâmetro de ordem, pode-se fazer uma expansão em séries de potências em  $|\psi|$ :

$$g_s = g_n + a|\psi| + b|\psi|^2 + c|\psi|^3 + \dots, \quad (1.40)$$

onde os coeficientes dependem da temperatura.

A dependência está em  $|\psi|$  ao invés de  $\psi$  porque a energia deve ser real. Deseja-se encontrar soluções que tenham mínimos de energia finitos, pois o estado supercondutor é estável abaixo de  $T_c$ , então se eliminam as funções que decaem infinitamente, o que implicaria instabilidade. Para isso excluem-se os termos ímpares da série, deixando só os pares. Reescrevendo a equação (1.40),

$$g_s = g_n + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4, \quad (1.41)$$

onde termos de maiores ordens foram desprezados.

A diferença  $g_s - g_n$  deve ter um mínimo negativo, para que haja passagem natural para o estado supercondutor abaixo de  $T_c$ . Daí estipula-se que  $b > 0$  sempre, pois senão jamais haveria mínimo finito.

Para o mínimo de  $g_s$ :

$$\left. \frac{\partial g_s}{\partial |\psi|^2} \right|_{|\psi|_0^2} = 0,$$

$$a + b|\psi|_0^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad |\psi|_0^2 = -\frac{a(T)}{b(T)}. \quad (1.42)$$

Aplicando  $|\psi|_0^2$  em (41), obtém-se



$$g_s - g_n = a \left( -\frac{a}{b} \right) + \frac{b}{2} \left( \frac{-a}{b} \right)^2 = -\frac{a^2}{b} + \frac{a^2}{2b} = -\frac{a^2}{2b}. \quad (1.43)$$

Para estimar a dependência dos parâmetros  $a$  e  $b$  em  $T$ , são analisadas as duas principais condições em  $|\psi(T)|^2$ :

i)  $\psi(T_c) = 0$ .

ii)  $|\psi(T)|^2 \geq 0, \forall T$ , pois  $|\psi|$  é real.

Uma vez que o ponto mínimo de  $|\psi|^2$  é  $-\frac{a}{b}$ , então pela condição i):

$$-\frac{a^2(T_c)}{2b(T_c)} = 0, \text{ logo } a(T_c) = 0.$$

Já a condição ii) diz que

$$-\frac{a}{b} \geq 0.$$

Agora,  $a$  pode ser  $> 0$  ou  $< 0$ , pois, como já foi discutido,  $b > 0$ . Se  $a > 0$ , o único mínimo possível é  $|\psi|_0^2 = 0$ , e se  $a < 0$ ,  $|\psi|^2$  tem um ponto de mínimo  $\neq 0$ . Lembrando que para  $T > T_c$  não temos o estado supercondutor, ou seja,  $\psi = 0$ , como no caso  $a > 0$ . É lógico pensar que

para  $T > T_c$ ,  $a > 0$ , e

para  $T < T_c$ ,  $a < 0$ .

Como não se sabe a forma da função  $a(T)$  e toda a teoria se baseia em explicar o comportamento do supercondutor em temperaturas próximas à  $T_c$ , pode-se aproximar  $a$  por

$$a(T) = a_0 \cdot (T - T_c) + O(T - T_c)^2 + \dots, \quad (1.44)$$

e  $b$ :

$$b(T) = b + O(T - T_c) + \dots \quad (1.45)$$

É uma boa estimativa para  $b$  considerar

$$b(T) \approx b = \text{constante} > 0.$$

Isso já garante que  $b$  sempre será  $> 0$ . Substituindo na densidade de energia (1.43):

$$g_s - g_n = -a_0^2 \frac{(T - T_c)^2}{2b}. \quad (1.46)$$

Daí calcula-se também a entropia por unidade de volume  $\left(s = \frac{S}{V}\right)$ , e o calor específico por unidade de volume,  $c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ , como

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} \Rightarrow s_s - s_n = a_0^2 \frac{T - T_c}{b}, \quad (1.47)$$

$$c_{vs} - c_{vn} = a_0^2 \frac{T}{b}, \text{ para } T < T_c, \quad (1.48)$$

$$c_{vs} - c_{vn} = 0, \text{ para } T > T_c.$$

Resultados condizentes com as equações (1.36) e (1.39).

### 1.4.3 Teoria de Ginzburg-Landau em sistemas não-homogêneos:

#### Cálculo variacional

Quando a teoria de Ginzburg-Landau foi apresentada, não se sabia ao certo o significado físico do parâmetro de ordem, até que em 1959, Gor'kov mostrou que a teoria GL era um caso limite da teoria BCS em temperaturas próximas à crítica. A partir daí,  $\psi$  começou a ser pensada como a função de onda dos superelétrons, mais precisamente,  $|\psi|^2$  seria as funções de onda dos dois elétrons que formam o par de

Cooper combinados. Agora, leva-se em conta que a corrente de superelétrons é formada por pares de elétrons.

Reescrevendo a densidade de energia livre de Gibbs em um sistema não-homogêneo:

$$g_s = g_n + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi - e^* \vec{A} \psi \right|^2 + \mu_0 \frac{H^2}{2} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0, \quad (1.49)$$

com  $m^* = 2m$  e  $e^* = 2e$ , devido a serem dois elétrons (par de Cooper).

Os primeiros termos do lado direito da equação (1.49) são conhecidos pela equação (1.41), o quarto termo seria responsável pela energia cinética dos pares,  $\vec{H}$  seria o campo magnético gerado pelas correntes de elétrons que não estão no estado supercondutor (estado normal) e  $\vec{H}_0$  é o campo externo, aplicado sobre a amostra. O penúltimo termo da equação (1.49) seria a energia de campos magnéticos residuais gerados por elétrons normais, e o último termo é a interação desses campos com a magnetização da amostra,  $\vec{M} = -\vec{H}_0$  (efeito Meissner).

Integrando a equação (1.49) no volume para encontrar a energia efetiva, tem-se

$$G_s = G_n + \iiint_V \left( a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi - 2e\vec{A} \psi \right|^2 + \mu_0 \frac{H^2}{2} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right) d^3\vec{r}. \quad (1.50)$$

O objetivo é realizar o cálculo variacional da equação (1.50), para encontrar os parâmetros que minimizem a energia. Para uma função de várias variáveis  $f = f(x, y, z, \dots)$ ,

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \dots$$

e  $df$  deve se anular em um ponto extremo  $(x_0, y_0, z_0, \dots)$ . Para isso, suas derivadas parciais devem se anular individualmente neste ponto,

$$\frac{\partial f(x_0, y_0, \dots)}{\partial x} = \frac{\partial f(x_0, y_0, \dots)}{\partial y} = \dots = 0.$$

Estipulando que  $G_s$  dependa de  $\psi$ ,  $\psi^*$  e  $\vec{A}$ :

$$\begin{aligned} \delta G_s [\psi(\vec{r}), \psi^*(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r})] &= G_s [\psi(\vec{r}) + \delta\psi(\vec{r}), \psi^*(\vec{r}) + \delta\psi^*(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r}) + \delta\vec{A}(\vec{r})] \\ &- G_s [\psi(\vec{r}), \psi^*(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r})] = \iiint_V d^3\vec{r} \left( \frac{\delta g_s}{\delta\psi} \delta\psi + \frac{\delta g_s}{\delta\psi^*} \delta\psi^* + \frac{\delta g_s}{\delta\vec{A}} \delta\vec{A} \right). \end{aligned}$$

Agora é necessário investigar cada derivada individualmente. No caso de  $\psi$  e  $\psi^*$  só é preciso investigar um dos parâmetros, pois o outro sai de maneira análoga.

Assim,

$$\delta_{\psi^*} G_s = 0,$$

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left[ a\psi\delta\psi^* + b\psi|\psi|^2\delta\psi^* + \frac{1}{4m} (i\hbar\vec{\nabla}\delta\psi^* - 2e\vec{A}\delta\psi^*) \cdot (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \right] = 0.$$

Fazendo uma mudança de variável,  $\vec{F} = (-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi)$ :

$$\delta_{\psi^*} G_s = \iiint_V d^3\vec{r} \left[ a\psi\delta\psi^* + b\psi|\psi|^2\delta\psi^* + \frac{i\hbar}{4m} \vec{\nabla}\delta\psi^* \cdot \vec{F} - \frac{2e}{4m} \vec{A} \cdot \vec{F} \delta\psi^* \right].$$

Utilizando a identidade vetorial  $\vec{\nabla}\delta\psi^* \cdot \vec{F} = \vec{\nabla} \cdot (\delta\psi^* \vec{F}) - \delta\psi^* \vec{\nabla} \cdot \vec{F}$ ,

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left[ \left( a\psi + b\psi|\psi|^2 - \frac{i\hbar}{4m} \vec{\nabla} \cdot \vec{F} - \frac{2e}{4m} \vec{A} \cdot \vec{F} \right) \delta\psi^* + \frac{i\hbar}{4m} \vec{\nabla} \cdot (\delta\psi^* \vec{F}) \right] = 0.$$

O teorema da divergência diz que  $\iiint_V \vec{\nabla} \cdot (\delta\psi^* \vec{F}) d^3\vec{r} = \oiint_S \delta\psi^* \vec{F} \cdot d\vec{S}$ ,

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left[ a\psi + b\psi|\psi|^2 + \frac{1}{4m} (-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A}) \cdot \vec{F} \right] \delta\psi^* + \oiint_S \frac{i\hbar}{4m} \delta\psi^* \vec{F} \cdot \hat{n} dS = 0.$$

Cada integral deve ser nula individualmente, portanto:

$$a\psi + b\psi|\psi|^2 + \frac{1}{4m} (-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A}) \cdot \vec{F} \psi = 0, \quad (1.51)$$

$$(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot \hat{n} = 0. \quad (1.52)$$

A equação (1.51) é análoga a equação de Schrödinger, mas com um termo não linear, pois existe um termo que depende de  $|\psi|^2$ . A equação (1.52) por enquanto só dá uma pista de que não há fugas de corrente da superfície do supercondutor, pois pela equação de London,  $\vec{J} \propto \vec{A}$ .

Fazendo a variação em  $\vec{A}$ ,

$$\delta_{\vec{A}} G_s = 0,$$

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left[ \frac{1}{4m} \left( -2ei\hbar\psi^*\vec{\nabla}\psi + 2ei\hbar\psi\vec{\nabla}\psi^* - 8e^2\vec{A}|\psi|^2 \right) \cdot \delta\vec{A} \right. \\ \left. + \frac{1}{\mu_0} (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot (\vec{\nabla} \times \delta\vec{A}) - \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \delta\vec{A} \cdot \vec{H}_0 \right] = 0,$$

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left\{ \left[ \frac{i\hbar e}{2m} (\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi) - \frac{2e^2}{m} \vec{A}|\psi|^2 \right] \cdot \delta\vec{A} + \frac{1}{\mu_0} (\vec{\nabla} \times \vec{A} - \mu_0\vec{H}_0) \cdot \vec{\nabla} \times \delta\vec{A} \right\} = 0.$$

Utilizando a identidade vetorial  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{u} \times \vec{v}) = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{u} - \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{v}$ ,

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left\{ \left[ \frac{i\hbar e}{2m} (\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi) - \frac{2e^2}{m} \vec{A}|\psi|^2 \right] \cdot \delta\vec{A} + \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \cdot (\delta\vec{A} \times \vec{A} - \mu_0\delta\vec{A} \times \vec{H}) \right. \\ \left. + \frac{1}{\mu_0} \delta\vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} - \mu_0\vec{\nabla} \times \vec{H}_0) \right\} = 0.$$

Fazendo uso mais uma vez do teorema da divergência,

$$\iiint_V d^3\vec{r} \left\{ \left[ \frac{i\hbar e}{2m} (\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi) - \frac{2e^2}{m} \vec{A}|\psi|^2 + \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} - \vec{\nabla} \times \vec{H}_0 \right] \cdot \delta\vec{A} \right\} \\ + \oint_S \frac{1}{\mu_0} [(\vec{\nabla} \times \vec{A} - \mu_0\vec{H}_0) \times \delta\vec{A}] \cdot \hat{n} dS = 0.$$

Como anteriormente, cada integral se anula independente da outra. A integral de superfície não diz nada de relevante, a não ser que talvez as correntes supercondutoras sejam estacionárias, pois uma variação em  $\vec{A}$  na superfície equivale à variação de  $\vec{J}$ , que é nula. Mas a integral de volume diz que

$$\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A} - \mu_0 \vec{H}_0) + \frac{i\hbar e}{2m} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) - \frac{2e^2}{m} |\psi|^2 \vec{A} = 0. \quad (1.53)$$

Tendo em mente que

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B},$$

e  $\vec{B}$  está associado ao campo das correntes de elétrons normais,

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_n,$$

e  $\vec{\nabla} \times \vec{H}_0 = \vec{J}_T$ , que é a corrente total, devido ao campo externo. Então, tem-se:

$$\vec{J}_n - \vec{J}_T + \frac{ie\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) - \frac{2e^2}{m} |\psi|^2 \vec{A} = 0.$$

Sendo a corrente total uma mistura de corrente normal e corrente supercondutora,

$$\vec{J}_T = \vec{J}_n + \vec{J}_s, \quad (1.54)$$

então,

$$\vec{J}_s = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) - \frac{2e^2}{m} |\psi|^2 \vec{A}. \quad (1.55)$$

A densidade de corrente supercondutora é a densidade de corrente quântica de uma partícula de carga  $2e$  e massa  $2m$  em um campo magnético, como deveria ser, já que a partícula em questão é um par de Cooper. Se a interpretação do parâmetro de ordem for verdadeira, nada impede que a “densidade de probabilidade” seja o número de elétrons no estado supercondutor por unidade de volume, como geralmente é interpretada a função de onda efetiva,

$$|\psi|^2 = n_s^* = \frac{n_s}{2}. \quad (1.56)$$

Como foi especulado que  $\psi$  é uma função complexa, pode-se fazer

$$\psi = \sqrt{\frac{n_s}{2}} e^{i\theta}. \quad (1.57)$$

Aplicando na equação (1.55)

$$\vec{J}_s = \frac{ie\hbar}{2m} \frac{n_s}{2} \left( e^{i\theta} \vec{\nabla} e^{-i\theta} - e^{-i\theta} \vec{\nabla} e^{i\theta} \right) - \frac{2e^2}{m} \frac{n_s}{2} \vec{A},$$

$$\vec{J}_s = \frac{ie\hbar}{2m} \frac{n_s}{2} \left( -2i\vec{\nabla} \theta \right) - \frac{n_s e^2}{m} \vec{A}.$$

Lembrando que  $\frac{n_s e^2}{m} = \frac{1}{\mu_0 \lambda^2}$ ,

$$\vec{J}_s = \frac{n_s e \hbar}{2m} \vec{\nabla} \theta - \frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A}. \quad (1.58)$$

É o mesmo resultado encontrado pela teoria de London, diferindo apenas de um termo gradiente de um escalar, e que foi comentado anteriormente como simples escolha de calibre na teoria de London. Porém aqui passa a ter um significado físico real, embora discutível, pois se trata da fase da função de onda do par de Cooper, e a fase em si não tem significado físico certo na própria teoria quântica. Mas é certo que pela teoria de London jamais se poderia ter previsto esse termo, até porque é uma teoria clássica.

## 2 - SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

### 2.1 - Retrospectiva histórica

Em 1950, no mesmo ano em que Ginzburg e Landau formularam sua teoria fenomenológica, H. Fröhlich [9] publicou um trabalho no qual havia uma correlação microscópica, isto é, há uma interação entre os elétrons e a rede mediada por fônons.

Em 1956, Cooper [10] 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 denomina a formação como *pares de Cooper*.

Logo após essa publicação J. Bardeen, L. Cooper e J. R. Schrieffer [11] propuseram uma teoria microscópica para a supercondutividade na qual consideravam pares de elétrons ligados que formavam a super corrente, e um “gap” de energia 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 esforçaram para produzir materiais com o propósito de obter o mais alto valor de temperatura crítica ( $T_c$ ), visando aplicações tecnológicas. Em 1973, foi descoberta a supercondutividade no composto  $Nb_3Ge$  por J. R. Gavaler [12], com uma temperatura de transição de 23 K.

Essa foi a mais alta temperatura encontrada desde 1911, o ano da descoberta do fenômeno. Apenas 13 anos mais tarde essa marca foi batida.



Em 1986, um novo tipo de supercondutor foi descoberto por J. G. Bednorz e K. A. Müller [13] que publicaram um trabalho intitulado “Possible High  $T_c$  Superconductivity”, e assim começa era da supercondutividade de altas temperaturas críticas. Bednorz e Müller descobriram a supercondutividade no composto  $La_{5-x}Ba_xCu_5O_y$  (LaBaCuO) com  $T_c \sim 35K$ , a pressão atmosférica.

## **2.2 - A era da alta $T_c$**

A descoberta do novo tipo de supercondutor não foi apenas surpreendente pelo relevante aumento da temperatura de transição, mas também porque ela revelou que os óxidos formam uma inesperada classe de materiais supercondutores com grande potencial. Descobriu-se pouco depois que ao se aplicar uma pressão hidrostática externa sobre o LaBaCuO, de aproximadamente 1 GPa, a temperatura de transição fica em torno de 52 K.

Mais tarde grupos no Japão, nos Estados Unidos e na China [14, 15, 16] descobriram, quase que simultaneamente, por substituições químicas, a supercondutividade no composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBaCuO), que atingia  $T_c \sim 90K$ , no ano seguinte, com  $T_c$ 's ainda mais altas (em torno de 110 K e 130 K, respectivamente), foram descobertas as famílias de compostos  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (BiSrCaCuO) e  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (TlBaCaCuO).

Esses compostos cerâmicos de alta temperatura de transição tinham um óbvio interesse tecnológico, já que agora as temperaturas podiam ser alcançadas utilizando nitrogênio líquido (77 K) ao invés de Hélio líquido, o que tornava seu uso para fins técnicos muito mais prático e econômico.

## 2.3 - Supercondutores a base de mercúrio

Em 1993 Putilin et al [17] sintetizaram os primeiros compostos da família  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ , conhecidos também por Hg-12(n-1)n. Em seu trabalho especificamente, Putilin estudou o Hg-1201 ( $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ) que apresentou  $T_c = 94K$ . A partir daí, novos cupratos dessa série foram desenvolvidos a partir de uma exaustiva investigação pelos grupos de pesquisa.

A figura 2.1 mostra uma estrutura típica da série  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$  com  $n = 1, 2, 3$  e  $4$ , com suas respectivas temperaturas críticas.

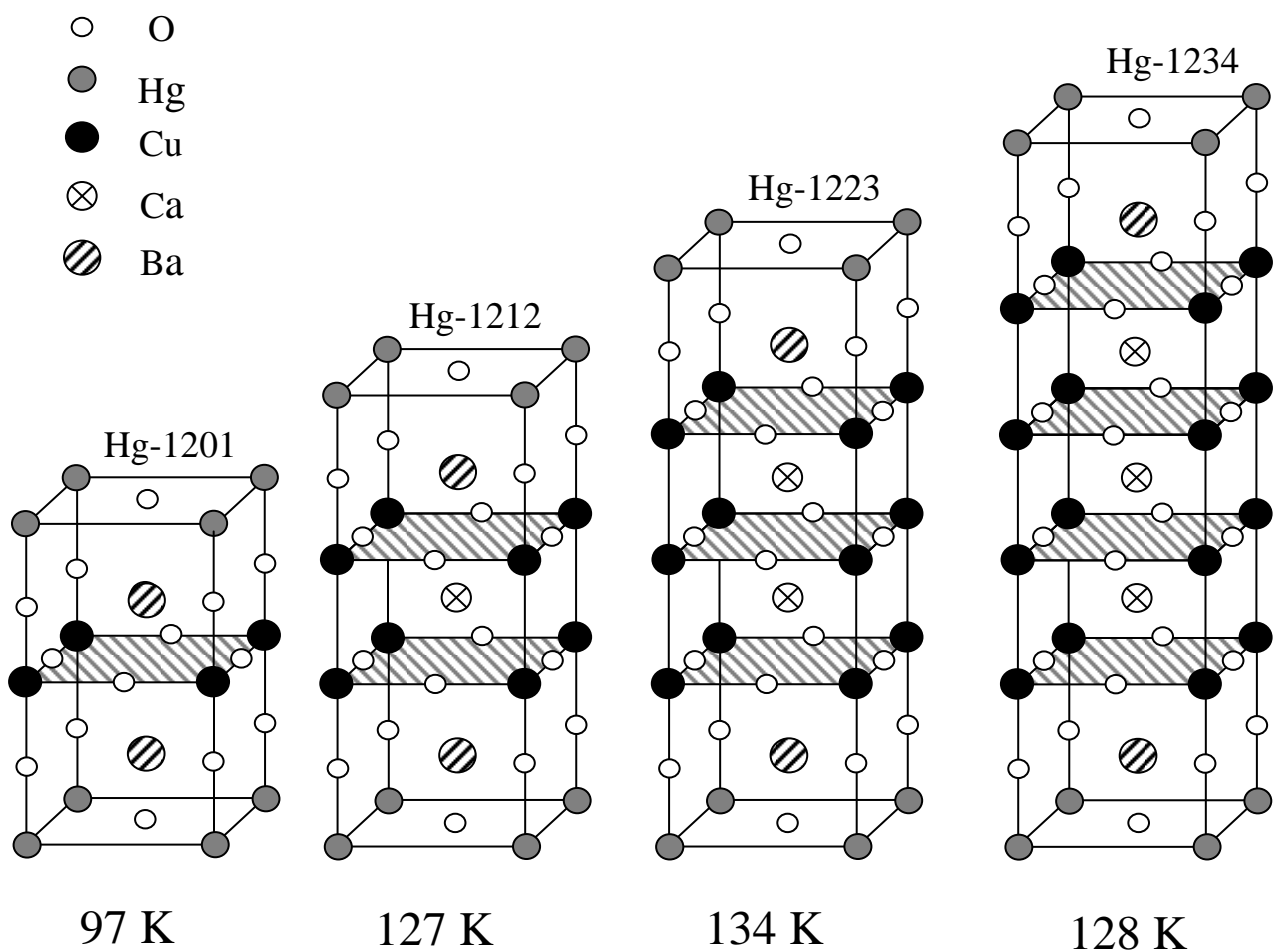


Figura 2.1

Na figura 2.1, os planos em destaque são os planos de  $CuO_2$ . Quando falamos desses planos, nos referimos a toda estrutura entre os dois átomos de bário, ou seja, todos os planos destacados e inclusive os átomos de cálcio entre os planos (usando ainda a figura 2.1 como referência). A espessura dessa estrutura é muito fina em relação às distâncias interplanares das redes de Bravais. Todos os sistemas de supercondutores de Tc alto, seja no YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO ou nos a base de mercúrio, têm os planos de oxido de cobre em comum nas suas estruturas. Acredita-se que esses planos possuam a característica dominante nas propriedades supercondutoras.

Embora muitos anos tenham se passado desde a descoberta dos High-Tc's, ainda não é conhecido o mecanismo responsável pela alta temperatura crítica. A mediação por fônons que formam os pares de Cooper é muito fraca para ligar os elétrons a essas temperaturas. Pode ser que outro tipo de mediação ocorra nesses compostos cerâmicos. Se os super elétrons estão nos planos do oxido de cobre, essa mediação pode ocorrer devido a um estado ligado de uma interação entre dois planos sucessivos.

A hipótese sugerida por A. Kempf [18] é que a energia de condensação dos supercondutores cerâmicos se dê devido à energia de Casimir entre as placas de óxido de cobre. Estes planos são como está descrito acima, e ignora-se a influência dos átomos de bário e mercúrio (assim como outros elementos) entre os planos, pois se supõe que estes tenham uma configuração eletrônica neutra e esfericamente simétrica.

Para analisar essa hipótese, no próximo capítulo será tratado um modelo matemático do efeito Casimir entre placas paralelas, mas ao invés de se considerar as placas como simplesmente condutoras, com vácuo entre elas, faremos para dois modelos diferentes: dois espaços semi-infinitos dielétricos, e duas placas finíssimas de plasma, ambos separados por vácuo.

## **3 - EFEITO CASIMIR PARA PLACAS FINAS DE PLASMA**

### **3.1 - Introdução**

O efeito Casimir é a alteração da energia do vácuo quântico devido à imposição de condições de fronteira. Aqui serão tratados dois modelos diferentes.

O primeiro sendo dois espaços semi-infinitos feitos de um material dielétrico, e o segundo duas folhas infinitamente finas, ambos separados por vácuo. Placa de plasma, no contexto referido, é identificada como um fluido de elétrons em constante movimento tangencial à superfície do plano da placa e núcleos atômicos praticamente imóveis em posições fixas. A energia de Casimir para esse caso terá a contribuição de ondas eletromagnéticas que se propagam perpendicularmente à folha, que serão designados aqui como a energia de fótons, e de ondas que se propagam ao longo da superfície, que são as vibrações dos plasmons e assim serão designados como energia de plasmons. Bordag na referência [19] mostrou que, para pequenas separações das placas, o efeito Casimir dos plasmons é dominante, e para grandes separações, a energia dos fótons é mais significativa.

### **3.2 - Descrição do modelo**

O campo elétrico associado a uma onda eletromagnética que trafega no vácuo, próximo aonde se situa as placas é dado por  $\vec{E} = \vec{E}_{\parallel} + \vec{E}_{\perp}$  e obedece a equação de onda

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3.1)$$

Como a equação acima é vetorial, basta resolvê-la para uma das componentes de  $\vec{E}$ ,

$$\nabla^2 E_z - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} = 0, \text{ com } E_z = E_z(x, y, z, t).$$

Espera-se que o campo tenha uma dependência em  $t$  por uma função oscilatória, que pode ser expressa como uma transformada de Fourier de uma função de  $\omega$ :

$$E_z = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

onde

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E_z e^{i\omega t} dt \text{ é a transformada de } \vec{E}. \text{ Substituindo na equação de}$$

onda, tem-se

$$\nabla^2 \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = 0,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \frac{\partial^2}{\partial t^2} e^{-i\omega t} d\omega = - \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\nabla^2 + \omega^2/c^2) F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = 0,$$

$$(\nabla^2 + \omega^2/c^2) \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = (\nabla^2 + \omega^2/c^2) E_z = 0,$$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \right) E_z = 0. \quad (3.2)$$

Aplicando a mesma técnica para as componentes x e y, tem-se

$$E_z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(k_x) e^{-ik_x x} dx \int_{-\infty}^{\infty} Y(k_y) e^{-ik_y y} dy,$$

$$\left( -k_x^2 - k_y^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \right) E_z = 0,$$

com

$$\left( \frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E_z = 0, \quad (3.3)$$

$$\vec{k}_{\parallel} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y},$$

$$k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2.$$

A equação (3.3) é válida também para as demais componentes do campo elétrico. A componente z é definida como a direção perpendicular às placas, o que torna o problema de propagação essencialmente unidimensional, e para sua caracterização, é usada uma função de campo escalar  $\Phi(k_{\parallel}, z)$ , a qual serão aplicadas as condições de contorno do problema. A solução geral é do tipo:

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} + k_z - \omega t)}, \quad (3.4)$$

sendo

$$\vec{E}_0 = \text{constante}, \text{ e } \vec{\rho} = x\hat{i} + y\hat{j}.$$

A função escalar satisfaz a mesma equação de onda de (3.3),

$$\left( \frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Phi = 0, \quad (3.5).$$

com solução dada por

$$\Phi(k_{\parallel}, z) \propto A_1 e^{ikz} + A_2 e^{-ikz}. \quad (3.6)$$

A solução obedece aos comportamentos assintóticos abaixo:

$$\Phi(k_{\parallel}, z) \xrightarrow{z \rightarrow -\infty} e^{ikz} + r e^{-ikz}, \quad (3.7)$$

$$\Phi(k_{\parallel}, z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} t e^{ikz},$$

onde  $r$  e  $t$  são os coeficientes de reflexão e transmissão, respectivamente e

$$k = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2}.$$

O campo elétrico fica na forma

$$\vec{E} = (\vec{E}_{\parallel} + E\hat{z}) e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \Phi(k_{\parallel}, z). \quad (3.8)$$

Agora, será feita a análise de cada situação individualmente.

### 3.2.1 Condições de contorno em meios dielétricos

Este modelo consiste em uma interface coincidente com o plano  $z = 0$ , com o espaço  $z > 0$  preenchido com um material dielétrico com constante dielétrica  $\varepsilon'$ , e o espaço  $z < 0$  sendo o vácuo, cuja constante dielétrica é  $\varepsilon_0$ .

Aplicando a lei de Gauss em uma pequena região da interface,

$$\oint \vec{D} \cdot d\vec{A} = q_l,$$

com

$$\vec{A} = A\hat{n},$$

tem-se

$$D_{\perp+} A - D_{\perp-} A = q_l,$$

como não há cargas livres,  $q_l = 0$ .

$$D_{\perp+} - D_{\perp-} = 0.$$

Uma vez que  $D_{\perp} = \varepsilon E_{\perp}$ , então

$$\varepsilon_+ E_{\perp+} - \varepsilon_- E_{\perp-} = 0. \quad (3.9)$$

Pela lei de Faraday,

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \iint \vec{B} \cdot d\vec{A},$$

$$\vec{E}_{\parallel+} \cdot \vec{l} - \vec{E}_{\parallel-} \cdot \vec{l} = -\frac{d}{dt} \vec{B} \cdot \hat{n}(2lh).$$

Fazendo  $h \rightarrow 0$  (placa sem espessura)  $\Rightarrow (\vec{E}_{\parallel+} - \vec{E}_{\parallel-}) \cdot \vec{l} = 0$ .

Como  $\vec{E}_{\parallel} // \vec{l}$ ,

$$\vec{E}_{\parallel+} - \vec{E}_{\parallel-} = 0. \quad (3.10)$$

Pela equação  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ , tem-se

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0 \quad \Rightarrow \quad (B_{\perp+} - B_{\perp-})A = 0$$

$$B_{\perp+} - B_{\perp-} = 0. \quad (3.11)$$

Finalmente, pela lei de Ampère:

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = I_l.$$

Também não há correntes livres, assim

$$(\vec{H}_{\parallel+} - \vec{H}_{\parallel-}) \cdot \vec{l} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\mu_+} \vec{B}_{\parallel+} - \frac{1}{\mu_-} \vec{B}_{\parallel-} = 0.$$

Impondo que  $\mu_+ \cong \mu_- \cong \mu_0$ , então

$$\vec{B}_{\parallel+} - \vec{B}_{\parallel-} = 0. \quad (3.12)$$

Para ondas transversais elétricas (TE), temos que  $E_{\perp} = 0$  ( $E_z = 0$ ). Pela condição de contorno (3.10), tem-se

$$\vec{E}_{\parallel+} = \vec{E}_{\parallel-} \quad \Rightarrow \quad E_{\parallel} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \Phi_+(k_{\parallel}, z) = E_{\parallel} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \Phi_-(k_{\parallel}, z)$$

$$\Phi_+ - \Phi_- = 0. \quad (3.13)$$

Pela condição de contorno (3.12), tem-se



$$\vec{B}_{\parallel+} - \vec{B}_{\parallel-} = 0, \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t},$$

$$i\omega B_x = \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad i\omega B_y = \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}.$$

$$E_z = 0,$$

$$\vec{B}_{\parallel} = B_x \hat{x} + B_y \hat{y} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{i}{\omega} E_y \hat{x} - \frac{i}{\omega} E_x \hat{y} \right),$$

$$\vec{B}_{\parallel+} - \vec{B}_{\parallel-} = (B_{x+} - B_{x-}) \hat{x} + (B_{y+} - B_{y-}) \hat{y} = 0.$$

Escolhendo uma das componentes,

$$B_{x+} - B_{x-} = 0.$$

Usando (3.8) obtém-se

$$\frac{i}{\omega} E_{y0} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \frac{\partial}{\partial z} \Phi_+(k_{\parallel}, z) = \frac{i}{\omega} E_{y0} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \frac{\partial}{\partial z} \Phi_-(k_{\parallel}, z),$$

$$\frac{\partial \Phi_+}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} = 0. \quad (3.14)$$

Para ondas transversais magnéticas (TM),  $B_{\perp} = 0$  ( $B_z = 0$ ). Necessariamente,

$E_z \neq 0$ , então pela condição de contorno (3.9), tem-se

$$\varepsilon_+ E_{z+} - \varepsilon_- E_{z-} = 0,$$

$$\varepsilon_+ E_{z0} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \Phi_+(k_{\parallel}, z) - \varepsilon_- E_{z0} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \Phi_-(k_{\parallel}, z) = 0,$$

$$\varepsilon_+ \Phi_+ - \varepsilon_- \Phi_- = 0. \quad (3.15)$$

Pela lei de Ampère-Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t},$$

$$-i \frac{\omega}{c^2} E_x = \frac{\partial B_z}{\partial y} - \frac{\partial B_y}{\partial z}; \quad B_z = 0,$$

$$i \frac{\omega}{c^2} E_x = \frac{\partial B_y}{\partial z},$$

$$B_y = B_{y0} e^{i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - \omega t)} \Phi(k_{\parallel}, z).$$

Pela condição de contorno (3.10), tem-se

$$\vec{E}_{x+} - \vec{E}_{x-} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial B_{y+}}{\partial z} - \frac{\partial B_{y-}}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial \Phi_+}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} = 0. \quad (3.16)$$

É bem sabido que a velocidade da onda eletromagnética muda de acordo com o meio de propagação. Neste caso, a velocidade da onda no meio dielétrico é dada por

$$v = \frac{c}{n} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu_0}}, \quad (3.17)$$

com o índice de refração  $n$  sendo

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon_0}}, \quad (3.18)$$

a permissividade relativa no modelo de plasma [5],

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \equiv \epsilon, \quad (3.19)$$

onde  $\omega_p$  é a frequência do plasma. Substituindo (3.18) em (3.17) e elevando ao quadrado, tem-se

$$\frac{\omega^2}{k^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon'} c^2$$

$$\frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = k^2 \quad \Rightarrow \quad k_{\parallel}^2 + k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right).$$

Com isso, a frequência angular da onda fica dada por

$$\frac{\omega}{c} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{c^2} + k_{\parallel}^2 + k^2}. \quad (3.20)$$

Retomando o comportamento assintótico de (3.7), tem-se

$$\Phi(k_{\parallel}, z) = \begin{cases} e^{ikz} + re^{-ikz}, & z < 0 \\ te^{iqz}, & z > 0 \end{cases},$$

onde  $\vec{q}$  é o vetor de onda para o meio dielétrico.

Aplicando as condições de contorno de TE, calcula-se os coeficientes de reflexão e transmissão:

$$\Phi_+(k_{\parallel}, 0) = \Phi_-(k_{\parallel}, 0) \Rightarrow 1 + r = t.$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_+}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} \right|_{z=0} \Rightarrow k + kr = qt \rightarrow k(1 - r) = q(1 + r),$$

$$r = \frac{k - q}{k + q}, \quad (3.21)$$

$$t = 1 + \frac{k - q}{k + q} = \frac{k + q + k - q}{k + q} \Rightarrow t = \frac{2k}{k + q}, \quad (3.22)$$

$$\varepsilon_+ \Phi_+(k_{\parallel}, 0) = \varepsilon_- \Phi_-(k_{\parallel}, 0), \text{ definindo: } \varepsilon = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0},$$

$$\varepsilon_+ = \varepsilon' \text{ e } \varepsilon_- = \varepsilon_0,$$

$$\varepsilon(1 + r) = t,$$

$$\frac{\partial \Phi_+}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} = 0 \Rightarrow k(1 - r) = qt,$$

$$k - \varepsilon q = r(k + \varepsilon q) \Rightarrow r = \frac{k - \varepsilon q}{k + \varepsilon q}, \quad (3.23)$$

$$t = \varepsilon \left( 1 + \frac{k - \varepsilon q}{k + \varepsilon q} \right) \Rightarrow t = \frac{2\varepsilon k}{k + \varepsilon q}. \quad (3.24)$$

### 3.2.2 Condições de contorno para folhas de plasma

Este modelo é essencialmente hidrodinâmico [20], e considera uma folha de plasma infinitesimalmente fina, coincidente com o plano  $xy$  (plano  $z=0$ ).

O plasma é composto por um fluido de cargas com massa  $nm$  e carga  $-ne$  por unidade de área, mais os núcleos imóveis, uniformemente distribuídos, com densidade de carga  $ne$  para contrabalançar e manter a carga da placa neutra. Seja  $\vec{\xi}$  o deslocamento dos elétrons sobre a placa.

$$\sigma = ne\vec{\nabla} \cdot \vec{\xi}, \quad \vec{J} = -ne \frac{\partial \vec{\xi}}{\partial t}. \quad (3.25)$$

O deslocamento dos elétrons é puramente tangencial ao plano da folha e a dependência temporal se dá por uma exponencial complexa,

$$\vec{\xi}(\vec{x}, t) \sim \vec{\xi}(\vec{x})e^{-i\omega t}. \quad (3.26)$$

As equações de Maxwell se escrevem:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0, & \vec{\nabla} \times \vec{E} &= i\omega\vec{B}, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, & \vec{\nabla} \times \vec{B} &= -\frac{i\omega}{c^2}\vec{E}. \end{aligned}$$

Por consequência, as condições de contorno são:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{+\parallel} - \vec{E}_{-\parallel} &= 0, & \vec{B}_{+\parallel} - \vec{B}_{-\parallel} &= \mu_0\vec{J} \times \hat{z}, \\ E_{+z} - E_{-z} &= \frac{\sigma}{\epsilon_0}, & B_{+z} - B_{-z} &= 0. \end{aligned}$$

Assumindo um movimento de cargas não-relativístico ( $\dot{\xi} \ll c$ ), tem-se pela segunda lei de Newton:

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{\xi}}{\partial t^2} = -e\vec{E}_{\parallel}. \quad (3.27)$$

Substituindo (3.26) em (3.27) obtém-se

$$-\omega^2 m_e \vec{\xi} = -e\vec{E}_{\parallel} \quad \Rightarrow \quad \vec{E}_{\parallel} = \frac{\omega^2 m_e}{e} \vec{\xi}. \quad (3.28)$$

Ao se aplicar a equação (3.28) na equação da distribuição de cargas, obtém-se

$$\sigma = \frac{ne^2}{\omega^2 m_e} \vec{\nabla}_{\parallel} \cdot \vec{E}_{\parallel}. \quad (3.29)$$

Com isso, a condição de contorno do campo elétrico perpendicular fica assim

$$\vec{E}_{+z} - \vec{E}_{-z} = \frac{2\Omega c^2}{\omega^2} \vec{\nabla}_{\parallel} \cdot \vec{E}_{\parallel}, \quad (3.30)$$

onde  $\Omega$  é um parâmetro que depende da densidade de portadores de carga na folha, com dimensão de número de onda ( $m^{-1}$ ), e é dado por:

$$\Omega = \frac{ne^2}{m_e c^2 \epsilon_0}. \quad (3.31)$$

Este valor será definido como número de onda característico.

Para ondas elétricas transversais, ou seja,  $E_z = 0$ , as condições para uma função escalar da qual os campos elétrico e magnético dependem, e que é variável apenas na componente perpendicular, são ditadas pelas condições de contorno dos próprios campos,

$$\begin{aligned} \vec{E}_{+\parallel} - \vec{E}_{-\parallel} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{E}_{\parallel} e^{-i\omega t} \Phi_+(z) = \vec{E}_{\parallel} e^{-i\omega t} \Phi_-(z), \\ \Phi_+ - \Phi_- = 0. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Pela lei de Faraday, tem-se

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\vec{B} \quad \Rightarrow \quad -\frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega B_x, \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} = i\omega B_y.$$

$B_x$  e  $B_y$  são componentes do campo magnético transversal,

$$\vec{B}_{\parallel} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{i}{\omega} E_y \hat{x} - \frac{i}{\omega} E_x \hat{y} \right).$$

Da condição de contorno do campo magnético transversal, obtém-se

$$\vec{B}_{+\parallel} - \vec{B}_{-\parallel} = \mu_0 (J_y \hat{x} - J_x \hat{y}) = i\omega\mu_0 n e (\xi_y \hat{x} - \xi_x \hat{y}).$$

Fazendo uso da equação (3.28) tem-se

$$\frac{i}{\omega} \frac{\partial}{\partial z} (E_y \hat{x} - E_x \hat{y}) = i\omega\mu_0 n e \frac{e}{m_e \omega^2} (E_y \hat{x} - E_x \hat{y}),$$

$$\frac{\partial \Phi_+}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} = \frac{\mu_0 n e^2}{m_e} \Phi \Big|_{z=0} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Phi_+}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} = 2\Omega \Phi. \quad (3.33)$$

Para ondas magnéticas transversais,  $B_z = 0$ , então

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = -\frac{i\omega}{c^2} \vec{E} \quad \Rightarrow \quad -\frac{\partial B_y}{\partial z} = -i\omega E_x, \quad \frac{\partial B_x}{\partial z} = -i\omega E_y.$$

Trabalhando com uma das componentes transversais:

$$\frac{\partial B_{y+}}{\partial z} - \frac{\partial B_{y-}}{\partial z} = i \frac{\omega}{c^2} (E_{x+} - E_{x-}) = 0$$

$$\frac{\partial \Phi_+}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_-}{\partial z} = 0. \quad (3.34)$$

Escrevendo a equação (3.30) e a lei de Gauss:

$$E_{+z} - E_{-z} = \frac{2\Omega c^2}{\omega^2} \vec{\nabla}_{\parallel} \cdot \vec{E}_{\parallel}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0.$$

Como consequência da lei de Gauss,

$$\vec{\nabla}_{\parallel} \cdot \vec{E}_{\parallel} = -\frac{\partial E_z}{\partial z}.$$

Reescrevendo apenas em termos da função escalar:

$$\Phi_+ - \Phi_- = -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2} \frac{\partial \Phi}{\partial z}. \quad (3.35)$$

Aqui, a frequência angular é apenas  $\omega = c\sqrt{k_{\parallel}^2 + k^2}$ .

Os plasmons de superfície são um estado ligado em um problema de um potencial unidimensional, com a função escalar tendo o seguinte comportamento assintótico:

$$\Phi \xrightarrow{z \rightarrow -\infty} A_1 e^{\kappa z}$$

$$\Phi \xrightarrow{z \rightarrow \infty} A_2 e^{-\kappa z}.$$

Nesse caso  $\kappa = ik$ , relativo ao caso da energia negativa na equação de Schrödinger. Mas para o cálculo da energia de Casimir é necessário se fazer encontrar os coeficientes de reflexão e transmissão, que só existem para o estado de espalhamento, obviamente. Assim,

$$\Phi(k_{\parallel}, z) = \begin{cases} e^{ikz} + r e^{-ikz}, & z < 0 \\ t e^{ikz}, & z > 0 \end{cases}$$

Para ondas TE, aplicam-se as equações (3.32) e (3.33):

$$t - r - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad t = r + 1,$$

$$ikt + ikr - ik = 2\Omega t,$$

$$ik(r+1) + ikr - ik = 2\Omega(r+1),$$

$$2ikr = 2\Omega r + 2\Omega \quad \Rightarrow \quad (ik - \Omega)r = \Omega,$$

$$r = \frac{\Omega}{ik - \Omega}, \quad (3.36)$$

$$t = r + 1 \quad \Rightarrow \quad t = \frac{\Omega}{ik - \Omega} + 1,$$

$$t = \frac{ik}{ik - \Omega}. \quad (3.37)$$

Para ondas TM, aplicam-se as equações (3.34) e (3.35):

$$t - r - 1 = -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2}ikt,$$

$$ikt + ikr - ik = 0 \quad \Rightarrow \quad t = 1 - r,$$

$$1 - r - r - 1 = -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2}ik(1 - r),$$

$$-2r = -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2}ik(1 - r),$$

$$\left(1 + \frac{ik\Omega c^2}{\omega^2}\right)r = \frac{ik\Omega c^2}{\omega^2},$$

$$r = \frac{ik\Omega c^2}{\omega^2 + ik\Omega c^2}, \quad (3.38).$$

$$t = 1 - r \quad \Rightarrow \quad t = 1 - \frac{ik\Omega c^2}{\omega^2 + ik\Omega c^2},$$

$$t = \frac{\omega^2}{\omega^2 + ik\Omega c^2}. \quad (3.39)$$

As condições de contorno da onda TE são semelhantes às de um potencial delta positivo, e tal potencial não admite estados ligados. Portanto, para as ondas TE não haverá superfície de plasmons. As condições de contorno da onda TM, embora não seja rigorosamente correto, estão relacionadas às do potencial  $\delta'$ , e devido à existência do parâmetro negativo  $-\frac{2\Omega c^2}{\omega^2}$ , que torna o potencial negativo, é permitido que haja estados ligados, o que leva a concluir que a superfície de plasmons só existe para a



polarização TM, tanto para as folhas finas de plasma quanto para o modelo dielétrico, embora isso não esteja claro para o segundo caso.

### **3.3 - Modelo de duas placas**

Duas placas distam uma da outra por um valor  $L$ . No modelo dielétrico, as placas possuem um material isolante entre elas. No modelo de folhas de plasma, as duas folhas são infinitamente finas e são separadas por vácuo. Em ambos, as condições de contorno serão aplicadas em  $z = 0$  e  $z = L$ .

Os cálculos a serem efetuados aqui só dizem respeito ao caso da polarização TM das folhas finas de plasma. Os outros resultados serão indicados sem serem provados, por se tratar de contas muito trabalhosas, mas podem ser calculados de maneira análoga.

Reproduzindo as condições de contorno das equações (3.34) e (3.35):

$$\begin{aligned}\Phi'_+(0) - \Phi'_-(0) &= 0, & \Phi'_+(L) - \Phi'_-(L) &= 0, \\ \Phi_+(0) - \Phi_-(0) &= -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2} \Phi'(0), & \Phi_+(L) - \Phi_-(L) &= -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2} \Phi'(L).\end{aligned}$$

A condição de derivada contínua para a placa em  $z = 0$  fornece:

$$ik - ikr = ikA - ikB \quad \Rightarrow \quad 1 - r = A - B. \text{ (i)}$$

A condição de derivada contínua para a placa em  $z = L$  fornece:

$$ikAe^{ikL} - ikBe^{-ikL} = ikte^{ikL},$$

$$t = A - Be^{-2ikL}. \text{ (ii)}$$

A descontinuidade da função em  $z = 0$  faz com que:

$$A + B - (1 + r) = -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2} ik(1 - r),$$

$$A + B = 1 - \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2} + \left(1 + \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)r. \text{ (iii)}$$

A descontinuidade da função em  $z = L$  faz com que

$$te^{ikL} - Ae^{ikL} - Be^{-ikL} = -\frac{2\Omega c^2}{\omega^2}ikte^{ikL},$$

$$\left(1 + \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)t = A + Be^{-2ikL}. \text{ (iv)}$$

Somando (ii) com (iv):

$$2A = t + \left(1 + \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)t,$$

$$A = \left(1 + \frac{i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)t. \text{ (v)}$$

Substituindo (v) em (iv):

$$\left(1 + \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)t = \left(1 + \frac{i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)t + Be^{-2ikL},$$

$$B = \frac{i\Omega kc^2}{\omega^2}te^{2ikL}. \text{ (vi)}$$

Reescrevendo (i):

$$r = 1 - A + B.$$

Substituindo em (iii):

$$A + B = \left(1 - \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right) + \left(1 + \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)(1 - A + B),$$

$$A + B = 2 - \left(1 + \frac{2i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)(A - B),$$

$$2A \left(1 + \frac{i\Omega kc^2}{\omega^2}\right) - 2B \frac{i\Omega kc^2}{\omega^2} = 2. \text{ (vii)}$$

Substituindo (v) e (vi) em (vii):

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)^2 t + \left(\frac{\Omega kc^2}{\omega^2}\right)^2 te^{2ikL} &= 1, \\ \left(\frac{\omega^2 + i\Omega kc^2}{\omega^2}\right)^2 t + \left(\frac{\Omega kc^2}{\omega^2}\right)^2 te^{2ikL} &= 1, \\ \left(1 + \frac{(\Omega kc^2)^2}{(\omega^2 + i\Omega kc^2)^2} e^{2ikL}\right) t &= \frac{\omega^4}{(\omega^2 + i\Omega kc^2)^2}, \\ t &= \frac{\omega^4}{\left(\frac{\omega^2 + ik\Omega c^2}{\omega^2 + ik\Omega c^2}\right)^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{k\Omega c^2}{\omega^2 + ik\Omega c^2}\right)^2 e^{2ikL}}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Daqui por diante, só o coeficiente de transmissão tem relevância em cálculos futuros.

Para outros casos:

Onda TE do modelo dielétrico:

$$t = \frac{\frac{4kq}{(k+q)^2}}{1 - \left(\frac{k-q}{k+q}\right)^2 e^{2iqL}}. \quad (3.41)$$

Onda TM do modelo dielétrico:

$$t = \frac{\frac{4\epsilon kq}{(k+\epsilon q)^2}}{1 - \left(\frac{k-\epsilon q}{k+\epsilon q}\right)^2 e^{2iqL}}. \quad (3.42)$$

Onda TE do modelo de folhas de plasma:

$$t = \frac{-k^2}{\frac{(ik - \Omega)^2}{1 - \left(\frac{\Omega}{ik - \Omega}\right)^2 e^{2ikL}}}. \quad (3.43)$$

Nos modos TM, os plasmons de superfície se formam nos pólos de  $t$  no eixo imaginário  $k = i\kappa$ . Para o dielétrico,

$$\frac{\kappa + \varepsilon q}{\kappa - \varepsilon q} = -\sigma e^{-qL}, \quad \sigma = \pm 1. \quad (3.44)$$

Com  $\varepsilon$  dado em (3.19) e  $q = \sqrt{-\omega_p^2 + \kappa^2}$ . O fator  $\sigma$  está relacionado à simetria dos plasmons, sendo  $\sigma = +1$  para plasmons simétricos e  $\sigma = -1$  para plasmons anti-

simétricos. Os plasmons anti-simétricos existem somente para  $k_{\parallel} \geq \frac{\omega_p/c}{\sqrt{1 + \omega_p L/2c}}$ . A

solução para  $\kappa$  está vinculada pela equação (3.44) e será designada por  $\kappa_{\sigma}(k_{\parallel}, \omega_p, L)$ .

Para uma única placa, a solução para  $\kappa$  pode ser encontrada fazendo  $L \rightarrow \infty$ , e é denominada por  $\kappa_{\text{sin gle}}$ ,

$$\kappa_{\text{sin gle}} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2c^2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_p^2}{2c^2}\right)^2 + k_{\parallel}^4}}. \quad (3.45)$$

Esse resultado também pode ser encontrado calculando o pólo da equação (3.24).

Para as folhas de plasma, faz-se o mesmo cálculo, mas com o pólo de (3.40), e chega-se a

$$\frac{\omega^2 - \kappa\Omega}{\kappa\Omega} = -\sigma e^{-\kappa L}. \quad (3.46)$$

Com  $\omega = c\sqrt{k_{\parallel}^2 - \kappa^2}$ . A solução para uma placa é

$$\kappa_{\text{single}} = \frac{1}{2} \sqrt{\Omega^2 + 4k_{\parallel}^2} - \frac{\Omega}{2}. \quad (3.47)$$

Encontra-se a mesma equação calculando-se o pólo de (3.39).

Tendo em mão esses resultados, agora é possível realizar o cálculo da energia de Casimir.

### **3.4 - Cálculo da energia do vácuo**

Como comentado no início deste capítulo, a energia do vácuo quântico é dada pela soma das contribuições das energias dos fótons e dos plasmons. O cálculo não pode ser desenvolvido analiticamente, portanto apenas será indicado e não resolvido explicitamente. Todo o formalismo está baseado em [19] e [21]. A energia de vácuo é dada pela fórmula básica

$$E_{\text{vacuo}} = \frac{\hbar}{2} \iint \frac{d^2 \vec{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \left[ \sum_{\sigma} \omega(k_{\parallel}, ik_{\sigma}) + \int_0^{\infty} \frac{dk}{2\pi i} \omega(k_{\parallel}, k) \frac{\partial}{\partial k} \ln \frac{t(k)}{t(-k)} \right]. \quad (3.48)$$

O primeiro termo da equação (3.48), a somatória dentro da integral de  $k_{\parallel}$ , é a parte dos plasmons. A somatória é dada pelas contribuições dos plasmons simétricos e anti-simétricos. Ainda é necessário remover as divergências ultravioletas na integral acima, e isso se faz subtraindo as contribuições do caso de uma placa,

$$\omega(k_{\parallel}, ik_{\sigma}) \rightarrow \omega(k_{\parallel}, ik_{\sigma}) - \omega(k_{\parallel}, ik_{\text{single}}), \quad (3.49)$$

com  $k_{\sigma}$  dado pela equação (3.44) (dielétrico) ou (3.46) (folha de plasma) e  $k_{\text{single}}$  dado por (3.45) (dielétrico) ou (3.47) (folha de plasma). Removendo assim termos que não dependem da distância entre as placas e que não contribuem para a energia de Casimir.

Na equação (3.48) existe uma passagem não trivial que merece uma atenção especial. Em [20] foi mostrado que

$$E_{vacuo} = \frac{1}{2} \iint \frac{d^2 \vec{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \int_{k_0}^{\infty} \frac{dk}{\pi} \omega(k_{\parallel}, ik) \frac{\partial}{\partial k} \ln t(ik), \quad (3.50)$$

onde o limite inferior  $k_0 = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{c^2} + k_{\parallel}^2}$  para o dielétrico e  $k_0 = k_{\parallel}$  para as folhas de plasma. Aplicando-se as equações (3.40), (3.41), (3.42) e (3.43) na fórmula (3.50) obtêm-se a densidade de energia por unidade de área do vácuo quântico. Esse cálculo só pode ser realizado numericamente, por meios computacionais e não será explicitado neste trabalho, mas em todos os casos  $E_{vacuo} \rightarrow -\frac{\pi^2 \hbar c}{240L^3}$ , para  $L \rightarrow \infty$ .

### **3.5 - Cálculo da contribuição dos plasmons à energia de Casimir**

A contribuição dos plasmons de superfície segue das equações (3.48) e (3.49).

Para o dielétrico

$$E_{plasmon} = \frac{\hbar}{2} \iint \frac{d^2 \vec{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \sum_{\sigma=\pm 1} \left[ \sqrt{\frac{\omega_p^2}{c^2} + k_{\parallel}^2 - \kappa_{\sigma}^2(k_{\parallel}, \omega_p, L)} - \sqrt{\frac{\omega_p^2}{c^2} + k_{\parallel}^2 - \kappa_{single}^2(k_{\parallel}, \omega_p, L)} \right] \quad (3.51).$$

Para as folhas de plasma

$$E_{plasmon} = \frac{\hbar}{2} \iint \frac{d^2 \vec{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \sum_{\sigma=\pm 1} \left[ \sqrt{k_{\parallel}^2 - \kappa_{\sigma}^2(k_{\parallel}, \omega_p, L)} - \sqrt{k_{\parallel}^2 - \kappa_{single}^2(k_{\parallel}, \omega_p, L)} \right] \quad (3.52).$$

Definindo

$$\omega_{\sigma}(k_{\parallel}, L, \omega_p) = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{c^2} + k_{\parallel}^2 - \kappa_{\sigma}^2(k_{\parallel}, \omega_p, L)} - \sqrt{\frac{\omega_p^2}{c^2} + k_{\parallel}^2 - \kappa_{single}^2(k_{\parallel}, \omega_p, L)}, \quad (3.53)$$

A equação (3.51) pode ser reescrita como:

$$E_{plasmon, \sigma} = \frac{\hbar}{4\pi} \int_{k_{\parallel}^0}^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} \omega_{\sigma}(\omega_p, L, k_{\parallel}), \quad (3.54)$$

onde foi usado coordenadas polares para  $k_{\parallel}$ ,  $d^2k_{\parallel} = 2\pi k_{\parallel} dk_{\parallel}$ , e  $k_{\parallel}^0 = \frac{\omega_p/c}{\sqrt{1 + \omega_p L/2c}}$

para os plasmons anti-simétricos do modelo dielétrico e  $k_{\parallel}^0 = 0$  para os outros casos.

Para as folhas de plasma o  $\omega_{\sigma}$  não tem o termo  $\frac{\omega_p}{c}$ , como na equação (3.52), e  $k_{\sigma}$  e

$k_{\sin gl e}$  passam a depender do parâmetro  $\Omega$ , em vez do  $\omega_p$ . Fazendo a substituição

$k_{\parallel} \rightarrow \frac{k_{\parallel}}{L}$  na integral (3.54), tem-se

$$E_{plasmon,\sigma} = \frac{\hbar}{4\pi L^3} \int_{k_{\parallel}^0/L}^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} L \omega_{\sigma}(\omega_p, L, k_{\parallel}/L).$$

Realizando mais uma substituição, agora  $k_{\parallel} \rightarrow k_{\parallel} \sqrt{\omega_p L}$ , obtém-se

$$E_{plasmon,\sigma} = \frac{\hbar \sqrt{\omega_p L}}{4\pi L^3} g(\omega_p L), \quad (3.55)$$

onde  $g(\omega_p L) = \sqrt{\omega_p L} \int_{k_{\parallel}^0 \sqrt{L/\omega_p}}^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} L \omega_{\sigma} \left( \omega_p, L, k_{\parallel} \sqrt{\omega_p/L} \right).$  (3.56)

No caso das folhas de plasma, onde se escreve  $\omega_p$  põe-se  $\Omega$ .

Os cálculos da função  $g(x)$  são essencialmente numéricos. No caso do dielétrico a função tem um limite finito para  $x \rightarrow \infty$ , dada por

$$g(x) = \begin{cases} -1,2448 & p/\sigma = 1 \\ 0,9652 & p/\sigma = -1 \end{cases}. \quad (3.57)$$

Para as folhas de plasma, a função  $g(x)$  nem depende de seu argumento, e é dada por

$$g(x) = \begin{cases} -0,702427 & p/\sigma = 1 \\ 0,639449 & p/\sigma = -1 \end{cases}. \quad (3.58)$$

Como mencionado anteriormente, a densidade de energia dos plasmons se sobrepõe à dos fótons para distâncias pequenas. Nos modos TM, o comportamento assintótico da energia total do vácuo para distâncias pequenas é aproximado à contribuição dos plasmons. No modelo dielétrico

$$E_{plasmon, \sigma=+1} \approx -0,0305 \frac{\omega_p}{L^2}, \quad (3.59)$$

$$E_{plasmon, \sigma=-1} \approx 0,0267 \frac{\omega_p}{L^2}. \quad (3.60)$$

Somando as duas contribuições, obtêm-se a aproximada energia de vácuo por unidade de área do modelo dielétrico no modo TM,

$$E_{TM} \approx -0,0039 \frac{\omega_p}{L^2}. \quad (3.61)$$

No modelo das folhas de plasma

$$E_{plasmon, \sigma=+1} \approx 0,05090 \frac{\sqrt{\Omega}}{L^{5/2}}, \quad (3.62)$$

$$E_{plasmon, \sigma=-1} \approx -0,05589 \frac{\sqrt{\Omega}}{L^{5/2}}. \quad (3.63)$$

E a energia total fica dada por

$$E_{TM} \approx -0,00501 \frac{\sqrt{\Omega}}{L^{5/2}}. \quad (3.64)$$

A relação (3.64) será de grande importância na continuação deste trabalho.



# 4 – EFEITO CASIMIR EM CUPRATOS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

## 4.1 - Introdução

Este é o ponto do trabalho em que será discutida a teoria que tenta explicar a existência de supercondutores estáveis acima de 100 K. Ela foi primeiramente formulada por A. Kempf [18].

A teoria de Kempf sugere que a energia de condensação do supercondutor de alta  $T_c$  é a contribuição dos plasmons da energia de Casimir entre os planos CuO, no modo TM, desde de que os planos CuO sejam considerados como placas finas de plasma.

Os planos CuO, da maneira como foi discutida no capítulo 2, seriam como placas finas de plasma iônico, pois sabe-se que os pares de Cooper se formam nesses planos, de acordo com medições feitas em XAFES [22].

## 4.2 – Estimativa da temperatura crítica

Substituindo na equação (3.64), que representa a contribuição dos plasmons para a energia de Casimir em folhas de plasma separadas por vácuo, a expressão do número de onda característico (3.31), tem-se:

$$E_{TM,pl} = -0,005\hbar cA \sqrt{\frac{n(2e)^2}{2mc^2 \epsilon_0 L^5}}. \quad (4.1)$$

Aqui cabe uma discussão sobre os valores de algumas constantes de  $\Omega$ . A carga dos portadores de carga será  $2e$  por se tratarem de dois elétrons. Quanto à massa, ela não será devidamente  $m = 2m_e$ , já que aqui existe a necessidade de uma correção por

um fator de inércia. Pelos planos de  $CuO_2$  não formarem uma rede cristalina, com o padrão de íons se repetindo ao longo da rede, e sim um fluído de cargas (plasma), a distribuição de cargas é feita de maneira randômica, o que cria uma anisotropia neste meio. Devido a isso,  $m = 2\alpha m_e$ , onde  $\alpha$  é o parâmetro de correção de massa, que ajusta a massa do par de Cooper para uma propagação em um meio isotrópico. Neste trabalho não será feito cálculo formal desse parâmetro, que é efetuado utilizando métodos computacionais. Kempf em seu artigo original [18] utiliza um valor de  $\alpha = 5$ .

Sem a presença de campo magnético externo, a transição de estados em um supercondutor é de segunda ordem, ou seja, a transição ocorre de forma instantânea, sem haver calor latente para tal. Isso significa que ao atingir a temperatura crítica, a estrutura cristalina do supercondutor alcança as condições propícias para mudar de fase de forma imediata, e pela hipótese aqui proposta, a principal condição seria que a energia de Casimir dos plasmons superasse a energia de Casimir dos fótons.

Sendo assim, a equação (4.1) é identificada como a energia de condensação do supercondutor:

$$E_{TM,pl} = E_{condensação} \cdot \quad (4.2)$$

A energia de condensação está relacionada, pela teoria BCS, a um gap de energia e à densidade de estados na energia de Fermi,

$$E_{condensação} = -D(E_F) \Delta^2(0) / 2 \cdot \quad (4.3)$$

A relação (4.3) é formalmente deduzida em [4].

Para o cálculo das densidades de estado, supõe-se a situação em que os super elétrons sejam partículas confinadas numa caixa bidimensional, com as condições de contorno do problema do poço infinito bidimensional, com dimensões  $a_x$  e  $a_y$ .

Assim,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -k^2 \psi, \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.4)$$

As funções de onda são conhecidas:

$$\psi(x, y) = \frac{2}{\sqrt{A}} \text{sen}(k_x x) \text{sen}(k_y y),$$

onde  $A$  é a área das placas:

$$A = a_x a_y.$$

Aplicando as condições de contorno em  $x = 0$ ,  $x = a_x$ ,  $y = 0$  e  $y = a_y$ , tem-se os modos quantizados de  $k_x$  e  $k_y$ .

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a_x} \text{ e } k_y = \frac{n_y \pi}{a_y},$$

com  $n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$

Sendo assim, a energia (4.4) fica dada por

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a_x^2} + \frac{n_y^2}{a_y^2} \right) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2).$$

Pelo princípio de exclusão aplicada aos férmions, cada estado diferente só pode ser habitado por dois elétrons com momento de spin opostos. Isso significa que em um espaço-k bidimensional, dois elétrons ocupariam uma área relativa a  $\Delta k_x \Delta k_y = \frac{\pi^2}{a_x a_y}$ .

Se houver  $N$  elétrons na placa, o nível de energia mais alto será  $N/2$ , e sua energia é denominada energia de Fermi,

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

No espaço-k bidimensional,  $k_F$  é o raio do círculo no qual um quarto da área engloba todos os estados de energia ocupados pelas  $N$  partículas,

$$\frac{1}{4} \pi k_F^2 = \frac{N \pi^2}{2A}, \quad N = \frac{k_F^2 A}{2\pi}. \quad (4.5)$$

Segundo a teoria de Fermi, a densidade de estados é a quantidade de níveis de energia de um elétron em um intervalo  $[E, E + dE]$  por unidade de energia. Para este cálculo, estima-se o número de partículas  $dN$  na área de uma coroa circular com raios  $k$  e  $k + dk$ , utilizando a equação (4.5),

$$dN = \frac{A k dk}{\pi} = D(E) dE.$$

Calcula-se  $dE$  pela equação de energia de (4.4),

$$dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk \quad \Rightarrow \quad k dk = \frac{m}{\hbar^2} dE.$$

Assim,

$$dN = \frac{mA}{\pi \hbar^2} dE,$$

e

$$D(E) = \frac{mA}{\pi \hbar^2}. \quad (4.6)$$

É interessante notar que, para duas dimensões, a densidade de energia de Fermi é independente da energia.

Reescrevendo (4.3), utilizando (4.6), tem-se

$$E_{\text{condensação}} = -\frac{mA\Delta^2(0)}{2\pi\hbar^2}. \quad (4.7)$$

Agora por uma relação de temperatura crítica com o gap de energia que também vem da teoria BCS,

$$k_B T_c = \frac{\Delta(0)}{\eta}, \quad (4.8)$$

onde  $\eta$  é uma constante que vale em torno de 1,76, obtém-se, juntamente com (4.1), (4.2) e (4.7), uma relação para a temperatura crítica dependente de constantes universais e variáveis mensuráveis, dada por

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

A fórmula da temperatura crítica depende de essencialmente de três variáveis: O parâmetro de rede da estrutura cristalina do supercondutor, que é responsável pela distância dos planos de  $CuO_2$ , a densidade de portadores de carga supercondutora por unidade de área na superfície dos planos e do fator de correção da massa efetiva.

Na tabela abaixo seguem alguns valores retirados de Orlando et al [23].

Composto	$d(nm)$	$n(10^{18} m^{-2})$	$\alpha$	$T_c^{Cas} (K)$	$T_c^{ref} (K)$
Hg-1201	0,95	1,2	13	96	98
Hg-1212	1,27	2,4	7	126	127
Hg-1223	1,58	3,1	5	135	134
(Hg, Re)-1223	1,56	3,2	5	134	133
Hg-1234	1,89	4,4	4,5	125	125
Hg-1245	2,21	5,5	4,5	108	108

Tabela 4.1

É interessante notar a precisão entre as temperaturas calculadas pela teoria,  $T_c^{Cas} (K)$ , e as medidas experimentalmente,  $T_c^{ref} (K)$ . O maior desvio relativo ocorre com o composto Hg-1201, com um pouco mais de 2% de erro.

## 5 – ANÁLISES DE RESULTADOS E DOPAGEM DE Sr NO COMPOSTO Hg-1223

### 5.1 - introdução

Neste ponto do trabalho, testa-se a teoria apresentada nesta dissertação. É sabido que a dopagem de estrôncio no lugar de bário no supercondutor Hg-1223 faz com que sua temperatura crítica caia. Sendo assim, investiga-se as conseqüências físicas dessa dopagem na estrutura cristalina e na distribuição de cargas supercondutoras do material.

### 5.2 - Análises dos resultados

A equação (4.9), com as constantes calculadas, fica

$$T_c = 7,3436168 \times 10^{-14} \left( \frac{n}{\alpha^3 L^5} \right)^{1/4}, \quad (5.1)$$

com  $n$  sendo a densidade de cargas por unidade de área,  $L$  a distância entre os planos e  $\alpha$  o fator de correção da massa efetiva. Valores plausíveis para essas grandezas seriam  $n \sim 10^{18} m^{-2}$ ,  $L \sim 1nm = 10^{-9} m$  e  $\alpha = 5$ . Aplicando-os em (5.1), obtém-se

$$T_c = 123,5K .$$

O que é um valor próximo da temperatura crítica de um supercondutor de alto  $T_c$  real.

A tabela 5.1 foi retirada de Kiryakov et al [24]. Nesta tabela estão apresentados a temperatura crítica, os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e a quantidade efetiva de cada elemento do composto supercondutor.

<i>Composto</i>	$T_c(K)$	$a(ang)$	$c(ang)$	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>
$Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba_{1,5}Sr_{0,5}Ca_2Cu_3O_{8,23}$	128	3,847	15,690	0,45	0,30	1,63	0,50	1,94	3
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{1,0}Sr_{1,0}Ca_2Cu_3O_{8,21}$	125	3,837	15,587	0,42	0,41	1,19	1,06	1,97	3
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{0,5}Sr_{1,5}Ca_2Cu_3O_{8,18}$	115	3,823	15,369	0,34	0,54	0,61	1,71	1,88	3

Tabela 5.1

$L$  é identificado como parâmetro de rede  $c$ , que é perpendicular aos planos CuO. Este parâmetro decresce à medida que a quantidade de estrôncio aumenta, o que se deve ao fato do Sr ter menor raio atômico que o Ba e por isso ocupa menos espaço, já que tem um volume menor. Já o valor de  $n$  deve ser calculado achando o valor excedente do nox do cobre, pois esse é o elemento que cede elétrons livres para formarem os pares de Cooper, segundo a medida de XAFES. Para isso faz-se um cálculo estequiométrico com os valores da tabela acima. Como exemplo, foi feita a estequiometria utilizando os dados do primeiro composto da tabela 5.1:

$$0,45noxHg + 0,3noxPb + 1,63noxBa + 0,5noxSr + 1,94noxCa + 3noxCu - 8,23noxO = 0.$$

Todos os elementos têm nox = +2, com exceção do oxigênio, que tem nox = -2. O resultado disso é:

$$noxCu = 2,2733333.$$

O nox nominal do cobre está entre +2 e +3. Os átomos de cobre com nox = +3 têm tendência a ficar mais eletro-positivo, e conseqüentemente a cederem mais elétrons, e esses poderão vir a se tornar super elétrons.

Pelo resultado do nox do cobre encontrado acima nota-se que a maioria dos átomos desse elemento têm nox +2, que é a quantidade necessária para o balanço estequiométrico do composto, se fosse levada em consideração as quantidades

nominais. Retirando esse valor obtém-se a quantidade de elétrons excedentes por plano de CuO, ou seja, elétrons cedidos pelos átomos de Cu com nox +3 ao oxigênio.

A área do plano é tomada como se este fosse quadrado. O parâmetro de rede  $a$  é poucas ordens de grandeza diferente do parâmetro  $b$ ,  $a \approx b$ , e com isso calcula-se  $n$ .

$$n = \frac{\text{noxCu} - 2}{a^2}. \quad (5.2)$$

A tabela 5.2 mostra os valores de  $n$  para cada composto

<i>Composto</i>	<i>noxCu</i>	<i>noxCu - 2</i>	$n(m^{-2})$
$Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba_{1,5}Sr_{0,5}Ca_2Cu_3O_{8,23}$	2,273333	0,273333	$5,5 \times 10^{18}$
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{1,0}Sr_{1,0}Ca_2Cu_3O_{8,21}$	2,106667	0,106667	$2,2 \times 10^{18}$
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{0,5}Sr_{1,5}Ca_2Cu_3O_{8,18}$	2,066667	0,066667	$1,4 \times 10^{18}$

Tabela 5.2

Nota-se que a quantidade de portadores (vacâncias) de carga supercondutora por unidade de área cai à medida que a dopagem de estrôncio aumenta, não obstante que o parâmetro de rede relativo à aresta da placa também esteja caindo (vide tabela 5.1), o que poderia gerar um aumento no valor de  $n$ . Nota-se também que a quantidade de oxigênio residual cai junto. Devido aos planos de CuO estarem mais próximos há um maior overlap entre os orbitais  $d$  do cobre e  $p$  do oxigênio. Então a menor quantidade de oxigênio residual nesse caso implica um melhor balanceamento de energia para o equilíbrio do sistema. Com menos oxigênio para receber elétrons, menor também será a quantidade de cobre com nox +3, e menor a quantidade de elétrons livres.



Com esses resultados e um valor estimado de  $\alpha = 5$ , é fácil calcular a temperatura crítica pela equação (5.1). Na tabela seguinte,  $T_c^{Cas}(K)$  é relativa à temperatura crítica calculada por (5.1), enquanto  $T_c^{ref}(K)$  é a que se encontra em Kiryakov [24].

<i>Composto</i>	<i>L(angstroms)</i>	$n(m^{-2})$	$\alpha$	$T_c^{ref}(K)$	$T_c^{Cas}(K)$
$Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba_{1,5}Sr_{0,5}Ca_2Cu_3O_{8,23}$	15,690	$5,5 \times 10^{18}$	5	128	107,9
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{1,0}Sr_{1,0}Ca_2Cu_3O_{8,21}$	15,587	$2,2 \times 10^{18}$	5	125	86,1
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{0,5}Sr_{1,5}Ca_2Cu_3O_{8,18}$	15,369	$1,4 \times 10^{18}$	5	115	78,06

Tabela 5.3

Observa-se que as temperaturas calculadas estão na mesma ordem de grandeza das temperaturas reais. Os erros ficam em torno de 16 a 32%. O valor de  $\alpha = 5$  é apenas um padrão estipulado por Kempf [18], e que é verdadeiro para vários tipos de compostos. Vale frisar novamente que  $\alpha$  não foi de nenhuma maneira calculado neste trabalho. Sendo assim, há liberdade suficiente para estimar valores arbitrários de  $\alpha$ , e ao fazê-lo, obtêm-se resultados surpreendentes para outros valores, também inteiros, para o fator  $\alpha$ . A tabela 5.4 ilustra isso:

<i>Composto</i>	<i>d(angstroms)</i>	$n(m^{-2})$	$\alpha$	$T_c^{ref}(K)$	$T_c^{Cas}(K)$
$Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba_{1,5}Sr_{0,5}Ca_2Cu_3O_{8,23}$	15,690	$5,5 \times 10^{18}$	4	128	127,6
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{1,0}Sr_{1,0}Ca_2Cu_3O_{8,21}$	15,587	$2,2 \times 10^{18}$	3	125	126,3
$Hg_{0,7}Pb_{0,3}Ba_{0,5}Sr_{1,5}Ca_2Cu_3O_{8,18}$	15,369	$1,4 \times 10^{18}$	3	115	114,5

Tabela 5.4

O erro máximo agora chega a 1,04%. Esta estimativa torna, no mínimo, otimista a idéia de que é possível que a energia de Casimir desempenhe um papel fundamental para a transição de fase em um supercondutor de alta  $T_c$ . A sugestão de um valor de parâmetro de massa menor que 5 é bastante plausível. Valores de  $\alpha$  próximos de 1 significam que a distribuição de carga do plasma se torna mais organizada e uniforme, como de uma rede cristalina. Quando a quantidade de oxigênio é menor, há menor superposição de orbitais e as densidades de carga, que são dependentes da densidade de probabilidade da função de onda, ficam mais organizadas, e com isso diminui-se a anisotropia dos planos.

O gráfico abaixo ilustra a dependência da temperatura de transição em relação a  $\alpha$ :

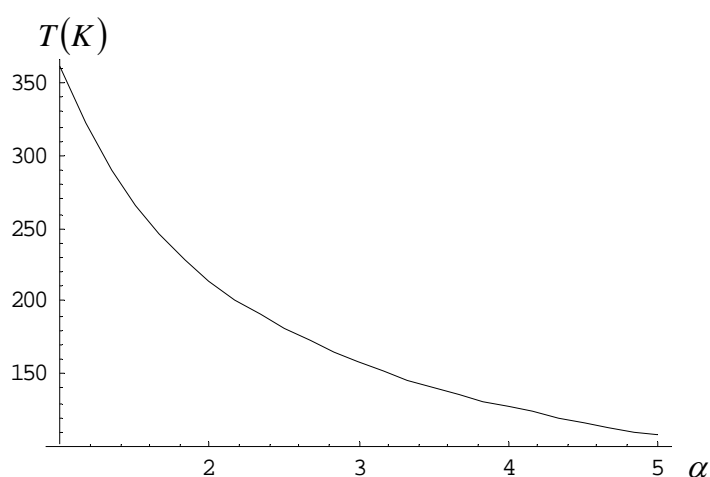


Figura 5.1

A equação proposta por Kempf (5.1) mostra que a temperatura crítica deveria aumentar quando se diminuem as distâncias dos planos e sua anisotropia, o que de fato não acontece. Disso se conclui que a queda do número de portadores de carga por unidade de área é o efeito que prevalece para a redução da temperatura de transição quando se aumenta a dopagem de estrôncio, que leva a diminuição de átomos de oxigênio, como discutido anteriormente.

## 6 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico sobre o mecanismo de condensação dos supercondutores High-Tc, tendo como pano de fundo a análise da dopagem de estrôncio nos cupratos do tipo  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ .

O modelo aqui estudado propõe que a transição de fase do supercondutor aconteça no momento em que o efeito Casimir para ondas de plasma no modo TM se torne um efeito relevante. Identificando a energia de condensação como a energia de Casimir neste modo, obtém-se uma equação para a temperatura crítica do supercondutor.

Ao se aplicar valores reais aos parâmetros da equação de temperatura de transição, oriundos de um artigo não relacionado ao nosso trabalho, consta que os resultados obtidos apresentam concordância satisfatória.

Embora isso não demonstre a veracidade completa da teoria, esta dissertação aponta que esta teoria apresenta indícios de sustentabilidade.

Para futuros estudos, sugerimos o cálculo efetivo dos parâmetros de correção de massa, utilizando-se as devidas técnicas, e a análise da dopagem de outros compostos, de maneira a se prever qual elemento pode fazer com que a temperatura crítica cresça ao ser dopado na amostra. Outra proposta seria investigar o tipo de interação que existe entre os elétrons para a formação dos pares de Cooper, uma vez que a interação por fônons não é viável para supercondutores High-Tc.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KARMEILINGH ONNES, Heik; Keiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
- [2] MEISSNER, W.; OSCHSNFELD; Naturwissenschaft 21, 787 (1933).
- [3] LONDON, F.; LONDON, H.; Proc. Roy. Soc. (Londres) A 141, 71 (1935).
- [4] GINZBURG, S. L.; LANDAU, L.; Zl. Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950).
- [5] ASHCROFT, Neil W., MERMIN, N. D.; *Solid State Physics*. (HRW International Editions, Philadelphia, 1976).
- [6] MACHADO, Kleber D., *Teoria do eletromagnetismo*. (Editora UEPG, Ponta Grossa, 2005) v.2, 2nd ed.
- [7] ANNETT, James F.; *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. (University Press, Oxford, 2003).
- [8] TINKHAM, Michael; *Introduction to Superconductivity*, (Dover, New York, 2004) 2nd ed.
- [9] FRÖHLICH, H.; Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- [10] COOPER, L. N.; Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
- [11] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R.; Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [12] GAVALER, J. R.; Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973).
- [13] BERDNORZ, J. G., Müller, K. A.; Z. Phys. B64, 189 (1986).
- [14] WU, M. K. et al.; Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [15] HIKAMI, S. et al.; Jpn. J. Appl. Phys. 26, L314 (1987).
- [16] ZHAO, Z. X. et al.; Kexue Tongbao 33, 661 (1987).
- [17] PUTILIN, S. N. et al.; Nature 362, 226 (1993).
- [18] KEMPF, A.; J. Phys. A 41, 164038 (2008).

- [19] BORDAG, M.; J. Phys. A 39, 6173 (2006).
- [20] BARTON, G.; J. Phys. A 38, 2997 (2005).
- [21] BORDAG, M.; J. Phys. A 28, 755 (1995) .
- [22] POOLE Charles P.; *Superconductivity* (Academic Press, California, 1995).
- [23] ORLANDO, M. T. D. et al.; J. Phys. A 42, 025502 (7pp), (2009).
- [24] KIRYAKOV, N. et al.; Physica C 357-360, 350 (2001).