

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

LEANDRO SILVA AMORIM

PERCOLAÇÃO E TRANSIÇÃO DE FASE EM
CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

Vitória

2014

LEANDRO SILVA AMORIM

PERCOLAÇÃO E TRANSIÇÃO DE FASE EM
CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito
Santo, como requisito parcial para obtenção
do Grau de Doutor em Física.
Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Jr.

Vitória

2014

LEANDRO SILVA AMORIM

PERCOLAÇÃO E TRANSIÇÃO DE FASE EM
CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Humberto Belich Jr. (Orientador)

Prof. Dr. Thiago Prudêncio de Oliveira

Prof. Dr. Thales Costa Soares

Prof.^a Dr.^a Denise da Costa Assafrão de Lima

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos

Vitória, ____ de _____ de _____.

Agradecimentos

À CAPES, pelo suporte financeiro

Ao programa de pós-graduação do PPGFIS

Aos professores Humberto Belich Jr., Marcos Tadeu Orlando e Carlos Augusto Passos.

Aos professores da banca examinadora.

Lista de Tabelas

1.1 – Valores de probabilidades críticas em percolação de sítio e de ligação, para vários tipos de topologias de rede	7
1.2 – Valores de alguns expoentes críticos para diversas dimensionalidades	17
A.1 – Índices da equação (A.31) para diferentes topologias de redes	93
A.2 – Comparação dos valores de p_c de várias topologias com o valor calculado de (A.36)	96

Lista de figuras

1.1 - Um cluster unidimensional.....	8
1.2 - Clusters de dois e três pontos de uma rede bidimensional quadrada.....	12
1.3 - Uma representação esquemática de transição da percolação.....	14
1.4 - Esquema da divergência do comprimento de correlação na probabilidade crítica.....	19
1.5 - O Carpete de Sierpinski.....	20
1.6 - Representação de um cluster infinito acima de p_c . Para distâncias menores que ξ o cluster se comporta como um fractal.....	22
2.1 - Configurações de correntes para diferentes desordens.....	26
2.2 - Redes bidimensionais de resistores randômicos.....	29
3.1 - Parâmetro de ordem de um supercondutor próximo a superfície.....	50
3.2 - Vórtices no supercondutor tipo II.....	55
3.3 - Diagrama de magnetização x campo para os supercondutores dos tipos I e II.....	56
3.4 - Esquema das estrutura de camadas do cuprato supercondutor.....	57
4.1 - Relação entre resistividade e temperatura fornecida pela equação (4.9).....	65
4.2 - Comparação entre dados experimentais e estimativa teórica.....	66
5.1 - Estrutura cristalina da família Hg-12(n-1)n, para n=1, 2, 3 e 4.....	68
5.2 - Padrões de difração de raio-x para amostras de (Hg,Re)-1223.....	69
5.3 - Detalhe do pico de difração do Hg,Re-1223.....	70
5.4 - Susceptibilidade magnética em AC como função da temperatura para diferentes granuloses.....	73
5.5 - Modelo fenomenológico proposto para duas fases do superfluido apresentado nas amostras cerâmicas de Hg,Re-1223.....	74

Sumário

Agradecimentos	3
Lista de Tabelas	4
Lista de Figuras	5
Sumário	6
Resumo	8
Abstract	9
Introdução	10
1 – Sistemas de percolação discreta: sítios e ligações	14
1.1 O que é percolação?	14
1.2 Percolação em uma dimensão (1-D) infinita	16
1.3 Percolação em $d > 1$	20
1.4 <i>Scaling</i>	22
1.5 O comprimento de correlação e dimensão fractal	25
2 – Percolação contínua e fluxo de corrente em uma rede de resistores radômicos.....	32
2.1 Percolação contínua e meios desordenados	32
2.2 Propriedades de <i>Scaling</i>	35
3 – Flutuações em supercondutores	38
3.1 O modelo de Drude	38
3.2 As equações de London	42

3.3 O modelo de Ginzburg – Landau	47
3.4 Flutuações: supercondutividade acima de T_c	55
3.5 Anisotropia em supercondutores do tipo II	60
4 – Percolação em bolhas supercondutoras na fase do pseudogap em cerâmicas (Hg,Re)-1223	64
4.1 Descrição do problema	64
4.2 Modelo de percolação em flutuações	65
4.3 Comparação com dados experimentais	69
5 – Supercondutor (Hg,Re) – 1223 não homogêneo	72
5.1 Mistura de fases	72
5.2 Energia de Gibbs	75
5.3 Energia de Gibbs extendida e as duas fases	77
6 – Conclusão	80
Apêndice	81
Referências bibliográficas	101

Resumo

Este trabalho aborda aspectos peculiares da supercondutividade, especificamente, duas propriedades pouco entendidas. A primeira, e a que será o foco do trabalho, é sobre a queda abaixo da linearidade da resistividade do supercondutor na fase de *pseudogap*. Acreditamos que as flutuações que ocorrem acima da temperatura crítica se confluem e isso cria um caminho para a corrente supercondutora passar, que concorre em paralelo com a corrente normal do material. As convoluções que ocorrem com as ilhas de flutuação são estudadas usando a teoria estatística da percolação contínua em uma rede bidimensional formada por resistores, e o caminho da supercorrente é considerado um cluster infinito incipiente. O segundo tópico considerado nesse trabalho é o da dupla fase em perovskitas de mercúrio, devido a dopagem de rênio. Esse problema será abordado usando o modelo de Ginzburg–Landau para dois parâmetros de ordem coexistentes.

Abstract

This work tackles unusual features of superconductivity, more precisely two property that are little comprehended. The first one, which is the aim of this work, is the resistivity drop below the linearity of superconductors in the pseudogap phase. We believe the above critical temperature fluctuations overlap to form a path for the supercurrent, which will compete with the normal current in a parallel arrangement. These overlaps are studied using the statistical model of continuum percolation in a bidimensional network, formed by resistors, and the supercurrent path is characterized as a infinite incipient cluster. The second subject to be considered is the double phase in Mercury perovskites, due to the Rhenium dopping. To approach to this problem we use the Ginzburg – Landau model for two coexisting order parameters.

Introdução

Transição de fase é um assunto que aparece em física para descrever a natureza em diversas escalas de energia. Desde os fenômenos envolvendo a física de altas energias, esboçando as diversas transições por que passa o Universo até a física de baixas energias (matéria condensada) usamos conceitos que procuram descrever como os sistemas físicos, à medida que a energia térmica diminui, apresentam novos comportamentos, uma nova ordem [1].

Os Fenômenos Críticos - transições de fase foram primeiramente descritos por um parâmetro de ordem (ou um campo médio) que, quando a temperatura cai até um determinado valor, se torna não nulo. Lev Landau descreveu as transições magnéticas empregando, pela primeira vez este conceito. Em seguida, com a contribuição de Ginzburg surge a primeira teoria de campo médio para explicar a transição de fase supercondutora [2].

As teorias de campo médio descrevem uma transição que ocorre instantaneamente, ou seja, no caso da supercondutividade, a passagem do estado normal para o supercondutor se dá imediatamente após a temperatura crítica ser alcançada. Isto se deve ao fato de estas primeiras teorias não levarem em conta as flutuações em torno do parâmetro de ordem.

Com a descoberta das cerâmicas supercondutoras em 1986 por Bernodz-Muller [3] a influência destas flutuações não puderam mais ser desprezadas.

Esta tese aborda alguns aspectos peculiares sobre a supercondutividade levando em conta as influências destas flutuações.

Aqui será atacado mais especificamente duas dessas propriedades: a mistura de fases supercondutoras e o fenômeno do pseudogap. Enquanto o primeiro será abordado através das equações de Ginzburg – Landau adaptada para dois parâmetros de ordem distintos que coexistem no mesmo meio, para o segundo será utilizado um método menos tradicional, mas ainda assim bem aproveitado para a supercondutividade, que é a percolação da corrente supercondutora através de caminhos ótimos formados pelas flutuações supercondutoras acima da temperatura crítica.

A supercondutividade pode ser descrita como um fenômeno de percolação, porém esta se trata de uma mudança mais sutil, em que os estados presentes são “há passagem de informação entre A e B” e “não há passagem de informação entre A e B”, e transição ocorre acima de uma determinada probabilidade de ocupação, que se denomina probabilidade crítica. Nesse sentido, a percolação e a supercondutividade se parecem.

O primeiro capítulo fará uma explanação geral sobre a teoria da percolação, ressaltando pontos cruciais como a diferença de percolação de sítio e de elos, topologias e dimensionalidade, passando pelas variáveis de interesse como a probabilidade crítica, tamanho médio de cluster e comprimento de correlação, entre outros. Este capítulo se aterá a discorrer sobre a percolação discreta, fazendo associações com tópicos importantes da Física Estatística como criticalidade, transição de fase e dimensão fractal.

O segundo capítulo abordará a percolação contínua, no caso mais específico de uma rede bidimensional quadrada de resistores, em que cada resistor tem “pesos” distintos. A imprevisibilidade *a priori* do arranjo de resistores é atribuída pela noção de “desordem”, em que a resistência geral, formada pela associação de todos os elos de resistores, assume um caráter mais resistivo (desordem forte) ou menos resistivo (desordem fraca). Nesse contexto

também se estuda a formação de um caminho ótimo para a corrente elétrica, e como a destruição de um elo em série desse caminho pode influenciar na redistribuição da corrente por toda a rede.

O terceiro capítulo tratará de assuntos relativos a supercondutividade, ressaltando aspectos de maior interesse para esta tese, começando pela condutividade normal do modelo de Drude, passando pelas equações de London, que tentam explicar fenomenologicamente a supercondutividade pelas equações do eletromagnetismo, levando em consideração o Efeito Meissner. Depois fala-se sobre a teoria de Ginzburg – Landau, que tenta entender a supercondutividade em um nível mais microscópico, induzindo a existência de um parâmetro de ordem responsável pela formação do estado supercondutor, aproveitando esse aspecto para tratar em seguida das flutuações supercondutores que ocorrem localmente no material quando este ainda está no estado normal. O final do capítulo ainda trará aspectos gerais sobre supercondutores do tipo II.

O capítulo quatro tratará o fenômeno do pseudogap como uma rede bidimensional de flutuações, que se confluem e formam um caminho ótimo para a corrente supercondutora, que nada mais é do que um cluster incipiente de flutuações, e cuja a fraca supercorrente formada concorre em paralelo com a corrente normal do material. Será feita uma comparação entre os resultados calculados por essa teoria com os medidos pelo nosso grupo em laboratório.

O quinto falará sobre a mistura de fases do supercondutor do tipo II a base de mercúrio. Esse problema será abordado pela teoria de Ginzburg – Landau aplicada a dois parâmetros de ordem que coexistem nos grãos de perovskita.

O capítulo seis será a conclusão da tese.

Ainda há um apêndice no final da tese, que engloba estudos realizados na área de probabilidade e estatística, em que se tenta aliar resultados da percolação com funções de distribuição.

1 – Sistemas de percolação discreta: sítios e ligações.

1.1 – O que é percolação?

Muitos problemas envolvendo conectividade, difusividade e transições de fase podem ser tratados dentro do escopo da percolação. Desde o estudo de duração de incêndios em florestas[] a ligações moleculares que formam polímeros[], uma vasta gama de situação são atacadas utilizando-se a abordagem percolativa.

Tudo começa com uma rede de pontos que podem ou não ter uma extensão espacial, mas que de alguma forma estão conectados, de modo a deixar alguma informação ou fluido viajar através deles. Se essa rede tem 100% de pontos existentes, toda informação passará de sua origem a seu destino sem problemas, no entanto se a rede tem pouquíssimos pontos, não haverá transmissão.

Mas há algum valor de probabilidade de ocupação p em que a informação passará de não transmitida para transmitida com sucesso. Sabendo que a passagem só ocorrerá entre pontos vizinhos ocupados, o conjunto desses vizinhos ocupados é denominado de *cluster*. A partir de uma determinada probabilidade de ocupação, se formará um cluster que ligará a origem A ao destino B . Essa probabilidade é conhecida como *probabilidade crítica* p_c .

A probabilidade crítica é o que determina a transição entre 'há percolação' e 'não há percolação' e ela depende da dimensionalidade e topologia da rede em questão [4], e também do tipo de percolação estudado, porém ela não tem dependência em relação ao tamanho da rede.

A teoria da percolação vem em três variedades: de sítio, de ligação e contínua.

As percolações de sítio e de ligação são discretas, basicamente se preocupa com a ocupação ou não do ponto ou aresta. A seguir há uma tabela com valores de probabilidade crítica de sítio e ligação para diferentes topologias e dimensionalidades.

A percolação contínua trata não da ocupação, mas sim do “peso” do sítio ou ligação, que pode variar por fatores de 0 e 1.

A abordagem dada à percolação se restringirá apenas à conexão entre vizinhos próximos e ocupados, não importando outros tipos interações de qualquer natureza (elétrica, gravitacional etc.).

Tabela 1.1: Valores de probabilidades críticas em percolação de sítio e de ligação, para vários tipos de topologias de rede [4].

Rede	Sítio	Ligação
Hexagonal	0,6962	0,65271
Quadrada	0,592746	0,5000000
Triangular	0,5000	0,34729
Diamante	0,43	0,388
Cúbica simples	0,3116	0,2488
CCC	0,246	0,1803
CFC	0,198	0,119

1.2 – Percolação em uma dimensão (1-D) infinita.

Como em qualquer problema de física teórica começa-se primeiramente abordando o caso mais trivial. Na percolação será o caso unidimensional. Esse consiste em uma linha de pontos, ligados por traços, onde se avalia o comportamento do sistema para a falta de alguns pontos (sítio) ou traços (ligação), como se pode ver no esquema abaixo.



Figura 1.1: Um cluster unidimensional.

Esse conjunto de cinco pontos (ou quatro linhas) representa um cluster. Sabendo a probabilidade de cada ponto existir, a idéia é calcular a probabilidade de se encontrar um cluster com um determinado número de pontos (a partir daqui as análises serão feitas apenas para a percolação de sítio, sendo elas reprodutíveis de forma análoga na percolação de ligações).

$$n_s = p^s (1-p)^2 \quad (1.1).$$

A quantidade n_s é a densidade de *número de cluster* de s pontos, ou seja, a probabilidade de se encontrar um cluster de s pontos na rede. A probabilidade de que um determinado ponto individual faça parte de um cluster de s pontos é sn_s . Todo sítio deve pertencer a algum cluster, logo a somatória de todas as probabilidades deve ser a chance geral de existir um sítio na rede, que é igual a p . Não é difícil mostrar que isso é verdade.

$$\begin{aligned}
\sum_s n_s s &= \sum_s s p^s (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum_s p \frac{d(p^s)}{dp} = p(1-p)^2 \frac{d}{dp} \left(\sum_s p^s \right) \\
&= p(1-p)^2 \frac{d}{dp} \left(\frac{p}{1-p} \right) = p(1-p)^2 \left(\frac{1}{1-p} + \frac{p}{(1-p)^2} \right) \\
&= p(1-p) + p^2 = p - p^2 + p^2
\end{aligned}$$

$$\sum_s s n_s = p \quad (1.2).$$

Ao se falar de cluster finitos em uma rede unidimensional infinita, implica-se necessariamente da não difusão da informação desejada por essa rede, em outras palavras, não há percolação. Para que haja, é necessário que a rede tenha ocupação igual a 100%, pois a falta de um sítio implica na interrupção completa da transmissão. Isso é o suficiente para concluir que

$$p_c = 1 \quad (1.3).$$

Em uma dimensão não existe o caso $p > p_c$. Isso significa que fora o caso trivial de $p = 1$, todas as outras configurações não há a transição para a percolação, e tudo que se possui são clusters individuais. Mesmo nesses casos, é interessante o estudo de algumas quantidades.

O *tamanho médio de cluster* é uma dessas quantidades, calculada através da ponderação da probabilidade de um determinado sítio ocupado pertencer a um cluster de s pontos.

Essa probabilidade é dada por $\frac{s}{pL}$, onde pL é o número médio de sítios ocupados. A ponderação se dá devido a um ponto ocupado ter maior chance de estar em um cluster de maior número, por exemplo, um determinado ponto tem maior chance de pertencer a um

cluster de cinco pontos do que ser um sítio isolado (ou um cluster de um ponto), e, a saber, essa chance é cinco vezes maior. Logicamente para s pontos, passa a ser s vezes maior.

$$S(p) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{\infty} s_k^2 = \frac{1}{pL} \sum_{s=1}^{\infty} s^2 N_s \quad (1.4).$$

Onde $N_s = L \cdot n_s$ é o número total de sítios (ocupados e não ocupados) em um espaço unidimensional de comprimento L . Com $L \rightarrow \infty$, o número de sítios também diverge e se torna mais conveniente usar n_s , que é independente do tamanho da rede.

Substituindo (1.2) em (1.4)

$$S(p) = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s^2 n_s}{\sum_{s=1}^{\infty} s n_s} \quad (1.5).$$

O desenvolvimento dessa equação, feito de um modo análogo a dedução da equação (1.2), encontra-se a relação do tamanho médio de clusters com a probabilidade de ocupação.

$$S(p) = \frac{1+p}{1-p} \quad (1.6).$$

Aqui acontece a divergência da equação (1.6) quando $p \rightarrow 1$, que no caso unidimensional corresponde à probabilidade crítica, de acordo com a equação (1.3). Como se verá mais adiante essa divergência ocorre em todos os casos, apesar de ser mais evidente no caso unidimensional. Porém ela se manifesta de forma geral como $S \propto (p_c - p)^{-\gamma}$ [4-6], onde γ é um expoente crítico, semelhante ao utilizado em teorias de transição de fase de segunda ordem.

Uma explicação plausível para a divergência do tamanho médio de cluster seria que, na probabilidade crítica, começaria a existir o cluster que seria responsável pelo fenômeno da percolação, conhecido como o cluster incipiente. Tal cluster deve ser infinito para que haja a transmissão da informação, uma vez de que se trata de uma rede infinita. No mundo real todas as redes são finitas, mas quando se trata de modelos moleculares ou atômicos, ou até mesmo de propagação do fogo em uma floresta (onde as árvores representariam os pontos ocupados), para citar alguns exemplos de redes finitas com imenso número de sítios, os modelos teóricos infinitos são bastante satisfatórios[.]

Voltando ao modelo unidimensional, se ao invés de se considerar a probabilidade de existência de um cluster de s pontos, se verifica a possibilidade de dois sítios que estão a uma distância de r pontos um do outro pertencerem ao mesmo cluster. Como todos os pontos entre eles devem estar ocupados, eles passam a se relacionar pela *função de correlação*.

$$g(r) = p^r \quad (1.7).$$

Por se tratar de uma função exponencial, ela pode se escrita de outra forma.

$$p^r = e^{r \ln p} = e^{-r/\xi}$$

$$\xi = -\frac{1}{\ln p} = -\frac{1}{\ln[1-(1-p)]} \approx \frac{1}{1-p}, \quad \text{para } 0 < p < 1$$

$$g(r) = e^{-r/\xi} \quad (1.8).$$

Onde ξ é caracterizado como o *comprimento de correlação* que também tem relação análoga com o comprimento de coerência das teorias de transição de fase[.]. Sua

importância será destacada mais adiante. Para o caso unidimensional especificamente, o comprimento de correlação tem a mesma singularidade de S . De fato, ξ diverge com $p \rightarrow p_c$, como se verá mais a frente.

1.3 – Percolação em $d>1$.

Diferente da percolação em 1-D, as dimensões maiores não possuem soluções exatas. E essas são justamente os casos de interesse científico. O motivo da falta de soluções exatas se dá devido à formação de *loops* (circuito fechado de pontos) entre suas possibilidades de formação de clusters. O exemplo mais fácil de se observar é a rede quadrada bidimensional.

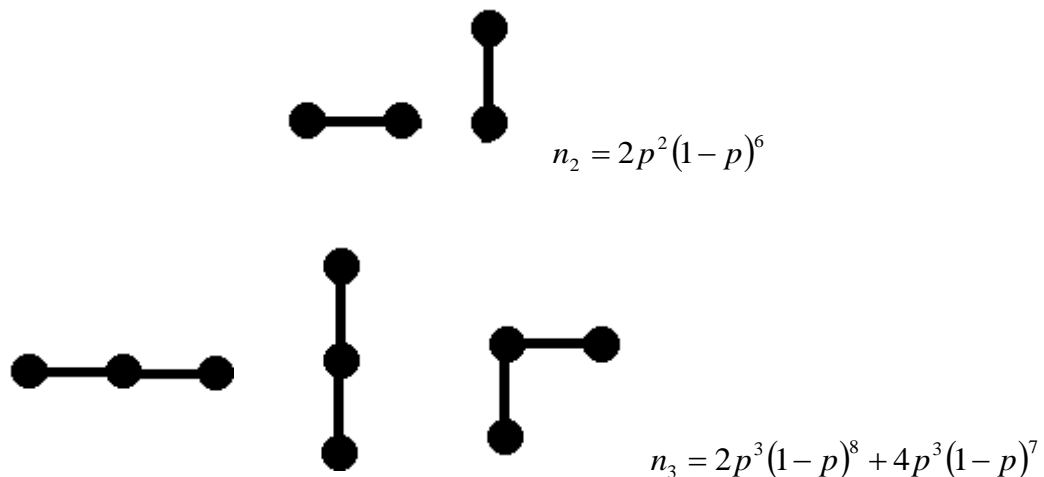


Figura 1.2: Clusters de dois e três pontos de uma rede bidimensional quadrada.

Se todos os clusters fossem lineares como em $s = 2$ haveria um padrão na formação de n_s que seria análogo ao das cadeias de hidrocarbonetos saturados. O padrão seria sempre $n_s = 2p^s(1-p)^{2s+2}$, sendo o coeficiente 2 representando as configurações vertical e horizontal. Porém para $s > 2$ algumas organizações dos sítios passam a ser não-colineares, o que altera o número de vizinhos não ocupados em torno do cluster, que representam o expoente do termo $(1-p)$. O número de vizinhos não ocupados em torno do cluster é

denominado *número de perímetro do cluster*. À medida que s cresce as configurações de clusters se tornam cada vez mais complexas, não sendo possível não só determinar de maneira elementar os números de perímetro, mas também o número de configurações existentes com aquele determinado número de cluster e de perímetro, deixando assim n_s da seguinte forma.

$$n_s = \sum_t g_{st} p^s (1-p)^t \quad (1.9).$$

Onde g_{st} é a quantidade de clusters com s sítios e t de número de perímetro.

Embora casos de percolação em dimensões maiores que 1 não tenham solução exata (com exceção da rede de Bethe []) existem soluções assintóticas para a equação (1.9). Porém a relevância desse resultado está em calcular outras quantidades de maior importância para o fenômeno da percolação. O *tamanho médio de cluster*, assim como no caso 1-D, pode ser calculado tendo em mãos a equação (1.9). Mas agora outra grandeza entra em cena para maiores dimensões: a *força do cluster infinito* (P).

O termo *cluster infinito* se refere basicamente ao conjunto de sítios que formam o caminho da percolação, lembrando que fora casos teóricos, uma rede infinita não existe. A *força do cluster infinito* é a probabilidade de um sítio pertencer ao cluster percolativo. Em uma rede com probabilidade de ocupação p , um sítio deve pertencer a um cluster finito que não percola, ou ao cluster percolativo, e isso é representado de tal forma,

$$P + \sum_s n_s s = p \quad (p > p_c) \quad (1.10).$$

Para $p < p_c$ não há cluster infinito e a equação (1.10) se torna a (1.2).

É razoável imaginar que $P \rightarrow 0$ quando $p \rightarrow p_c^+$. Assim em um regime próximo da probabilidade crítica pode-se fazer

$$P \propto (p - p_c)^\beta, \quad \beta > 0 \quad (1.11).$$

Onde β é o expoente crítico de P .

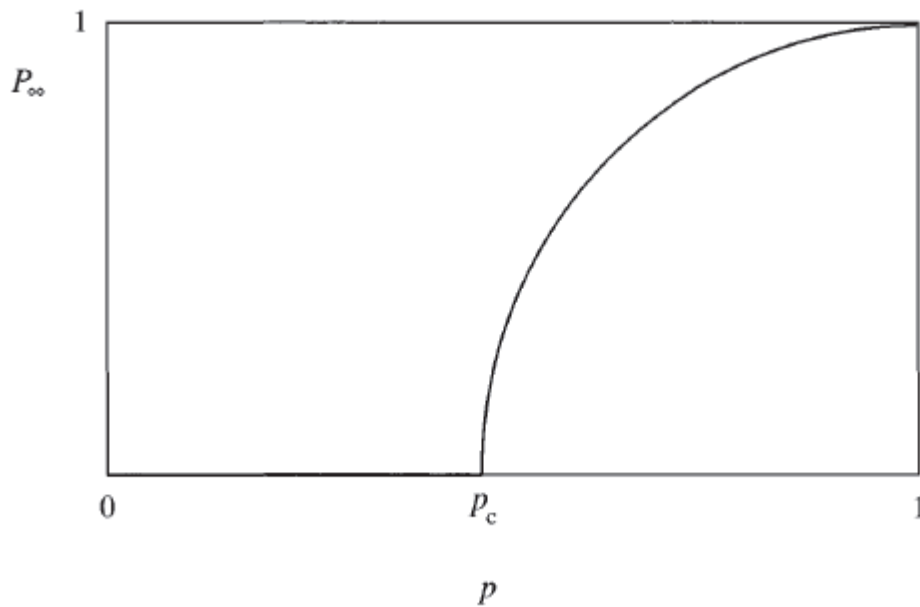


Figura 1.3: Uma representação esquemática de transição da percolação [7].

E como já foi visto, S pode ser escrito como uma potência de um expoente crítico da mesma forma.

$$S \propto |p - p_c|^{-\gamma} \quad (1.12).$$

1.4 – Scaling.

Devido a impossibilidade de se encontrar respostas exatas para equações como a (1.9) redes de d dimensões, o entendimento de comportamentos assintóticos é imprescindível. Por exemplo, *clusters* pequenos são mais comuns que os grandes, e clusters extremamente

grandes são mais raros ainda. Logo pode-se estimar que o número de cluster cai rapidamente com s . Mas, quão rapidamente? Isso dependerá dos comportamentos de n_s quando $p = p_c$ e quando $p \neq p_c$.

Na criticalidade a quantidade $S \propto (p - p_c)^{-\gamma}$ é divergente. Se $n_s(p_c)$ decaísse, por exemplo, exponencialmente em s , pela equação (1.5) S seria finito em p_c . Assim um decaimento polinomial parece mais plausível nesse caso, além de ser condizente com o modelo de *droplets* de Fisher [8].

$$n_s(p_c) \propto s^{-\tau} \quad (1.13)$$

Para $p \neq p_c$ o decaimento é mais rápido para grande s . A queda se torna ainda mais rápida depois de um certo valor s_ξ de modo que

$$\frac{n_s(p)}{n_s(p_c)} \propto f\left(\frac{s}{s_\xi}\right) \quad (1.14)$$

Onde $s_\xi \propto (p - p_c)^{-1/\sigma}$, σ é um expoente de *scaling* e $f(x)$ uma função que decai muito rapidamente para $s \gg s_\xi$. Vê-se também que para $p = p_c$, $f(0) = 1$. Logo uma estimativa razoável seria a função exponencial.

$$n_s(p) \propto s^{-\tau} \exp\left(-\frac{s}{s_\xi}\right) \quad (1.15).$$

A função $f(x)$ é denominada função de *scaling*. O interessante em se usar a hipótese de *scaling* está em relacionar os expoentes críticos de S e P . Através da equação (1.5).

$$S \propto \sum_{s=1}^{\infty} s^2 n_s \approx \int_1^{\infty} s^{2-\tau} \exp\left(-\frac{s}{s_{\xi}}\right) ds = s_{\xi}^{3-\tau} \int_1^{\infty} u^{2-\tau} \exp(-u) du \quad u \equiv \frac{s}{s_{\xi}}.$$

Pela equação (1.12)

$$S \propto (p - p_c)^{-\gamma} \propto (p - p_c)^{\frac{\tau-3}{\sigma}}$$

$$\gamma = \frac{3-\tau}{\sigma} \quad (1.16).$$

Pela equação (1.10)

$$P \propto p - \sum_{s=1}^{\infty} s n_s = p_c - \sum_{s=1}^{\infty} s n_s + (p - p_c) = \sum_{s=1}^{\infty} s n_s(p_c) - \sum_{s=1}^{\infty} s n_s(p) + (p - p_c)$$

A última igualdade vem do fato de $P = 0$ em p_c .

$$P \propto \int_1^{\infty} s^{1-\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{s}{s_{\xi}}\right)\right] ds + (p - p_c) = s_{\xi}^{2-\tau} \int_1^{\infty} u^{1-\tau} [1 - \exp(-u)] du + (p - p_c)$$

$$P \propto \text{Int}[g(u)] \times (p - p_c)^{\frac{\tau-2}{\sigma}} + (p - p_c)$$

Quando $p \rightarrow p_c$, P não pode divergir, logo $\tau - 2 > 0$ e $\tau > 2$. De acordo com a equação

(1.16), para γ positivo, $\tau < 3$. Isso leva a condição

$$2 > \tau > 3 \quad (1.17).$$

$$\beta = \frac{2-\tau}{\sigma} \quad (1.18).$$

A hipótese de *scaling* é a relação que existe entre os expoentes críticos, que são fundamentais para se entender a natureza da singularidades. Muitas teorias físicas de transição de fase fazem uso desse recurso [9].

Tabela 1.2: Valores de alguns expoentes críticos para diversas dimensionalidades [4].

Expoente	$d = 1$	$d = 2$	$d = 3$	$d = 4$	$d = 5$	$d \geq 6$ (Bethe)
β	0	$\frac{5}{36}$	0,41	0,64	0,84	1
γ	1	$\frac{43}{18}$	1,80	1,44	1,18	1
τ	2	$\frac{187}{91}$	2,18	2,31	2,41	$\frac{5}{2}$
σ	1	$\frac{36}{91}$	0,45	0,48	0,49	$\frac{1}{2}$

1.5 – O comprimento de correlação e dimensão fractal.

Assim como um *cluster* poder ser representado pelo seu número de pontos ou ligações, ele também pode possuir tamanho, ou em outras palavras, uma representação espacial. É o que foi feito na função de correlação (1.7). De maneira análoga ao cálculo do tamanho médio de *cluster* S em (1.5), o comprimento de correlação pode ser calculado usando a função de correção.

$$\xi^2 = \frac{\sum_{r=0}^{\infty} r^2 g(r)}{\sum_{r=0}^{\infty} g(r)} \quad (1.19).$$

O comprimento de correlação seria a distância média entre dois sítios que pertencem ao mesmo cluster. Do mesmo modo que S , espera-se que ξ também divirja em $p = p_c$.

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad (1.20).$$

Para duas dimensões, argumentos não rigorosos mas plausíveis[] dizem que $\nu = 4/3$, em excelente concordância com resultados numéricos.

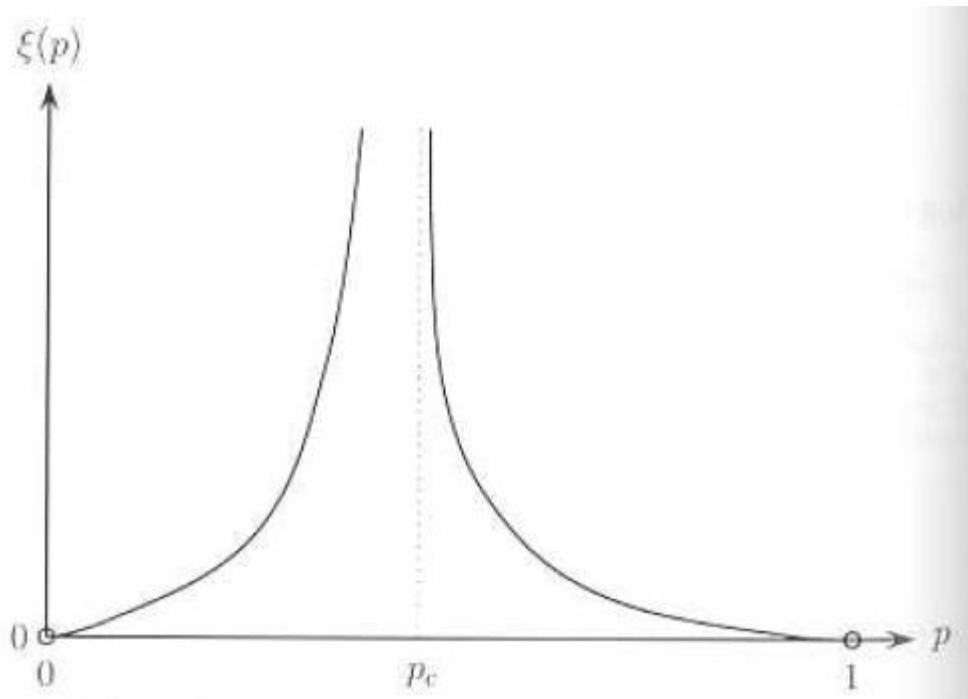


Figura 1.4: Esquema da divergência do comprimento de correlação na probabilidade crítica [7].

Como mostrado na figura, a singularidade de ξ em p_c se dá devido ao aparecimento do cluster infinito incipiente, o que faz a distância média entre os pontos ser infinita. Abaixo da criticalidade só há clusters de tamanho finito e acima essa quantidade passa a valer para a distância entre os buracos, os sítios não ocupados. Nesses dois regimes a rede é homogênea.

Clusters incipientes não apresentam tal homogeneidade, mas possuem uma característica interessante. A probabilidade crítica não depende do tamanho da rede em si, depende apenas de sua dimensionalidade e sua topologia. Logo se a rede for dobrada, aumentada

vinte vezes ou um milhão de vezes, não há qualquer mudança no valor da probabilidade crítica, ou seja, ela possui *invariância de escala*.

A *invariância de escala*, também denominada auto similaridade, é uma propriedade de sistemas fractais. Fractais são amplamente conhecidos por seu padrão geométrico em que partes de sua estrutura são iguais ao todo. Embora clusters infinitos incipientes não sejam efetivamente fractais, eles podem emular características destes sendo representados como fractais randômicos. Apesar de os fractais randômicos não possuírem auto similaridade, estocasticamente podem ter as mesmas propriedades estatísticas dos fractais determinísticos. Um exemplo é o Carpete de Sierpinski[].

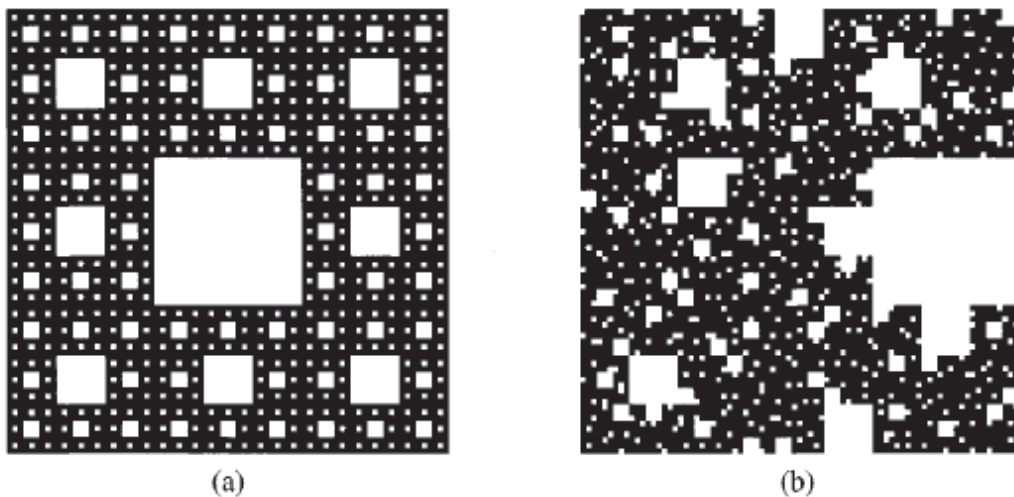


Figura 1.5: O Carpete de Sierpinski, sendo (a) a fractal determinística e (b) a fractal randômica. Ambas apresentam o mesmo caráter estatístico [7].

Tal auto similaridade só é possível para uma distância menor que o comprimento de correlação. Para distâncias maiores, a rede é essencialmente homogênea. Isso influencia na contagem da quantidade de pontos no cluster percolativo, que será convenientemente denominada *massa* do cluster. Em sistemas homogêneos em geral, a densidade é constante e se tem uma relação de proporcionalidade entre massa e capacidade.

$$M \propto L^d \quad (1.21).$$

Os fractais, no entanto, não apresentam essa proporcionalidade. O tapete de Sierpinski é um bom exemplo disso. Sua célula inicial é formada por uma rede quadrada bidimensional 3X3 em que os oito sítios da borda estão preenchidos e o do meio está vazio. Esse padrão é repetido numa escala 3:1. Isso significa que num escalonamento da rede para 9X9, ela terá 64 sítios ocupados. Uma representação pela equação (1.21) não seria fiel a essa proporção, mas sim $M = L^D$.

$$8 = 3^D \quad D = \frac{\log 8}{\log 3}$$

$$D = 1,893$$

Onde D é conhecido como dimensão fractal. As dimensões fractais geralmente não são números inteiros e são menores que a dimensão da rede em questão. Para clusters incipientes a densidade de massa não é uma constante, mas está atrelada a relação

$$M \propto L^D \quad (1.22).$$

Como se a densidade passasse a depender de um fator de L , $\rho \propto L^{D-d}$ em (1.21).

Porém não são apenas os clusters incipientes infinitos que se guiam por essa lei, mas em qualquer região em que $L < \xi$, como uma parte menor de um cluster finito que possui s pontos

$$s \propto R_s^D \quad (1.23).$$

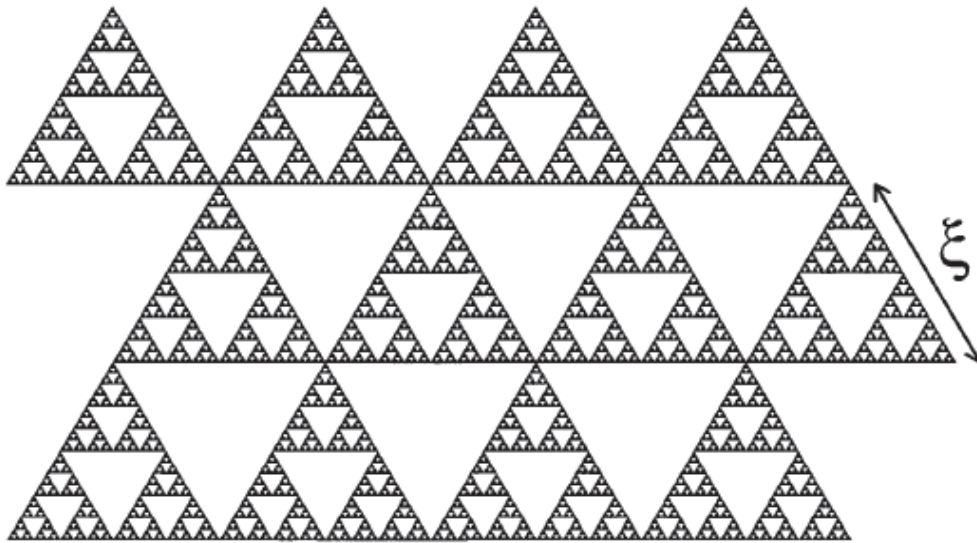


Figura 1.6: Representação de um cluster infinito acima de p_c . Para distâncias menores que ξ o cluster se comporta como um fractal [7].

Em que R_s é o raio de giro, dado pela somatória das distâncias relativas dos pontos do cluster a um centro de massa.

$$R_s^2 = \sum_{i=1}^s \frac{|r_i - r_0|^2}{s} \quad (1.24).$$

r_0 = centro de massa.

Pela relação (1.23) o comprimento de correlação pode ser associado a massa s_ξ , que é a massa de referência para a existência do cluster incipiente.

$$\xi \propto s_\xi^{1/d} \propto (p - p_c)^{-1/\sigma d}$$

$$\xi \propto (p - p_c)^{-\nu}$$

$$D = \frac{1}{\sigma \nu} \quad (1.25).$$

Assim obtêm-se uma relação de Scaling para a dimensão fractal.

As relações (1.21) e (1.22) dão a relação para a massa do cluster em geral, mas em diferentes regimes. Para $L > \xi$, que é quando $p > p_c$ e a maior parte da rede está ocupada pelo cluster percolativo, existe uma situação de homogeneidade, e a massa não é apenas proporcional a área ou volume do cluster, mas também a força do mesmo.

$$M \propto PL^d, \quad L > \xi \quad (1.26).$$

Já para $L < \xi$, está bem explícito em (1.22). No limite em que $L \sim \xi$ esses dois comportamentos devem confluir, uma vez que a transição deve ser contínua (2ª ordem).

$$PL^d = \text{const}L^D, \quad L \propto (p - p_c)^{-\nu}$$

$$(p - p_c)^{\beta - d\nu} \propto (p - p_c)^{-D\nu}$$

$$D = d - \beta/\nu \quad (1.27).$$

Chega-se assim a uma segunda relação de Scaling para a dimensão fractal, que também envolve a dimensionalidade da rede. Quando a dimensionalidade está envolvida numa lei de scaling, esta passa a ser chamada de relação de *hyperscaling*. Por essa lei vê-se que

$$\beta = d\nu - D\nu$$

$$P \propto (p - p_c)^\beta = (p - p_c)^{-\nu(d-D)} \propto \xi^{(d-D)}$$

E com isso chega-se finalmente a relação da massa.

$$M \propto \begin{cases} L^D & L < \xi \\ \xi^D \left(\frac{L}{\xi} \right)^d & L > \xi \end{cases} \quad (1.28).$$

A lei de hyperscaling (1.27) só funciona para $d < 6$. Usando o valor de β da tabela 1.2 e $\nu = \frac{4}{3}$, em duas dimensões tem-se na equação (1.27)

$$D = 2 - \frac{5/36}{4/3} = 2 - \frac{5}{48} \approx 2 - 0,1 = 1,9$$

A densidade no cluster incipiente varia com $\rho \propto L^{-0,1}$.

2 - Percolação contínua e fluxo de corrente em uma rede de resistores randômicos.

2.1 – Percolação contínua e meios desordenados.

Diferentemente da percolação discreta, onde só era necessário saber a proporção de existência de sítios ou elos em uma determinada rede, na percolação contínua há uma atenção à ponderação. Não basta o sítio ou elo existir, mas também importa seu peso, ou como será apresentado neste texto, o valor de desordem da rede [10–15]. Muitos são os exemplos de aplicações da percolação contínua [4, 10–18].

Aqui será estudado o problema de organização aleatória de uma rede de resistores [19–21] com desordem exponencial [10–13, 22]. Sabe-se que entre dois resistores os tipos de organizações possíveis se dão ou em série ou em paralelo, porém para mais de dois tal arranjo pode se complexar de inúmeras maneiras. Esse arranjo exponencial será dado por uma rede de elos (resistores) $L \times L$ quadrada, e cada elo r_{ij} será

$$r_{ij} = \exp(ax_{ij}) \quad (2.1).$$

Onde a é o parâmetro da força da desordem (Figura 2.1) e x_{ij} é um número qualquer entre zero e um. O arranjo exponencial é usado em diversos casos, como por exemplo, na magneto resistência dos grãos de Ni, de 10^9 grãos apenas uma quantidade da ordem de 10^2 é relevante para a condução elétrica [12].

A desordem do sistema caracteriza o quanto a rede é resistiva, pois se a é relativamente pequeno, diz-se que o sistema se encontra em fraca desordem, que seria equivalente a $p \rightarrow 1$ na percolação discreta. Para $a \gg 1$, a desordem é forte, similar ao caso do

aparecimento do cluster incipiente, ou melhor, um cluster com poucas bifurcações, fazendo assim a resistência de cada ramificação ser a soma das resistências de cada elo que forma esse caminho. E a resistência de cada caminho é dominada pelo elo mais resistivo, $r_{\max} = \exp(ax_{\max})$. Praticamente toda a corrente deve passar pelo caminho em que x_{\max} é mínimo. Define-se o esse valor por x_1 .

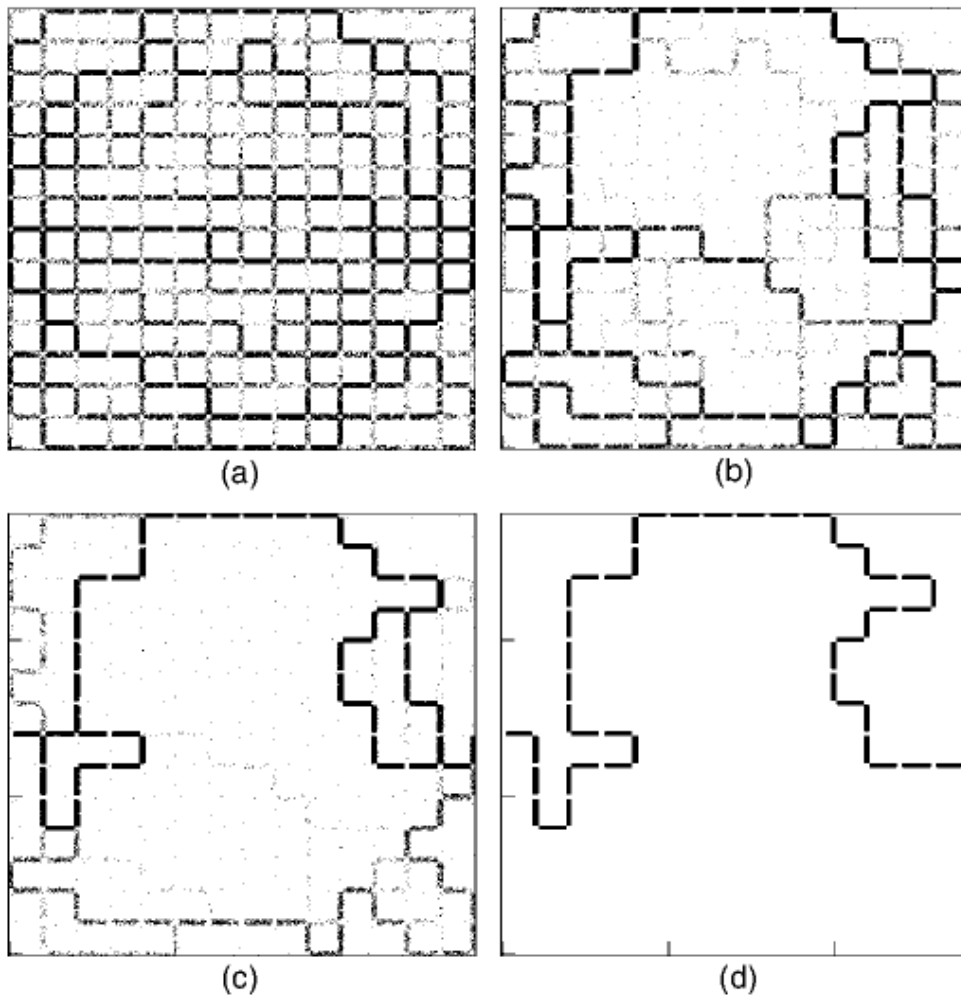


Figura 2.1: Configurações de correntes para diferentes desordens, (a) $a = 5$ (b) $a = 20$ (c) $a = 45$ (d) o caminho otimizado correspondente a $a = 45$ [11].

Entre todos os caminhos que passam por x_1 , a corrente máxima passa pelo ramo que minimiza o segundo maior valor de desordem x'_{\max} , e essa lógica segue até se selecionar o caminho de corrente máxima que coincide com o caminho otimizado.

O caminho otimizado é aquele que entre dois sítios, minimiza a soma $\sum_{ij} \exp(ax_{ij})$ [23–27]. O comprimento do caminho otimizado é dado por l_{opt} . Na desordem forte o caminho de máxima corrente é similar ao cluster com concentração p que é uma distribuição estreita com valor médio igual a p_c e com desvio padrão da ordem de $L^{-1/\nu}$ [28].

O que diferencia a desordem fraca da forte é basicamente a capacidade da corrente bifurcar. Para isso deve-se imaginar um valor $x_2 > x_1$ que seria o que minimizaria x_{max} caso um elo do caminho de x_1 fosse cortado (Figura 2.2), e que caracterizasse a mesma distribuição estreita com desvio $(x_2 - x_1) \approx L^{-1/\nu}$. Esses caminhos começam a competir entre si quando

$$\exp(ax_2) \approx \exp(ax_1) \quad (2.2).$$

Então

$$a(x_2 - x_1) \approx \frac{a}{L^{-1/\nu}} \approx 1 \quad (2.3).$$

Quando $a \gg L^{-1/\nu}$ a desordem é forte e a corrente máxima não bifurca. Para $a \ll L^{-1/\nu}$ a desordem é fraca e a corrente pode bifurcar.

Esse resultado pode ser expresso da seguinte forma: na desordem forte a resistência equivalente da rede bidimensional de resistores randômicos é dominada pela resistência máxima ao longo do caminho otimizado, que é similar ao cluster incipiente, ou seja, $R \propto \exp(ap_c)$. Após ser cortado o elo de maior corrente local, obtém-se um novo valor de

resistência equivalente R_{cut} , onde a corrente se reorganiza pela rede inteira, fazendo

$R_{cut} \propto \exp(ap)$. A razão R_{cut}/R fica

$$\frac{R_{cut}}{R} \sim \exp a(p - p_c) \sim \exp a\xi^{-1/\nu}$$

Usando $\xi \sim L$ [28]

$$\frac{R_{cut}}{R} \sim \exp\left(\frac{a}{L^{1/\nu}}\right) \quad (2.4).$$

Um esquema ilustrativo dessa relação é mostrado na figura 2.2.

2.2 - Propriedades de *Scaling*.

Uma vez determinado o limite entre os regimes de desordem, é importante agora voltar a atenção às estimativas do comprimento do caminho da corrente em cada regime.

Na desordem fraca a corrente tem poucos empecilhos para passar pela rede, fazendo com que o comprimento de seu caminho seja da ordem do tamanho linear da rede, ou

$$\bar{l} \sim L.$$

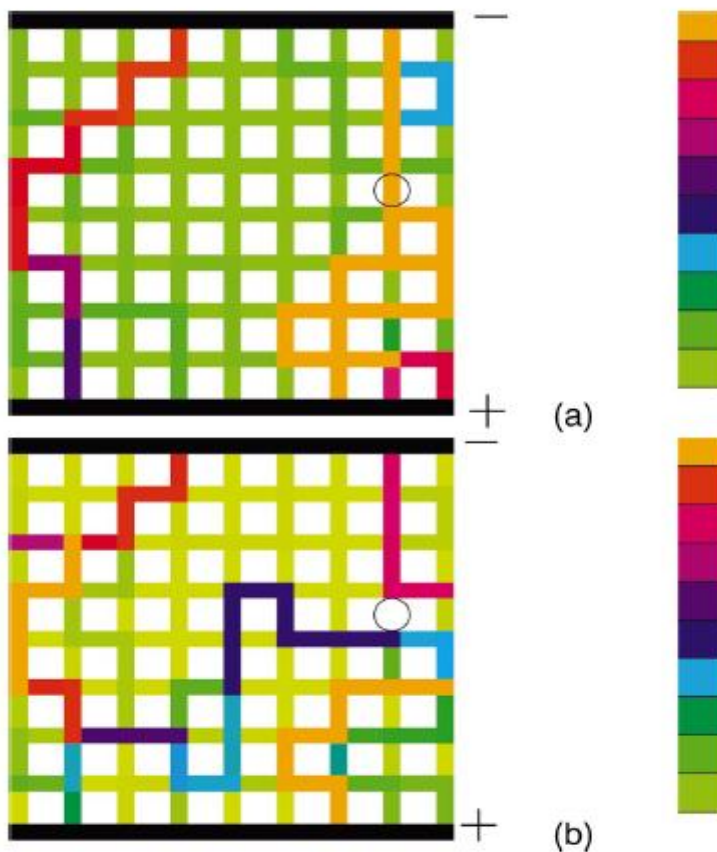


Figura 2.2: (a) A rede bidimensional de resistores randômicos em que se forma um caminho de máxima corrente (em laranja). (b) Um elo do caminho de máxima corrente é cortado, obrigando a corrente total a se reorganizar pela rede (no dégradé de cores: elo mais laranja = menos resistivo; elo mais verde = mais resistivo) [12].

Na desordem forte, o comprimento passa a ser da ordem do comprimento do caminho otimizado, $\bar{l} \approx l_{opt} \approx L^{d_{opt}}$, onde d_{opt} é a dimensão fractal do caminho otimizado. Em duas dimensões, $d_{opt} = 1,22 \pm 0,01$ e em três dimensões $d_{opt} = 1,42 \pm 0,02$.

O comportamento na desordem forte é semelhante à relação da massa do cluster em (1.28), e por um argumento teórico [11], estima-se que o comprimento de correlação da ordem de $\xi \sim a^v$. Definindo-se a variável de crossover $u \equiv L/a^v$ de modo que $u \gg 1$ seja a desordem fraca e $u \ll 1$ a desordem forte, espera-se para segmentos de distâncias menores que ξ estejam sob o regime de desordem forte, fazendo $l_\xi \approx \xi^{d_{opt}}$, com desvio

padrão $\sigma_\xi \approx \xi^{d_{opt}}$. Estimando que haja $u = L/\xi$ segmentos de desordem forte em uma rede com tamanho linear L na desordem fraca, através de $\bar{l} \approx u\xi^{d_{opt}}$, é possível agora formular uma relação de scaling para \bar{l} .

$$\bar{l} \propto \begin{cases} L^{d_{opt}} & u \ll 1 \\ \xi^{d_{opt}} \left(\frac{L}{\xi} \right) & u \gg 1 \end{cases} \quad (2.5).$$

A relação de scaling (2.5) é similar a de (1.28). Expressando-a de outra maneira,

$$\bar{l} \propto L^{d_{opt}} \times \begin{cases} 1 & u \ll 1 \\ u^{1-d_{opt}} & u \gg 1 \end{cases} \quad (2.6).$$

Escrita agora em função da variável u .

O desvio padrão é calculado pelos mesmos argumentos que levaram a (2.5) e (2.6).

$$\sigma_\xi \approx \sqrt{u} \xi^{d_{opt}}, \quad \sigma \propto L^{d_{opt}} \times \begin{cases} 1 & u \ll 1 \\ u^{\frac{1}{2}-d_{opt}} & u \gg 1 \end{cases} \quad (2.7).$$

Os resultados de (2.5) e (2.6) serão de grande importância para este trabalho.

3 - Flutuações em supercondutores.

3.1 - O modelo de Drude

Três anos após a descoberta do elétron por J. J. Thomson, P. Drude [30] 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 τ , 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 δt , pode-se aproximar $\vec{p}(t + \delta t)$ por uma série em potências de δt , em torno do tempo t ,

$$\bar{p}(t + \delta t) = \bar{p}_0(t) + \bar{p}_1(t)\delta t + O(\delta t)^2 \quad (3.1).$$

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 δt é $1 - \frac{\delta t}{\tau}$. O

momento no tempo $t + \delta t$ é então calculado multiplicando-se a série (3.1) pela probabilidade de não ocorrer colisões no intervalo:

$$\bar{p}(t + \delta t) = \left(1 - \frac{\delta t}{\tau}\right) [\bar{p}(t) + \bar{f}(t)\delta t + O(\delta t)^2] \quad (3.2),$$

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

despreza-se os termos de ordem maior que δt ,

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

Fazendo $\delta t \rightarrow 0$,

$$\frac{d\bar{p}(t)}{dt} = -\frac{\bar{p}(t)}{\tau} + \bar{f}(t) \quad (3.3).$$

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:

$$I = \frac{\Delta V}{R} \quad (3.4).$$

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:

$$I = -ne \frac{dVol}{dt} = -neA \frac{dl}{dt} = -neA \langle v \rangle \quad (3.5).$$

A densidade de corrente J é dada por

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.6).$$

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

$$\vec{J} = -ne \langle \vec{v} \rangle \quad (3.7).$$

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 ρ 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 convencionalmente que a corrente saia da região de maior potencial para a de menor potencial), pode-se escrever a equação acima na forma vetorial,

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (3.8).$$

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), $\langle\vec{v}\rangle = -\frac{\vec{J}}{ne}$,

$$\vec{E} = \frac{m}{ne^2\tau} \vec{J} \quad (3.9).$$

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

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (3.10).$$

Se as colisões eram responsáveis pela resistividade dos materiais, a equação (3.10) 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 τ 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.

3.2 - As equações de London

Em 1935, os irmãos London [31, 32, 33] 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 [34].

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 (3.3), tem-se

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

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

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,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.11),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad (3.12),$$

obtem-se

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{B} + \frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} \right) = 0 \quad (3.13).$$

O termo entre parênteses da equação (3.13) é independente do tempo, logo pode-se escrever como uma função vetorial somente do espaço:

$$\vec{B} + \frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} = \vec{F}(\vec{r}) \quad (3.14).$$

Substituindo \vec{J} da equação (3.12) em (3.14)

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

Definindo a constante

$$\lambda^2 := \frac{m}{n_s e^2 \mu_0} \quad (3.15),$$

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.16),$$

tem-se:

$$\vec{B} - \lambda^2 \nabla^2 \vec{B} = \vec{F}(\vec{r}) \quad (3.17).$$

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 (3.17) 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, $\vec{B} = \mathbf{0}$ no interior. Portanto não há resposta magnética dentro do supercondutor e $\vec{F} = \mathbf{0}$, assim

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad (3.18).$$

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

$$\nabla^2 \vec{J} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{J} \quad (3.19).$$

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 (3.18), então

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} B \Rightarrow B(x) = B_1 \exp\left(\frac{x}{\lambda}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.20).$$

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

$$\vec{B} = B_0 e^{\frac{-x}{\lambda}} \hat{z} \quad (3.21).$$

A partir da equação (3.21), define-se λ como o *comprimento de penetração do supercondutor*. Representa a distância média de quanto o campo magnético consegue penetrar o supercondutor. O valor de λ 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 (3.19) pela (3.14) com $\vec{F} = \mathbf{0}$,

$$\vec{B} + \mu_0 \lambda^2 \vec{\nabla} \times \vec{J} = \mathbf{0} \quad (3.22).$$

Aplicando $\vec{\nabla} \times$ na equação (3.22), tem-se

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

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 (3.19), $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \mathbf{0}$, e pela equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (3.23).$$

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 (3.20). Mas a equação (3.12) dentro do supercondutor, onde $\vec{B} = \mathbf{0}$, diz que $\vec{J} = \mathbf{0}$. Logo o único lugar que pode haver supercorrentes é na superfície do supercondutor, o que nos leva a uma solução similar à equação (3.21) para \vec{J} .

Outra informação importante que pode ser observada da equação (3.22) é substituindo $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$,

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

$$\vec{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A} \quad (3.24).$$

Em consequência da não fuga de elétrons da amostra, a escolha do calibre é feita de modo que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \mathbf{0}$, que é conhecido como calibre de London. Diferente da equação de condutividade (3.8), que necessitava da existência do campo elétrico como fonte geradora de corrente, a equação (3.24) 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 (3.24) será mais natural pela teoria quântica, pois nessa o movimento de partículas carregadas em um campo magnético é ditado pelo potencial vetor \vec{A} .

3.3 - O modelo de Ginzburg-Landau

Na década de 30 L. Landau 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 [2]. A teoria consiste em assumir a existência de um parâmetro de ordem ψ 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

$$\psi = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \psi(T), & T < T_c \end{cases} \quad (3.25).$$

Ginzburg e Landau [2, 32, 33,] postularam que ψ devia ser complexo, supondo que pudesse ser a função de onda macroscópica para o supercondutor, em analogia a superfluidez do ^4He . A teoria toda se baseia em observar o comportamento em temperaturas muito próximas da temperatura crítica, de modo que as variações de ψ não sejam bruscas. Foi postulado também que a energia livre por unidade de volume depende tanto da temperatura quanto do parâmetro de ordem. Como para temperaturas próximas à crítica ψ 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 $|\psi|$:

$$g_s = g_n + a|\psi| + b|\psi|^2 + c|\psi|^3 + \dots \quad (3.26),$$

onde os coeficientes dependem da temperatura.

A dependência está em $|\psi|$ ao invés de ψ 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 elimina 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 (3.26),

$$g_s = g_n + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 \quad (3.27),$$

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 :

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

$$a + b|\psi|_0^2 = 0 \Rightarrow |\psi|_0^2 = -\frac{a(T)}{b(T)} \quad (3.28).$$

Aplicando $|\psi|_0^2$ em (3.27), obtém-se

$$g_s - g_n = a \left(-\frac{a}{b} \right) + \frac{b}{2} \left(\frac{-a}{b} \right)^2 = -\frac{a^2}{b} + \frac{a^2}{2b} = -\frac{a^2}{2b} \quad (3.29).$$

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

$$a(T) = a_0 \cdot (T - T_c) + O(T - T_c)^2 + \dots, \quad (3.30)$$

e b :

$$b(T) = b + O(T - T_c) + \dots \quad (3.31)$$

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 (3.29):

$$g_s - g_n = -a_0^2 \frac{(T - T_c)^2}{2b} \quad (3.32).$$

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 [35] mostrou que a teoria GL era um caso limite da teoria BCS em temperaturas próximas à crítica. A partir daí, ψ 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:

$$g_s = g_n + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi - e^* \vec{A} \psi \right|^2 + \mu_0 \frac{H^2}{2} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0, \quad (3.33)$$

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

Os primeiros termos do lado direito da equação (3.33) são conhecidos pela equação (3.27), 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 (3.33) 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 (3.33) no volume para encontrar a energia efetiva, tem-se

$$G_s = G_n + \iiint_V \left(a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi - 2e\vec{A}\psi \right|^2 + \mu_0 \frac{H^2}{2} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0 \right) d^3\vec{r}. \quad (3.34)$$

O objetivo é realizar o cálculo variacional da equação (3.34), 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 ψ , ψ^* 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 ψ e ψ^* 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 $\iiint_V \vec{\nabla} \cdot (\delta\psi^* \vec{F}) d^3\vec{r} = \iint_S \delta\psi^* \vec{F} \cdot d\vec{S}$,

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

Cada integral deve ser nula individualmente, portanto:

$$a\psi + b\psi|\psi|^2 + \frac{1}{4m} (-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A}) \cdot \vec{F} = 0, \quad (3.35)$$

$$(-i\hbar\vec{\nabla}\psi - 2e\vec{A}\psi) \cdot \hat{n} = 0. \quad (3.36)$$

A equação (3.35) é análoga a equação de Schrödinger, mas com um termo não linear, pois existe um termo que depende de $|\psi|^2$. A equação (3.36) 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,

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

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

$$\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A} - \mu_0\vec{H}_0) + \frac{i\hbar e}{2m} (\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi) - \frac{2e^2}{m} |\psi|^2 \vec{A} = 0. \quad (3.37)$$

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,

$$\vec{J}_T = \vec{J}_n + \vec{J}_s, \quad (3.38)$$

então,

$$\vec{J}_s = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) - \frac{2e^2}{m} |\psi|^2 \vec{A}. \quad (3.39)$$

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,

$$|\psi|^2 = n_s^* = \frac{n_s}{2}. \quad (3.40)$$

Como foi especulado que ψ é uma função complexa, pode-se fazer

$$\psi = \sqrt{\frac{n_s}{2}} e^{i\theta}. \quad (3.41)$$

Aplicando na equação (3.39)

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

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

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

$$\vec{J}_s = \frac{n_s e \hbar}{2m} \vec{\nabla} \theta - \frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A}. \quad (3.42)$$

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.

3.4 – Flutuações: supercondutividade acima de T_c .

O modelo de Ginzburg-Landau é uma teoria de campo médio, isso significa que não leva em consideração as flutuações térmicas. Tais flutuações podem induzir efeitos de supercondutividade em temperaturas acima da crítica, já que variações de ψ para $\psi + \delta\psi$ podem aumentar a energia livre em quantidades na ordem de $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, com probabilidade $e^{-G/k_B T}$. Uma análise desse comportamento pode ser feita examinando a equação (3.35) com campo magnético nulo e calibre $\vec{A} = 0$.

$$\frac{-\hbar^2}{4m} \nabla^2 \psi + a(T) \psi + b |\psi|^2 \psi = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{4ma} \nabla^2 \psi + \psi + \frac{b}{a} |\psi|^2 \psi = 0$$

O termo $\frac{\hbar^2}{4ma}$ tem dimensão de [comprimento]². Daí define-se

$$\xi_0^2 \equiv \frac{\hbar^2}{4ma} \propto (T - T_c)^{-1} \quad (3.43).$$

Onde ξ_0 é o comprimento de coerência (o índice subscrito é para diferenciar do comprimento de correlação). Fisicamente ele representa a distância da superfície do supercondutor ao seu interior de modo que o parâmetro de ordem fique cada vez mais próximo do valor que minimiza a energia livre ψ_0 , como mostrado na figura 3.1.

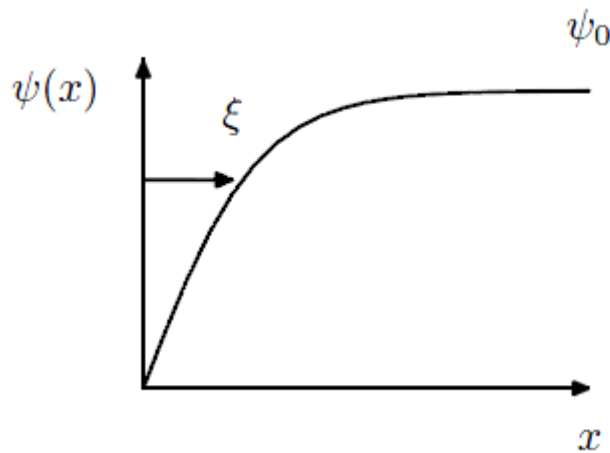


Figura 3.1: Parâmetro de ordem de um supercondutor próximo a superfície [32].

Uma estimativa das flutuações pode ser feita considerando um pequeno volume V no supercondutor, com diâmetro muito menor que o comprimento de coerência, de modo que se pode considerar ψ constante por todo o volume. A energia livre no estado normal é reescrita a partir de

(3.27)

$$g_n = a|\psi|^2 + b|\psi|^4$$

Sabe-se que nesse estado $a > 0$ e $\psi_0 = 0$ e as flutuações aparecem na segunda ordem da expansão de g_n

$$\langle g_n - \bar{g}_n \rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_n}{\partial \psi^2} \Big|_{\psi_0} (\delta\psi)^2 \approx \frac{k_B T}{V}$$

$$\text{Com } \frac{\partial^2 g_n}{\partial \psi^2} \Big|_0 = 2a$$

$$(\delta\psi)^2 \approx \frac{k_B T}{aV} = \frac{k_B T}{a_0(T - T_c)V} \quad (3.44).$$

Se $|\psi|^2$ é interpretado como o número de superelétrons, o resultado de (3.44) é uma fração de elétrons que entram no estado supercondutor acima da temperatura crítica. No estado supercondutor tais flutuações são irrelevantes, mas no estado normal elas são responsáveis por efeitos supercondutivos, como ilhas (ou bolhas) supercondutoras que surgem no material.

Para entender como essas ilhas influem na condutividade do material, é preciso estender o domínio das flutuações para volumes de tamanho maior que ξ_0 , onde ψ não pode ser tratado como uma constante ao longo da amostra. Isso é feito considerando o interior da amostra com temperatura bem acima de T_c para que os efeitos do termo quártico da energia livre na equação (3.33) sejam desprezados. Considera-se também a ausência de campos magnéticos.

$$g_n = a|\psi|^2 + \frac{\hbar^2}{4m} \left| \frac{\nabla \psi}{i} \right|^2 \quad (3.45).$$

Como $a > 0$, ambos os termos são positivos e a energia livre é maior que a do estado normal para $\psi \neq 0$. A equação linearizada de Ginzburg-Landau (sem o termo quártico) fica

$$-\nabla^2\psi = -\frac{4ma}{\hbar^2}\psi = -\frac{1}{\xi_0^2} \quad (3.46).$$

Esse é basicamente a equação da onda livre, que pode ser expandida em séries de Fourier

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3.47).$$

Substituindo (3.47) na equação da energia livre e levando em conta a independência linear dos termos da série

$$g_n = \sum_{\vec{k}} \left(a + \frac{\hbar^2 k^2}{4m} \right) |\psi_{\vec{k}}|^2 \quad (3.48).$$

Integrando a energia no volume ela será estimada pelo valor de $k_B T$

$$\langle |\psi_{\vec{k}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{a + \hbar^2 k^2 / 4m} = \frac{k_B T}{a(1 + k^2 \xi_0^2)} \quad (3.49).$$

Esse valor pode ser interpretado como o número de portadores de carga supercondutores que pertencem a um volume do espaço \vec{k} de $4\pi k^2 dk$. O número total de portadores de carga seria a soma em todos os números de onda até um valor de corte $k \approx \frac{1}{\xi_0(0)}$, que é onde a teoria de Ginzburg-Landau tem validade.

Com isso em mãos é possível calcular a contribuição das ilhas de flutuação na condutividade do material, fazendo uma analogia com a equação do modelo de Drude (3.10)

$$\sigma_f \approx \frac{(2e)^2}{2m} \sum_{\vec{k}} \frac{\langle |\psi_{\vec{k}}|^2 \rangle \tau_k}{2} \quad (3.50).$$

Aqui τ_k é o tempo de relaxamento para o estado de energia $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ dado pela equação de

Ginzburg-Landau dependente do tempo [36-41]

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_0} (1 - \xi_0^2 \nabla^2) \psi \quad T > T_c \quad (3.51).$$

Onde $\tau_0 = \frac{\pi \hbar}{8k_B(T - T_c)}$. Resolvendo para $\psi = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

$$\tau_k = \frac{\tau_0}{1 + k^2 \xi_0^2} \quad (3.52).$$

Um cálculo preliminar pode ser feito substituindo-se (3.49) e (3.52) em (3.50), e aproximando a somatória por uma integral em $d^3 \vec{k}$. Para este trabalho o caso mais importante é o 2D, uma placa

de espessura $d \ll \xi_0$ e o fator de densidade de estados fica $d^3 \vec{k} \rightarrow \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2 d}$.

$$\begin{aligned} \sigma_f &= \frac{(2e)^2}{2m} \frac{4m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{k_B T \xi_0^2}{1 + k^2 \xi_0^2} \frac{\pi \hbar}{8k_B(T - T_c)} \frac{1}{1 + k^2 \xi_0^2} \frac{2\pi k}{(2\pi)^2 d} d^3 \vec{k} \\ &= \frac{e^2}{2\hbar d} \left(\frac{T}{T - T_c} \right) \int_0^\infty \frac{k \xi_0^2}{1 + k^2 \xi_0^2} dk \end{aligned}$$

Resolvendo a integral,

$$\sigma_f = \frac{e^2}{4\hbar d} \left(\frac{T}{T - T_c} \right) \quad (3.53).$$

O resultado acima está quatro vezes maior que o valor exato, que foi calculado por Aslamov e Larkin [42] e está em excelente concordância com medidas de Glover [43].

$$\sigma_f = \frac{e^2}{16\hbar d} \left(\frac{T}{T - T_c} \right) \quad (3.54).$$

Desse resultado é importante ressaltar a dependência da condutividade com a temperatura por

$\left(\frac{T}{T-T_c}\right)$ é válido apenas no caso bidimensional, sendo essa dependência dada de maneira geral

$$\text{por } \sigma \sim \left(\frac{T}{T-T_c}\right)^{-(4-d)/2}.$$

3.5 – Anisotropia em supercondutores do tipo II

Até 1957, os supercondutores eram descritos por duas características principais: resistividade zero e efeito Meissner. O efeito Meissner se caracteriza especialmente pela espelhamento do campo magnético, que não só blindo o campo magnético externo (até um determinado limite, conhecido como campo crítico) que tenta adentrar o supercondutor, mas também desfaz a magnetização que por ventura o material tenha antes de entrar no estado de supercondução. Isso se dá devido ao baixo comprimento de penetração do campo magnético dado em (3.15), que é menor que o comprimento de coerência em (3.43)

Abrikosov [44] especulou como seria um supercondutor, em que o comprimento de coerência fosse menor que o de penetração, $\xi_0 < \lambda$, e ele mostrou que um campo magnético externo pode penetrar no supercondutor através de vórtices, como mostrado na figura 3.2, com um campo acima de um dado valor H_{c1} . Há ainda outro valor de campo crítico, H_{c2} , em que a partir dele a supercondutividade é destruída.

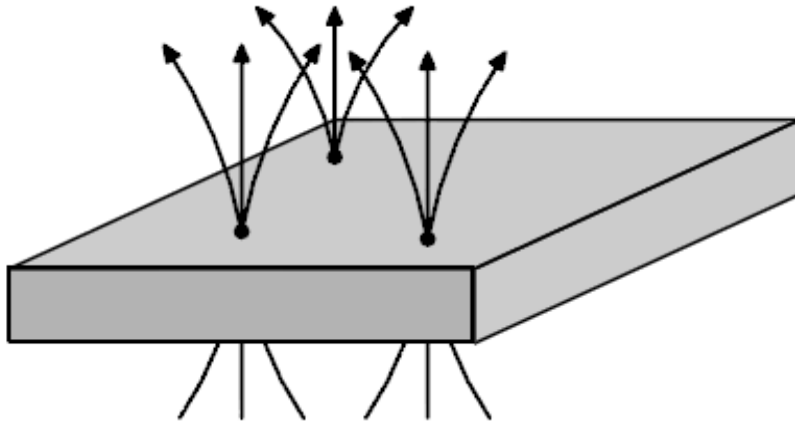


Figura 3.2: Vórtices no supercondutor tipo II [45].

Os materiais que possuem tais características são denominados *supercondutores do tipo II*, são em geral materiais feitos de ligas metálicas ou cerâmica (grãos de perovskita), diferente dos do *tipo I* que são geralmente metais puros. Mas a diferença principal está no fato de haver no tipo II um estado intermediário entre o estado normal e o diamagnetismo perfeito (efeito Meissner), que ocorre quando há um campo magnético externo $H_{c1} < H < H_{c2}$ (figura 3.3). Nesse estado, o campo penetra em alguns pontos da amostra, acontecendo o que se chama de *pinning*, as linhas de campo estão presas a esses pontos e a corrente supercondutora forma uma espécie de redemoinho ao redor das linhas, causando os vórtices.

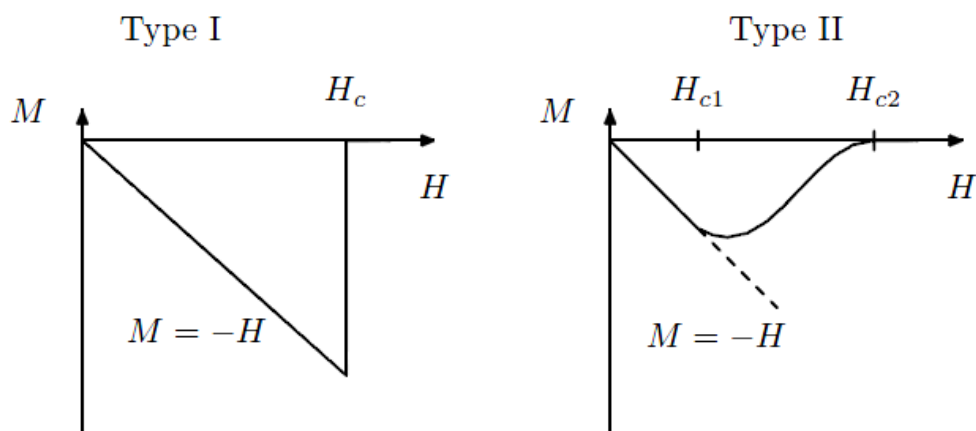


Figura 3.3: Diagrama de magnetização x campo para os supercondutores dos tipos I (Onde o efeito Meissner atua deixando-o um diamagnético perfeito, até o valor de campo crítico) e II (onde o supercondutor está no efeito Meissner até o primeiro campo crítico, depois passa para o estado descrito pro Abrikosov e deixa de ser supercondutor depois do segundo campo crítico) [45].

A característica em comum que existe em todas as cerâmicas supercondutoras são os planos de cuprato (CuO_2^{2-}), que cedem elétrons para os reservatórios de carga, como mostrado na figura 3.4 para o caso do CaCuO_2 . São nos planos onde ocorre a supercondutividade. Para se ter uma idéia disso é importante considerar a anisotropia que a supercorrente sofre, comparando as massas efetivas do elétron paralelo ao plano com a do elétron perpendicular a ele [33, 45].

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_{//}}{m_{\perp}}} \quad (3.55).$$

Pelas equações (3.15) e (3.43), a anisotropia γ pode ser reescrita:

$$\gamma = \frac{\lambda_{//}}{\lambda_{\perp}} = \frac{\xi_{0//}}{\xi_{0\perp}} \quad (3.56).$$

Em termos do comprimento de coerência, uma grande anisotropia implica num comprimento de coerência perpendicular ao plano de cuprato pequeno. Se esse comprimento é menor que a distância entre os planos, significa que não há influência de supercondutividade saindo do plano e a supercorrente percorre as superfície das placas, fazendo a supercondutividade ter um caráter bidimensional. Lawrence e Doniach [46] demonstraram que há uma temperatura à partir da qual a supercondutividade em 2D se torna 3D, e para muitos compostos [45], essa temperatura difere em apenas alguns décimos da temperatura crítica.

Para este trabalho, só a supercondutividade em duas dimensões será relevante.

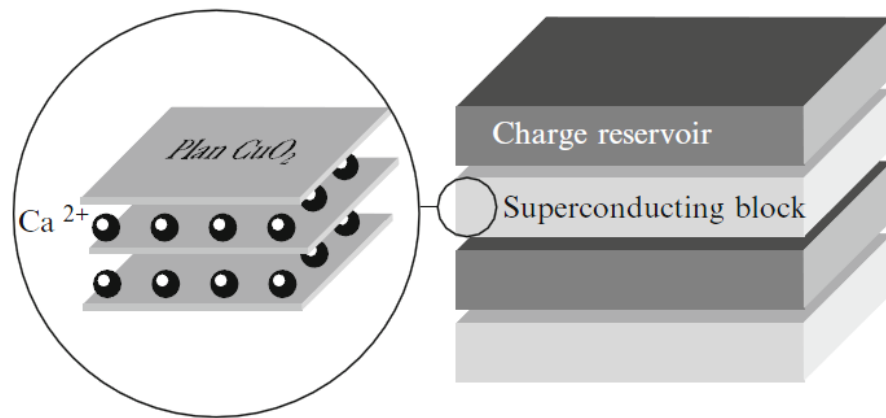


Figura 3.4: Esquema das estrutura de camadas do cuprato supercondutor [45].

4 – Percolação em bolhas supercondutoras na fase do pseudogap em cerâmicas (Hg,Re)-1223.

4.1 – Descrição do problema

Um dos desafios a se resolver na física de supercondutores de alta temperatura crítica é entender plenamente a fase de pseudogap [47], que se encontra na faixa de temperatura entre a crítica e uma temperatura de pseudogap T^* , acima de T_c .

A altas temperaturas, a resistividade $\rho(T)$ tem um comportamento linear, até chegar a T^* , onde começa a decair abaixo da linearidade. Sabe-se que a temperatura do pseudogap é proporcional a dopagem química do material supercondutor, uma vez que a dopagem altera o nox dos planos de cuprato, onde de fato ocorre a supercondutividade. O objetivo deste trabalho não é determinar uma forma de cálculo para T^* , que sabe-se não ter concordância quanto ao seu valor de acordo com alguns trabalhos publicados [48-52], mas sim explicar fenomenologicamente o mecanismo por trás desse comportamento tão peculiar, para um dado T^* [53].

Neste trabalho acreditamos que há o início de formação de “ilhas” supercondutoras nos planos de cuprato acima da temperatura crítica. Tais ilhas surgem como flutuações instáveis, que duram uma fração mínima de tempo. À medida que a temperatura cai, as ilhas supercondutoras aparecem cada vez maiores e duram mais tempo. Eventualmente, as ilhas se encontram e algumas fazem um overlap entre si, criando-se assim um caminho supercondutor que concorre com o caminho da corrente que passa pela parte não supercondutora do material, fazendo uma coexistência de fases. À partir da temperatura do

pseudogap, T^* , ocorre um cluster incipiente com os overlaps dessas ilhas que permite a passagem de uma fraca corrente supercondutora, análoga a situação da desordem forte para uma rede bidimensional quadrada de resistores explicitada no capítulo 2. É importante frisar que esse modelo se restringe ao regime de duas dimensões, e portanto não se considera a interação entre os planos, e conseqüentemente a percolação em 3D, como em outros trabalhos [54].

Focamos no supercondutor do tipo (Hg,Re) – 1223, que são supercondutores cerâmicos com temperatura crítica de $T_c = 133K$ e temperatura do pseudogap estimada em $T^* = 154K$. Todo o modelo aqui tratado é bidimensional, portanto, sua análise não se dará até a temperatura crítica, mas será feita até a temperatura de Lawrence-Doniach, em torno de $140K$, para evitar o overlap de planos e a mudança para uma rede percolativa em três dimensões.

4.2 – Modelo de percolação em flutuações.

Em $T > T^*$, a condutividade do material é normal e dada pela lei de Drude (3.10).

$$\sigma_n = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

Com τ sendo o tempo de intervalo entre colisões. τ tem dependência com a temperatura.

$$\tau \sim T^{-1} \quad (4.1).$$

Quando o cluster incipiente é criado em T^* aparece a condutividade das flutuações σ_f , que em 2D é

$$\sigma_f = \frac{e^2}{16\hbar d} \frac{T}{(T - T_c)} \quad (4.2).$$

Onde d é a espessura do plano. Em duas dimensões, σ_f escala com o inverso de $(T - T_c)$, diferente do caso tridimensional, onde $\sigma_f \sim (T - T_c)^{1/2}$. Quanto mais a temperatura cai, mais as ilhas se convoluem até chegar à fase supercondutora completa.

Na temperatura do pseudogap as fases normal e supercondutora coexistem e a condutância do sistema fica como um todo

$$G = G_n + G_f = \frac{\sigma_n A}{l_n} + \frac{\sigma_f A}{l^*} \quad (4.3).$$

A seção de área é igual para todas, mas o caminho da corrente supercondutora depende da temperatura. Se o sistema se encontra próximo à temperatura do pseudogap, a corrente supercondutora percolará através do cluster de bolhas convoluídas. Nesse regime, podemos dizer que a aparição e permanência das bolhas é mais caótica, ou como dito em [11], um comportamento de desordem forte.

Quando T se aproxima de T_c , a maior parte das bolhas está conectada, e o estado supercondutor fica dominante em relação ao estado normal. Esse é o comportamento de desordem fraca. O comportamento de desordem fraca pode ser entendido como um estado intermediário entre a desordem forte e o começo das interações interplanares. A transição entre as desordens forte e fraca é tão suave que não há uma diferença significativa entre esses estados. O fator de desordem é associado ao parâmetro a , que é associado à resistência elétrica da seguinte forma.

$$R = e^{ap} \quad (4.4).$$

Onde $0 \leq p \leq 1$ é a proporção de overlaps entre bolhas na rede. Quanto maior o valor de a maior é a resistência da rede e mais forte é a desordem.

O caminho da corrente também é influenciado pela desordem através da variável $u = L/a^\nu$, com L sendo o tamanho linear da rede e ν o expoente de conectividade da percolação.

$$l^* = L^{d_{opt}} \times \begin{cases} 1, & u \ll 1 \\ u^{1-d_{opt}}, & u \gg 1 \end{cases}$$

$$R = 1/G$$

$$R = \begin{cases} \frac{L^{d_{opt}} \cdot L}{A(\sigma_n L^{d_{opt}} + \sigma_f L)}, & u \ll 1 \\ \frac{L \xi^{d_{opt}-1}}{A(\sigma_n \xi^{d_{opt}-1} + \sigma_f)}, & u \gg 1 \end{cases} \quad (4.5).$$

Onde $\xi \sim (p - p_c)^{-\nu}$ é o comprimento de correlação da percolação. Na desordem fraca, $\xi \sim a^\nu$ e o comportamento da desordem se dá na prática quando $L \ll \xi$ (forte) e $L \gg \xi$ (fraca).

Na desordem forte, ao se somarem os termos das condutividades no denominador, fica evidente a dependência de $R \sim \frac{(T - T_c)}{Const_1 \times \frac{(T - T_c)}{T} + Const_2 T}$. Sendo a Constante um relativa à condutividade normal, ela é muito maior que a Constante Dois, relativa à condutividade supercondutora, como se verá a seguir. Com $Const_1 \gg Const_2$, a resistência assume um caráter próximo do linear em relação à temperatura.

Na desordem fraca, pela relação que R passa a ter com ξ , e indiretamente com p , é preciso explicitar a relação $p = p(T)$. Um argumento plausível para justificar tal dependência é análogo ao de Wu [8], para o caso da rede de resistores, e Strelniker [12], para o caso das flutuações da magnetorresistência.

O argumento principal é que quando se corta um resistor do caminho onde a corrente é máxima, a corrente elétrica deverá se redistribuir por todos os resistores da rede. A resistência de corte seria a R_{cut} e, para o caso das flutuações supercondutoras, ela ocorre na temperatura do pseudogap.

$$R(T^*) = R_{cut} \quad (4.6).$$

Aqui assume-se que a resistência ainda está no regime de desordem forte, portanto, pode-se por conveniência fazer $R \sim T$.

Antes do corte, a resistência é dada prevalentemente pela do estreito caminho de máxima corrente, $R \sim e^{ap_c}$. Após o corte, a corrente se reorganiza e toma um novo caminho otimizado, dado por $R_{cut} \sim e^{ap}$. Relacionando ambos,

$$\frac{R_{cut}}{R} \sim e^{a(p-p_c)} \quad (4.7).$$

Logo,

$$R(T^*) \sim R(T)e^{a(p-p_c)} \Rightarrow e^{a(p-p_c)} \sim \frac{T^*}{T}$$

$$\xi \sim \left[\ln \left(\frac{T^*}{T} \right) \right]^{-\nu}, \text{ então } R \text{ na desordem fraca fica}$$

$$R \propto F(T) \times \frac{(T - T_c)}{[\ln(T^*) - \ln(T)]^{\nu(d_{opt}-1)}}$$

$$R \propto F(T) \times \frac{(T - T_c)}{[\ln(T^*) - \ln(T)]^{0,293}} \quad (4.8).$$

$$\text{Onde } F(T) \propto \frac{1}{\text{Const}_1 \frac{(T - T_c)}{T} [\ln T^* - \ln T]^{0,293} + \text{Const}_2 T}, \quad d_{opt} = 1,22 \text{ e } \nu = \frac{4}{3}.$$

O gráfico da resistividade ($\rho = R \frac{A}{L}$) pela temperatura assume uma característica próxima à linearidade.

4.3 – Comparação com dados experimentais.

A temperatura do pseudogap marca a transição do estado completamente normal para um estado normal de desordem forte, mas não há uma temperatura específica que marque a transição da desordem forte para a fraca, pois esta é uma transição muito suave. Para fins de cálculos e comparações, estimar uma temperatura de transição entre as desordens se faz necessário. Observa-se, pela fórmula (4.5), que a mudança é contínua (embora não se pode dizer que é derivável), ou seja, se dá em $\xi \approx L$.

Em Passos et al. [53] amostras supercondutoras foram cortadas de modo que $L = 7,0mm$. Como não há informação sobre a unidade do comprimento de correlação, por conveniência

estabelece-se que ξ tem o valor numérico de 70, considerando que $\xi \sim \left[\ln \left(\frac{T^*}{T} \right) \right]^{-\nu}$, e

aplicando os valores de T^* e ν

$$70^{-3/4} = \ln \frac{154}{T} \rightarrow T = 147,7K$$

Assume-se que temperaturas acima de 148K até 160K o sistema esteja na desordem forte e abaixo na desordem fraca até a temperatura crítica.

É necessário também determinar as constantes 1 e 2. A constante 2 tem origem na equação (4.2) sendo $const_2 = \frac{e^2}{16\hbar d}$ e d o espaçamento dos planos de CuO. De acordo com a referência [53], $d \approx 100nm$. Fazendo os cálculos com as constantes fundamentais.

$$const_2 = 152,381(ohm \cdot m)^{-1}$$

A constante 1 é encontrada fazendo-se a regressão linear da condutividade por $\frac{1}{T}$ na fase normal. Seu valor estimado é $const_1 = 8,50 \times 10^6 \frac{K}{ohm \cdot m}$.

Com esses dados em mãos o algoritmo que relaciona resistividade e temperatura se manifesta a seguir

$$\rho = \begin{cases} \frac{const_1}{T} & T > 160K \\ \frac{L^{d_{opt}}(T - T_c)}{const_2 LT + const_1 L^{d_{opt}}(T - T_c)/T} & 160K \leq T \leq 154K \\ \frac{\left[\ln\left(\frac{T^*}{T}\right) \right]^{-\nu(d_{opt}-1)} (T - T_c)}{const_2 T + const_1 \left(\frac{T - T_c}{T}\right) \left[\ln\left(\frac{T^*}{T}\right) \right]^{-\nu(d_{opt}-1)}} & 154K < T < 139K \end{cases} \quad (4.9).$$

O gráfico a seguir foi efetuado na planilha do Microsoft Office Excel 2007.

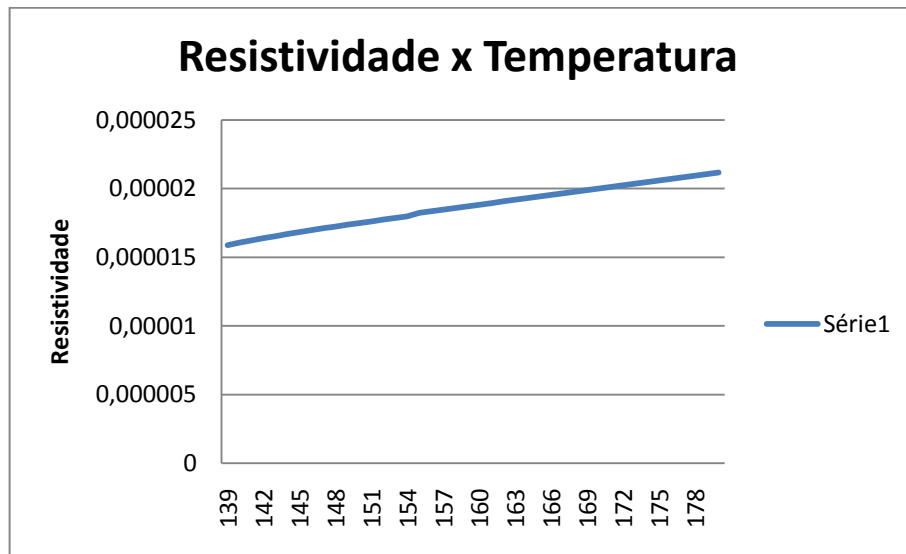


Figura 4.1: Relação entre resistividade e temperatura fornecida pela equação (4.9).

Os dados a seguir são medições experimentais realizadas no laboratório PRESLAB – UFES.

A comparação entre os dados teóricos e experimentais fica evidente na figura abaixo.

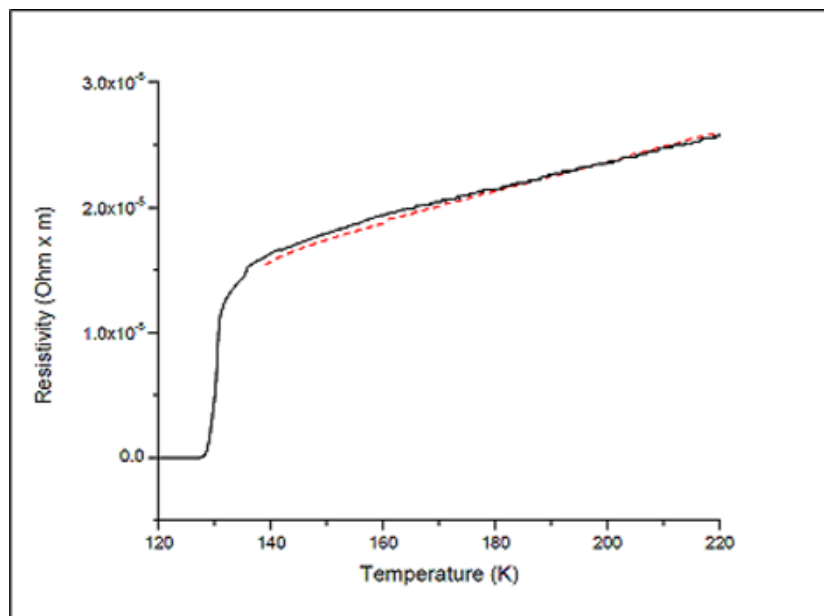


Figura 4.2: Comparação entre dados experimentais (curva contínua preta) e estimativa teórica (linha pontilhada vermelha).

5 – Supercondutor (Hg,Re) – 1223 não homogêneo.

5.1 – Mistura de fases.

Supercondutores de alta temperatura crítica possuem diversas características pouco convencionais e as apresentam desde sua descoberta em 1986 [3]. Se trata geralmente de supercondutores feitos de materiais isolantes (cerâmica), o que por si só já é um contrassenso. Além do fato de que a teoria BCS não consegue explicar a existência de supercondutividade nesses materiais, pois ela se restringe a supercondutores de temperatura até 30K [55], ou supercondutores do tipo I. Dentre as várias características pitorescas dos supercondutores cerâmicos (ou do tipo II), ou mais especificamente no caso desse trabalho, supercondutores a base de mercúrio, muitas delas estão associadas a dopagem desses materiais. O fenômeno observado na fase de pseudogap é uma delas, pois a temperatura de pseudogap depende linearmente da dopagem de Rênio que se faz no material. A dopagem de Rênio também causa a separação de fase, ou estado inhomogêneo [56], onde existe distinção de fases supercondutoras na cerâmica $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ e $Hg_x Re_{1-x} Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$.

Em 1993 Putilin et al [57] 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 5.1 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.

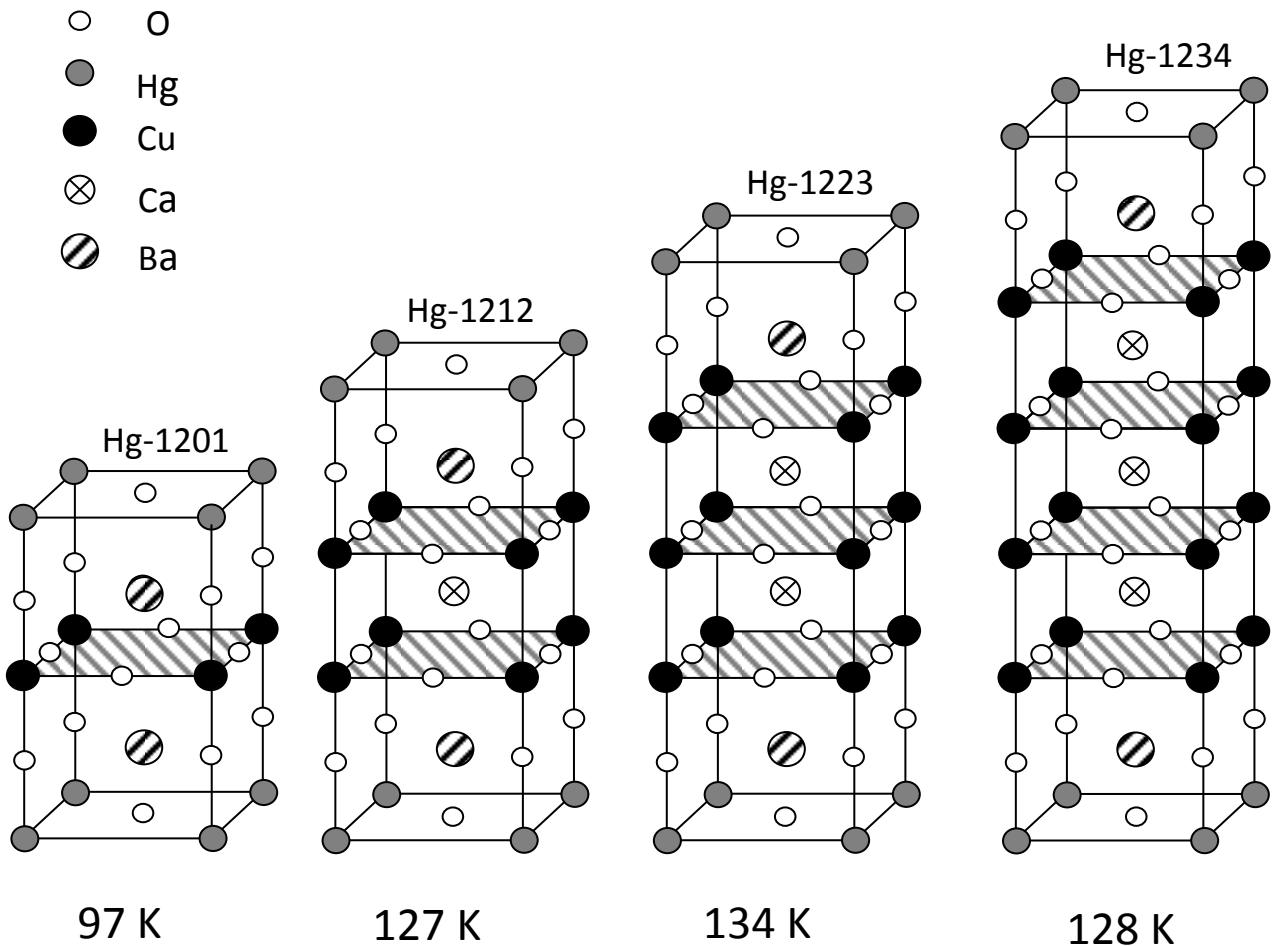


Figura 5.1: Estrutura cristalina da família Hg-12(n-1)n, para $n=1, 2, 3$ e 4.

A dopagem de rênio em supercondutores de mercúrio é feita para evitar a perda das propriedades supercondutoras devido ao CO_2 [58, 59]. Ambas as amostras, dopadas e não dopadas, exibem a mesma simetria cristalina. Porém foi observado através de experiências com difração de raio x [60, 61] uma fase supercondutora de Hg-1223 coexistindo com a fase de Hg,Re-1223 (figura 5.2). Não há diferenciação das fases numa amostra com tamanho de grão muito grande, acima de $1\mu m$, porém ao se esmagar a amostra para tamanho de grão em torno de $600nm$, depositada em um filme isolante com espaçamento médio de $1\mu m$

entre as partículas, a suscetibilidade magnética no filme, em AC, teve temperaturas críticas de $T_c = 133K$ e $T_c = 98K$ (figura 5.3). Foi interpretado que sempre que um supercondutor com tamanho de grão grande é esmagado, a resposta magnética é dividida em duas.

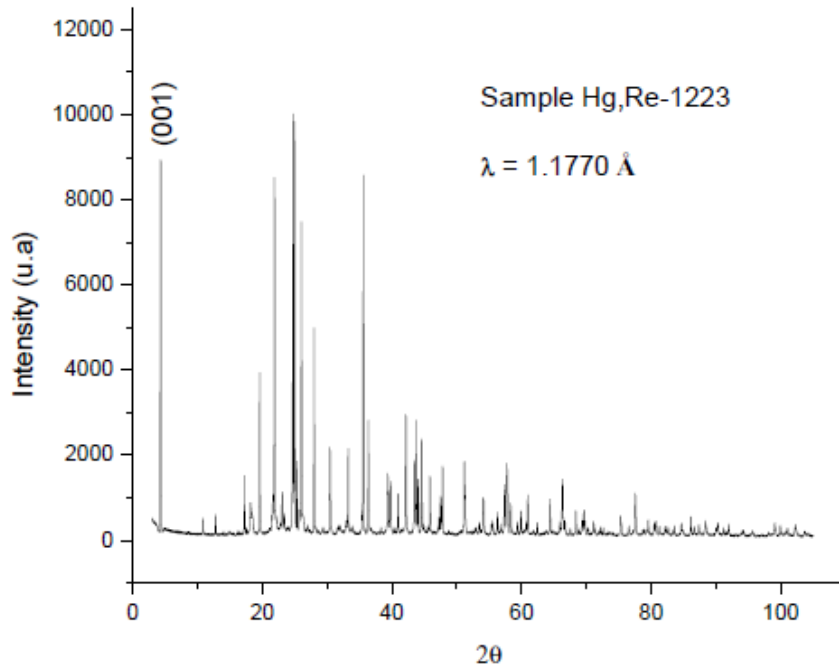


Figura 5.2: Padrões de difração de raio-x para amostras de (Hg,Re)-1223.

Tal comportamento não é explicado através de uma abordagem mais difusiva, como no caso do pseudogap, em que a formação de uma supercorrente se daria em um cluster incipiente de flutuações, e portanto o problema da mistura de fases não pode ser atacado usando a percolação. Porém há evidências [62] de que o acoplamento Josephson formado entre grãos vizinhos pode formar uma resistência elétrica com características similares a da resistência de corte R_{cut} .

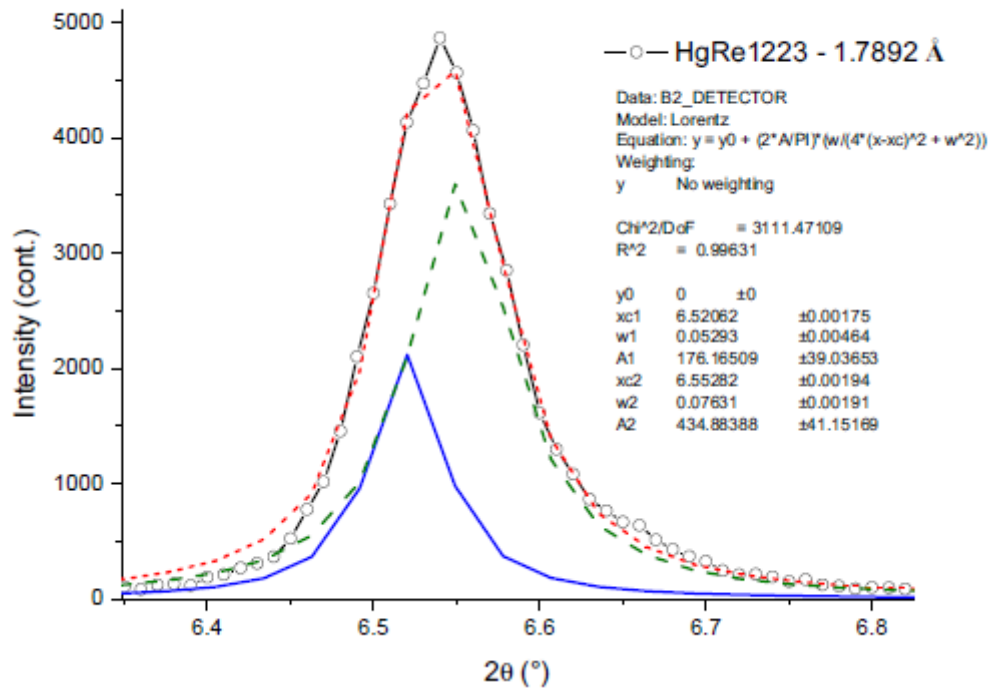


Figura 5.3: Detalhe do pico de difração do Hg,Re-1223.

Não existindo um modelo percolativo que possa descrever satisfatoriamente as propriedades da mistura de fase intrínseca do supercondutor Hg,Re-1223, resta desenvolver essa questão por um viés mais energético, o que se faz tradicionalmente pelo método de Ginzburg-Landau aplicado a um campo médio, denotando cada fase por um campo escalar complexo.

5.2 – Energia de Gibbs

A variação molar da energia livre de Gibbs é fornecida pela equação (3.27) e pode ser reescrita a seguir

$$\Delta g = a\psi * \psi + b(\psi * \psi)^2 \quad (5.1).$$

Com seu mínimo de energia dado por $\psi_0 = -\frac{a}{b}$. Considerando cada fase do supercondutor (Hg-1223 + Hg,Re-1223) como uma mistura de líquidos, para grandes tamanhos de grãos a amostra tem apenas um mínimo de energia em (5.1). Mas após triturar a amostra a resposta magnética se divide em duas magnitudes.

Esse comportamento peculiar dos grãos triturados sugere uma extensão na expressão de Gibbs, que pode ser feita introduzindo um par de escalares complexos, representando cada fase individualmente. Esses escalares são ψ_1 e ψ_2 , que representam as fases Hg-1223 e Hg,Re-1223, respectivamente, e eles interagem entre si por um campo $\chi = \psi_1 + i\psi_2$.

Fazendo a mudança em (5.1)

$$\Delta g = a\chi * \chi + b(\chi * \chi)^2 \quad (5.2).$$

Como cada fase tem uma temperatura crítica diferente, é razoável pensar que a energia possa ser representada por termos de massas diferentes $a_i(T)$ [63, 64].

$$\Delta g = (a_1\psi_1 + ia_2\psi_2) * (a_1\psi_1 + ia_2\psi_2) + b(\psi * \psi)^2 \quad (5.3).$$

Reorganizando

$$\Delta g = (\psi_1 * \quad \psi_2 *) \begin{pmatrix} a_1^2 & ia_1a_2 \\ -ia_1a_2 & a_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (5.4).$$

Essa expressão pode ser reescrita de outra forma

$$\Delta g = (\eta_1 \quad \eta_2) \begin{pmatrix} a_1^2 & ia_1a_2 \exp[i(\theta_2 - \theta_1)] \\ -ia_1a_2 \exp[-i(\theta_2 - \theta_1)] & a_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \quad (5.5).$$

Onde $\psi_1 = \eta_1 \exp(i\theta_1)$ e $\psi_2 = \eta_2 \exp(i\theta_2)$.

Nota-se que os autovalores da matriz quadrada são 0 e $a_1^2 + a_2^2$. Logo a condensação nesse esquema apresenta a contribuição dos dois fluidos. Até aqui não houve diferença entre essa descrição matemática e o modelo de Ginzburg-Landau, e portanto, isso também implica na não diferenciação da condensação de um ou dois superfluidos. O que mostra essa diferença é a separação das respostas magnéticas quando a amostra tem grãos de tamanho médio de 600nm e separação de 1000nm entre as partículas.

5.3 - Energia de Gibbs estendida e as duas fases.

Considerando o caso em que os grãos estão separados e, portanto, não há tunelamento Josephson, fazendo a expressão (5.4) ter a forma:

$$\Delta g = (\psi_1^* \quad \psi_2^*) \begin{pmatrix} a_1^2 & 0 \\ 0 & a_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (5.6).$$

A pastilha supercondutora, após ser pulverizada, foi colocada em um susceptômetro, e medidas de sua susceptibilidade foram feitas, como mostrado na figura 5.4. Na figura 5.5 há um padrão qualitativo que explica o que ocorre na amostra em pó e na forma de pastilha.

A figura 5.4 mostra duas temperaturas de condensação: 133K e 98K. O gráfico mostra que, com a hipótese de que há dois superfluidos com diferentes gaps de energia, as respostas magnéticas se iniciam nas duas temperaturas. É possível assim, pela descontinuidades na derivada da susceptibilidade magnética em relação à

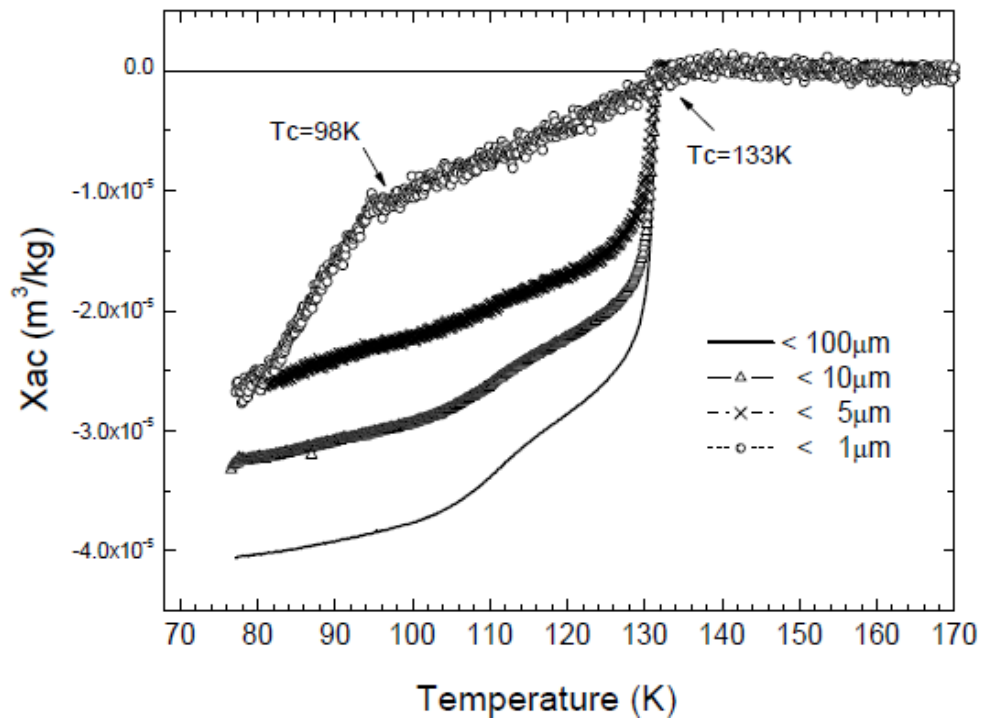


Figura 5.4: Susceptibilidade magnética em AC como função da temperatura para diferentes granulosidades.

temperatura, calcular as temperaturas críticas associadas com a condensação dos dois fluidos. As respectivas energias de condensação (E_c) são

$$E_{c1} = \frac{a_1^4}{b^2}, \quad E_{c2} = \frac{a_2^4}{b^2}.$$

Usando os valores experimentais de temperatura crítica é possível calcular a energia de condensação para cada fase, as saber $E_{c1} = 1146,061 \times 10^{-5} eV$ e $E_{c2} = 988,617 \times 10^{-5} eV$,

com a taxa de $\frac{E_{c1}}{E_{c2}} = \frac{a_1^4}{a_2^4} = 1,16$.

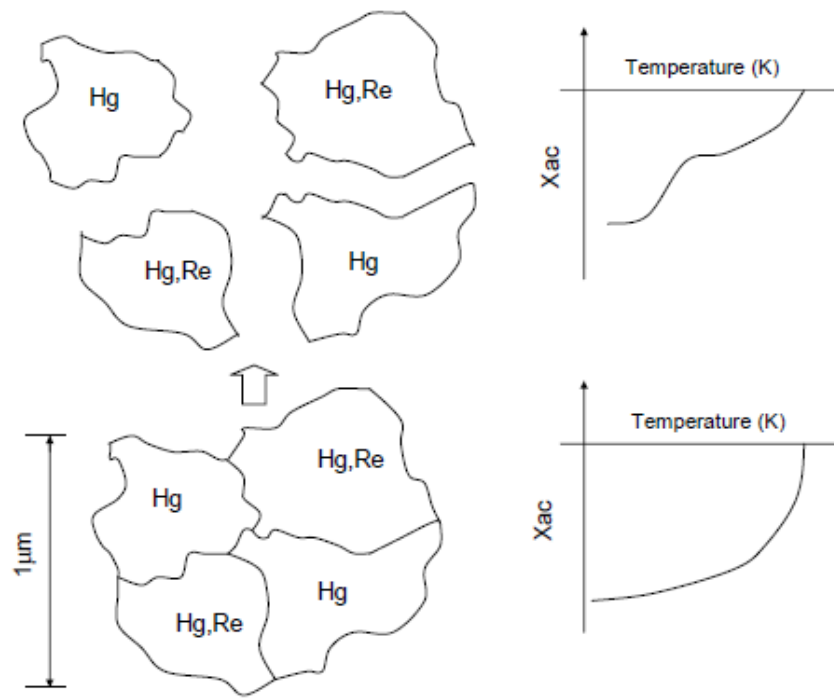


Figura 5.5: Modelo fenomenológico proposto para duas fases do superfluido apresentado nas amostras cerâmicas de Hg,Re-1223.

6 - Conclusão

Desde sua descoberta, os supercondutores cerâmicos, especialmente os a base de mercúrio, tem apresentado propriedades muito peculiares, que fogem completamente do escopo de previsões da teoria BCS. A teoria de campo médio de Ginzburg-Landau, apesar de fenomenológica, tem sido de grande valia no entendimento dos mecanismos das tais propriedades, tanto estatisticamente como conceitualmente.

Este trabalho se propôs a atacar o problema da queda de linearidade do pseudogap utilizando fundamentos estatísticos da percolação, que dispensa a abordagem energética de GL. Alia-se isso ao conceito de que flutuações do estado de supercondução influem na resistividade média da rede e obtêm-se uma boa fiabilidade entre teoria e experimento.

Outra propriedade abordada aqui foi a dupla fase dos supercondutores granulares, que embora não tenha uma verificação quantitativa com a teoria da percolação de flutuações, ela apresenta grande similaridade com alguns conceitos particulares derivados, como a resistência de corte.

Para trabalhos futuros, pretende-se fazer a devida verificação quantitativa e mais qualitativa da mistura de fase dos grãos supercondutores pela abordagem percolativa, e para o caso das flutuações, um estudo mais voltado para o tempo de duração das bolhas, o que envolve um aparato de mecânica quântica mais aprofundado.

Apêndice

Este apêndice é uma compilação de estudos realizados relacionando a estatística da percolação com algumas funções de distribuição. Tal estudo não está completo, por isso está aqui apresentado apenas como adendo.

A - Variáveis aleatórias discretas e contínuas; Distribuição de probabilidade

A.1 - A distribuição binomial

Nesse tipo de distribuição é desejado calcular a probabilidade em se ter um determinado número de sucessos em uma quantidade definida de tentativas. Aqui a variável aleatória é o número de sucessos. Cada sucesso tem uma probabilidade igual a p de ocorrer e, conseqüentemente, uma probabilidade $1-p$ de haver fracasso. Há de se considerar também as diferentes maneiras de se ocorrer x sucessos em n tentativas. Por exemplo: em oito arremessos de uma moeda, obtêm-se três coroas. De quantas formas pode-se distribuir três coroas em oito arremessos de moedas? É necessário fazer a combinação de oito três a três, ou seja,

$$C_{8,3} = \frac{8!}{(8-3)!3!}.$$

Com isso, monta-se a função de distribuição binomial.

$$f_n(x) = C_{n,x} p^x (1-p)^{n-x} \quad (\text{A.1})$$

Esse tipo de distribuição é chamada de binomial devido à função ser um termo do polinômio de um binômio elevado ao grau n .

$$(a+b)^n = \sum_{x=0}^n C_{n,x} a^x b^{n-x} \quad (\text{A.2})$$

Fazendo $a = p$ e $b = 1 - p$, encontra-se $1 = \sum_{x=0}^n C_{n,x} p^x (1-p)^{n-x}$, que é justamente a

somatória de todas as probabilidades possíveis. Logo se verifica que

$$\sum_{x=0}^n f_n(x) = 1 \quad (\text{A.3})$$

A.2 - Média e variância

A distribuição $f(x)$ serve para encontrar, se discreta, a probabilidade de ocorrer um valor de x específico e, se contínua, a probabilidade de ocorrer um evento dentro de um intervalo $[x_i, x_f]$. É conveniente trabalhar, em ensemble estatístico que obedece a uma determinada função de probabilidade, com valores esperados e com suas discrepâncias.

Para isso calcula-se a média amostral:

$$\mu = E(x) = \sum_x x f(x) \quad (\text{A.4})$$

E a variância:

$$\sigma^2 = V(x) = \sum_x (x - \mu)^2 f(x) \quad (\text{A.5})$$

A média representa o valor esperado do resultado que a variável de tomar após uma medida. Por exemplo, se dez moedas forem lançadas, supondo que não sejam viciadas, o resultado esperado é que caiam cinco caras e cinco coroas, pois basicamente é o que tem mais chance de acontecer. Porém nada impede que caiam seis caras e quatro coroas, ou sete coroas e três caras, mas quanto mais vezes as dez moedas forem jogadas, mais vezes se repetirá o resultado esperado, seguido de perto por resultados menos discrepantes (seis

caras e quatro coroas, por exemplo), e menos ocorrerá resultados muito distantes da média. Os mais raros serão os eventos em que caem dez caras ou dez coroas.

No caso da distribuição binomial, se um evento tem p chances de acontecer, e são dadas n tentativas, é lógico se pensar que a média de acertos é de np . Há de se provar isso. Uma maneira fácil de ver isso colocando o número de sucessos em função de outra variável.

$$x = \sum_{k=1}^n x_k$$

$$\text{Com } x_k = \begin{cases} 1, & k = \textit{acerto} \\ 0, & k = \textit{erro} \end{cases}$$

A média para essa variável fica

$$E(x_k) = 1p + 0(1-p) = p$$

$$E(x) = E\left(\sum_{k=1}^n x_k\right) = \sum_x \sum_{k=1}^n x_k f(x) = \sum_{k=1}^n \sum_x x_k f(x) = \sum_{k=1}^n E(x_k)$$

Como a variável k é muda, pode-se inverter as somatórias. Assim

$$\mu = \sum_{k=1}^n p = np \quad (\text{A.6})$$

O mesmo cálculo pode ser feito para a variância.

$$V(x_k) = (1-p)^2 p + (0-p)^2 (1-p) \quad \Rightarrow \quad V(x_k) = (1-p)(p - p^2 + p^2) = p(1-p)$$

$$V(x) = \sum_{k=1}^n V(x_k) = \sum_{k=1}^n p(1-p)$$

$$\sigma^2 = np(1-p) \quad (\text{A.7})$$

A distribuição binomial pode convergir para outras funções de distribuição de probabilidade, das quais as duas principais são a de Poisson (semi-contínua) e a Gaussiana (contínua). As condições para essas transformações vem a seguir.

A.3 - A distribuição de Poisson

Suponha que a probabilidade de algum evento isolado ocorra não seja mais constante, mas sim atrelado ao número de tentativas dadas, de modo que a média da distribuição binomial fique constante, $\mu = np = \text{const}$, e que o número de tentativas fosse muito grande, podendo assim se considerar $n \rightarrow \infty$. Reescrevendo a distribuição binomial,

$$f_n(x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x} = \frac{n!}{(n-x)!x!} p^x (1-p)^{n-x} \quad (\text{A.8})$$

Recorrendo a fórmula de Stirling: $n! \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$ para $n \rightarrow \infty$.

E fazendo $p = \frac{\mu}{n}$

$$f_n(x) \approx \frac{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}}{(n-x)^{n-x} e^{-(n-x)} \sqrt{2\pi n(1-x/n)} x!} \left(\frac{\mu}{n}\right)^x \left(1 - \frac{\mu}{n}\right)^{n-x}$$

$$f_n(x) \approx \frac{n^n}{n^{n-x} (1-x/n)^{n-x} e^x \sqrt{1-x/n} x!} \left(\frac{\mu}{n}\right)^x \left(1 - \frac{\mu}{n}\right)^{n-x}$$

$$f_n(x) \approx \frac{n^x}{(1-x/n)^n (1-x/n)^{-x} e^x \sqrt{1-x/n} n^x x!} \left(\frac{\mu}{n}\right)^x \left(1 - \frac{\mu}{n}\right)^{-x}$$

$$\left(1 - \frac{x}{n}\right)^{-x}, \sqrt{1 - \frac{x}{n}} \rightarrow 1 \Rightarrow n \rightarrow \infty, \text{ mas } \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n \rightarrow e^{-x}$$

$$f(x) = f_{\infty}(x) \approx \frac{\mu^x e^{-\mu}}{e^{-x} e^x x!} \qquad f(x) = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!} \quad (\text{A.9})$$

A equação (A.9) é a distribuição de Poisson.

A.4 - Gaussiana

A Gaussiana é a principal função de distribuição estudada na estatística, descrevendo praticamente todos os sistemas de equilíbrio, sendo também conhecida como distribuição normal. Ela é uma distribuição contínua e assim como a Poisson, ela também pode ser derivada da binomial. As condições que levam a isso são descritas abaixo:

1- Por ser uma distribuição contínua, ela requer uma grande quantidade de medidas de uma amostra para melhor refinamento da função com os dados plotados. Isso significa que, assim como em Poisson, o número de tentativas é muito grande, ou seja, $n \rightarrow \infty$.

2- Diferentemente de Poisson, não há decrescimento na probabilidade individual de um evento em detrimento do aumento do número de tentativas. Em geral, a probabilidade de Bernoulli é constante. Em consequência disso a média não tem um valor assintótico, e cresce de acordo com n .

3- O número de acertos não se distancia muito da média, já que para valores distantes demais da média a função cai para zero muito rapidamente. Sendo assim a aproximação suficientemente boa na região $x \sim \mu$.

Substituindo a fórmula de Stirling na equação (8).

$$f_n(x) \approx \frac{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}}{(n-x)^{n-x} e^{-(n-x)} \sqrt{2\pi n(1-x/n)} x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x}} p^x (1-p)^{n-x}$$

A fórmula de Stirling também foi aplicada a $x!$ devido às condições 2 e 3. Resumindo algumas contas a função geral fica

$$f_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x(1-x/n)}} \left(\frac{np}{x}\right)^x \left(\frac{1-p}{1-x/n}\right)^{n-x}$$

$$\left(\frac{np}{x}\right)^x = \left(1 - 1 + \frac{np}{x}\right)^x = \left(1 - \frac{x-np}{x}\right)^x$$

$$\left(\frac{1-p}{1-x/n}\right)^{n-x} = \left(1 - 1 + \frac{1-p}{1-x/n}\right)^{n-x} = \left(1 - \frac{1-x/n-1+p}{1-x/n}\right)^{n-x} = \left(1 + \frac{x-np}{n-x}\right)^{n-x}.$$

Introduzindo a variável $\delta \equiv x - np$. Pela condição 1 e 3, $\delta \ll x, n$.

$$f_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x(1-x/n)}} \left(1 - \frac{\delta}{x}\right)^x \left(1 + \frac{\delta}{n-x}\right)^{n-x}$$

$$\left(1 - \frac{\delta}{x}\right)^x = e^{x \ln\left(1 - \frac{\delta}{x}\right)} \quad \left(1 + \frac{\delta}{n-x}\right)^{n-x} = e^{(n-x) \ln\left(1 + \frac{\delta}{n-x}\right)}$$

$$\ln\left(1 - \frac{\delta}{x}\right) \approx -\frac{\delta}{x} - \frac{\delta^2}{2x^2}$$

$$\ln\left(1 + \frac{\delta}{n-x}\right) \approx \frac{\delta}{n-x} - \frac{\delta^2}{2(n-x)^2}$$

$$f(x) = \frac{e^{x\left(-\frac{\delta}{x} - \frac{\delta^2}{2x^2}\right) + (n-x)\left(\frac{\delta}{n-x} - \frac{\delta^2}{2(n-x)^2}\right)}}{\sqrt{2\pi x(1-x/n)}} \Rightarrow f(x) = \frac{e^{-\frac{\delta}{2x} + \frac{\delta^2}{2(n-x)}}}{\sqrt{2\pi x(1-x/n)}}$$

$$f(x) = \frac{e^{-\frac{\delta^2(n-x) + \delta^2 x}{2x(n-x)}}}{\sqrt{2\pi x(1 - \frac{x}{n})}}.$$

Relembrando que $\delta = x - np$, então $x = \delta + np$

$$n - x = n - \delta - np = n\left(1 - p - \frac{\delta}{n}\right) \approx n(1 - p)$$

$$f(x) = \frac{e^{-\frac{n\delta^2}{2(np+\delta)n(1-p)}}}{\sqrt{2\pi(np+\delta)(1-p)}}, \text{ desprezando } \delta \text{ em relação à } np.$$

$$f(x) = \frac{e^{-\frac{\delta^2}{2np(1-p)}}}{\sqrt{2\pi np(1-p)}} \quad (\text{A.10}).$$

O que leva a forma final da função de Gauss,

$$f(x) = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \quad (\text{A.11}).$$

Não difícil de chegar à conclusão que

$$E(x) = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx = \mu \quad (\text{A.12}) \quad \text{e} \quad V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 f(x)dx = \sigma^2 \quad (\text{A.13}).$$

A.5 - Distribuições geométrica e binomial negativa

Imagine que se deseja saber a probabilidade de se conseguir um acerto após um determinado número de tentativas, ou seja, na n -ésima tentativa, consegue-se o primeiro sucesso. O que significa que foi necessário passar por $n-1$ fracassos. Para esse tipo de situação utiliza-se um outro tipo de função discreta, a função geométrica.

$$f(x) = (1-p)^{x-1} p \quad (\text{A.14}).$$

Onde $1 \leq x < \infty$. É bom observar que agora o número de tentativas é a variável aleatória da função de distribuição. Com um breve cálculo de um somatório de uma P.G. infinita, verifica-se se a função é normalizada, isto é, se $\sum_{x=1}^{\infty} f(x) = 1$.

$$\sum_{x=1}^{\infty} p(1-p)^{x-1} = p \sum_{x=1}^{\infty} (1-p)^{x-1} = p \cdot \frac{1}{p} = 1.$$

Encontrando a média e a variância dessa distribuição.

$$\mu = \sum_{x=1}^{\infty} xp(1-p)^{x-1} = p(-1) \frac{d}{dp} \left[\sum_{x=0}^{\infty} (1-p)^x \right] = -p \frac{d}{dp} \left(\frac{1}{p} \right) = -p \left(\frac{-1}{p^2} \right)$$

$$\mu = \frac{1}{p} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \sum_{x=1}^{\infty} (x-\mu)^2 p(1-p)^{x-1} = p \left[\sum_{x=1}^{\infty} x^2 (1-p)^{x-1} - 2\mu \sum_{x=1}^{\infty} x(1-p)^{x-1} + \mu^2 \sum_{x=1}^{\infty} (1-p)^{x-1} \right] \\ &= p \sum_{x=1}^{\infty} (x^2 - x)(1-p)^{x-1} - \mu \cdot \mu + \mu^2 = p \sum_{x=1}^{\infty} x(x-1)(1-p)^{x-1} = p(1-p) \sum_{x=2}^{\infty} x(x-1)(1-p)^{x-2} \\ &= p(1-p) \frac{d^2}{dp^2} \sum_{x=0}^{\infty} (1-p)^x = p(1-p) \frac{d^2}{dp^2} \left(\frac{1}{p} \right) = p(1-p) \frac{2}{p^3} \\ &\sigma^2 = \frac{2(1-p)}{p^2} \quad (\text{A.16}). \end{aligned}$$

A distribuição geométrica é necessária para a explanação de outra distribuição mais importante. Supondo que agora seja interessante obter um número de sucesso maior que um. Se dois sucessos forem requeridos, as tentativas se cessarão assim que o segundo

sucesso for obtido, mas nada deixa claro quando o primeiro vai ocorrer. O primeiro sucesso pode se dar em qualquer das outras $x-1$ tentativas anteriores, o que dá uma função de probabilidade de tal forma

$$f_2(x) = (x-1)p^2(1-p)^{x-2}.$$

Se um número maior que dois de acertos forem desejados, digamos r acertos, os $r-1$ primeiros acertos estariam distribuídos nas $x-1$ primeiras tentativas, o que levaria a seguinte função.

$$f_r(x) = \binom{x-1}{r-1} p^r (1-p)^{x-r} \quad (\text{A.17}).$$

Essa é a distribuição binomial negativa. Aqui a variável aleatória, sendo ela o número de tentativas, está entre o número de acertos (considerando um aproveitamento de 100%) e um número indefinidamente grande, ou seja, $r \leq x < \infty$. É fácil verificar que a função cobre todas as possibilidades.

$$\begin{aligned} \sum_{x=r}^{\infty} f_r(x) &= p^r \sum_{x=r}^{\infty} \frac{(x-1)!}{(x-r)!(r-1)!} (1-p)^{x-r} = \frac{p^r}{(r-1)!} \sum_{x=r}^{\infty} \frac{(x-1)!}{(x-r)!} (1-p)^{x-r} \\ &= \frac{p^r}{(r-1)!} \sum_{x=r}^{\infty} (x-1)(x-2)\cdots(x-r+1)(1-p)^{x-r} = \frac{p^r}{(r-1)!} (-1) \frac{d}{dp} \sum_{x=r-1}^{\infty} (x-1)(x-2)\cdots(x-r+2)(1-p)^{x-r+1} \\ &= \frac{p^r}{(r-1)!} \frac{d^2}{dp^2} \sum_{x=r-2}^{\infty} (x-1)\cdots(x-r+3)(1-p)^{x-r+2} = \frac{p^r}{(r-1)!} (-1)^r \frac{d^r}{dp^r} \sum_{x=0}^{\infty} (1-p)^x \\ &= \frac{(-1)^r p^r}{(r-1)!} \frac{d^r}{dp^r} \left(\frac{1}{p} \right) = \frac{(-1)^r p^r}{(r-1)!} \frac{(-1)^r (r-1)!}{p^r} = 1. \end{aligned}$$

Para calcular a média e a variância da distribuição binomial negativa, segue-se o raciocínio: os r acertos estão distribuídos em x tentativas. Se o primeiro sucesso acontece

depois de x_1 tentativas, o segundo após x_2 , e assim por diante, pode-se pensar na função binomial negativa como a composição de r funções geométricas. Desse modo,

$$x = \sum_k x_k .$$

$$E\left(\sum_k x_k\right) = \sum_k E(x_k) = \sum_{k=1}^r \frac{1}{p}$$

$$\mu = \frac{r}{p} \quad (\text{A.18}).$$

$$\sigma^2 = \frac{2r(1-p)}{p^2} \quad (\text{A.19}).$$

A.6 - A distribuição gama

A distribuição gama é uma função contínua definida por

$$f(x) = \frac{\lambda^r x^{r-1} e^{-\lambda x}}{\Gamma(r)} \quad (\text{A.20}).$$

Onde $\Gamma(r)$ é a função gama definida por

$$\Gamma(r) = \int_0^{\infty} x^{r-1} e^{-x} dx \quad (\text{A.21}).$$

Se r for inteiro, então

$$\Gamma(r) = (r-1)! \quad (\text{A.22}).$$

Quando se substitui a equação (A.22) em (A.20), se obtém o caso especial da distribuição gama, a distribuição de Erlang. É interessante também notar a variável λ . Ela tem um papel

análogo ao da variável p , mas ao invés de ser a probabilidade de ocorrência de um determinado evento, ela caracteriza a frequência por unidade de medida (comprimento, área, volume) em que tal evento se passa. É mais lógico estudar distribuições contínuas sob esse ponto de vista

A distribuição de Erlang pode ser vista como o limite contínuo da binomial negativa, assim como a gaussiana o é para a binomial. Relembrando a fórmula de Stirling para x muito grande,

$$(x-1)! \sim (x-1)^{x-1} e^{-(x-1)} \sqrt{2\pi(x-1)} = x^{x-1} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{x-1} e^{-x+1} \sqrt{2\pi x \left(1 - \frac{1}{x}\right)}$$

$$(x-r)! \sim x^{x-r} \left(1 - \frac{r}{x}\right)^{x-r} e^{-(x-r)} \sqrt{2\pi x \left(1 - \frac{r}{x}\right)} \quad x \rightarrow \infty$$

$$(x-1)! \sim x^{x-1} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^x \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{-1} e^{-x+1} \sqrt{2\pi x \left(1 - \frac{1}{x}\right)}$$

$$\left(1 - \frac{1}{x}\right) \rightarrow 1 \quad \left(1 - \frac{1}{x}\right)^x \rightarrow e^{-1}$$

$$(x-1)! \sim x^{x-1} e^{-1} e^{-x+1} \sqrt{2\pi x} = x^{x-1} e^{-x} \sqrt{2\pi x}.$$

Substituindo em (17)

$$\begin{aligned} f_r(x) &= \frac{x^{x-1} e^{-x} \sqrt{2\pi x}}{x^{x-r} e^{-(x-r)} \sqrt{2\pi x \left(1 - \frac{r}{x}\right)}} \frac{p^r}{(r-1)!} \left(\frac{1-p}{1-\frac{r}{x}}\right)^{x-r} = \frac{x^{r-1}}{e^r \sqrt{\left(1 - \frac{r}{x}\right)}} \frac{p^r}{(r-1)!} \left(1 - 1 + \frac{1-p}{1-\frac{r}{x}}\right)^{x-r} \\ &= \frac{x^{r-1}}{e^r \sqrt{\left(1 - \frac{r}{x}\right)}} \frac{p^r}{(r-1)!} \left(1 + \frac{r-xp}{x-r}\right)^{x-r}. \end{aligned}$$

A média da binomial negativa é $\frac{r}{p}$ (equação A.18). Assim como a gaussiana, a gama terá

melhor precisão com a variável aleatória próxima da média. Logo

$$\left(1 + \frac{r - xp}{x - r}\right)^{x-r} = e^{(x-r)\ln\left(1 + \frac{r - xp}{x - r}\right)} \quad \ln\left(1 + \frac{r - xp}{x - r}\right) \approx \frac{r - xp}{x - r}$$

$$f(x) = \frac{x^{r-1} p^r}{\sqrt{1 - r/x} (r-1)!} \frac{e^{(x-r)\left(\frac{r-xp}{x-r}\right)}}{e^r} = \frac{x^{r-1} p^r}{\sqrt{1 - r/x} (r-1)!} \frac{e^{r-xp}}{e^r}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{1 - r/x}} \frac{x^{r-1} p^r e^{-px}}{(r-1)!} \quad (\text{A.23}).$$

A razão $\frac{r}{x}$ retorna um valor muito próximo à p . A função (A.23) é bem similar à distribuição de Erlang, e é de interesse deste trabalho investigar suas propriedades para casos percolativos.

A.7 - Sobre a utilização da função de Erlang como densidade probabilística em sistemas percolativos.

É sabido que poucos sistemas de percolação têm uma solução exata, os principais exemplos são as redes: unidimensional infinita e de Bethe [4]. Outros de casos de maior interesse físico, como os casos bi e tridimensionais, ainda são resolvidos por técnicas de computação numérica ou, se utilizando uma abordagem mais teórica, por invariância de escala.

Na invariância de escala as quantidades importantes são os chamados expoentes críticos. São expoentes que revelam o comportamento assintótico das principais grandezas físicas envolvidas no estudo de longas cadeias de clusters. Por exemplo, o número de cluster, que é a probabilidade de se encontrar na rede um cluster de determinado tamanho s , para quando s é um número muito grande, tem-se um comportamento assintótico de acordo com [4]

$$n_s \propto e^{-cs} \quad (\text{A.24}).$$

Onde a própria constante c se comporta como uma invariância de escala

$$c = (p - p_c)^{1/\sigma} \quad (\text{A.25}).$$

Observa-se que quando temos a probabilidade igual à crítica, $c = 0$ e o número de cluster toma uma diferente característica, a saber,

$$n_s(p = p_c) \propto s^{-\tau} \quad (\text{A.26}).$$

Os números σ e τ são exemplos de expoentes críticos. É importante notar a mudança da proporcionalidade de n_s quando se está na probabilidade crítica. Isso acontece com outras quantidades de interesse, como o comprimento de correlação ξ . Embora os regimes assintóticos lidem bem com grande parte dos problemas atacados pela percolação, a teoria carece de um tratamento estatístico mais rigoroso. O objetivo desse trabalho é indicar como pode ser colocada a percolação dentro do escopo das distribuições estatísticas.

Por que a Função de Erlang?

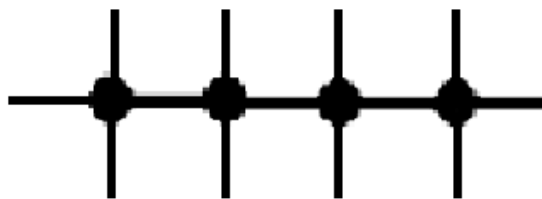
Aqui será dado enfoque à distribuição de Erlang, que é um caso especial da distribuição Gama. Mas por que usar essa distribuição específica, em detrimento de outras mais comuns na literatura, como a Gaussiana? A Gaussiana é uma função de equilíbrio, assim como a binomial. Isso quer dizer que elas têm um padrão simétrico em torno de suas respectivas médias. Não é difícil mostrar que a Gaussiana é o caso contínuo da binomial. Na binomial, se um evento tem uma chance p de acontecer, em n tentativas há uma expectativa de que o tal evento ocorra np vezes. Logo a média de uma distribuição binomial, que seria o número

esperado de sucessos em um determinado acontecimento, para um número de tentativas n é np .

A função de Erlang é o caso contínuo da binomial negativa, diferindo desta apenas por um fator dependente de p . Na binomial negativa a variável estatística é o número de tentativas, mantendo o número de sucessos fixo. Nesse cenário, para que se obtenha r ocorrências de um determinado evento que tem chance p de acontecer, sem limites de tentativas, o número médio de tentativas será $\frac{r}{p}$.

Mas o que isso tudo tem a ver com a percolação?

Ao se analisar cluster em duas ou três dimensões, vê-se que não apenas o número de sítios ocupados importa, mas também os sítios não ocupados que ficam no entorno do cluster, vizinhos próximos dos sítios ocupados. A esses sítios se atribui o nome de *perímetro*. Um cluster com s sítios ocupados pode ter diversos valores do número de perímetro t , e quanto maior for s , maior será a variação do range de t . Por exemplo, se em uma rede quadrada tiver um cluster de quatro pontos, e todos os pontos alinhados como em uma rede unidimensional, como mostrado abaixo, cada sítio do meio teria dois vizinhos não ocupados e os dois sítios da ponta teriam três vizinhos não ocupados.



Tem-se então $s = 4$ e $t = 10$. O exemplo acima se assemelha muito a de uma cadeia de hidrocarboneto, tendo como resultado geral $t = 2s + 2$.

Nesse cenário, o número de perímetro entra em conta para se construir o número de cluster.

$$n_s = \sum_t n_{st} \quad (\text{A.27}).$$

$$n_{st} = g_{st} p^s (1-p)^t \quad (\text{A.28}).$$

Onde g_{st} é o coeficiente que indica a quantidade de configurações diferentes pode assumir um cluster de tamanho s e perímetro t . Como o coeficiente não tem um padrão de dependência em t e s conhecido, não há formas de calculá-lo de forma elementar ou analítica. Mas o comportamento assintótico de g_s é conhecido, sendo este definido por,

$$g_s = \sum_t g_{st} \quad (\text{A.29}).$$

Para s muito grande, tem-se

$$g_s \propto s^{-\theta} \text{const}^s \quad (\text{A.30}).$$

O expoente θ depende, surpreendentemente, apenas da dimensionalidade da rede, sendo independente da topologia. Para duas dimensões, $\theta = 1$, e para três, $\theta = \frac{3}{2}$ [65].

Esse trabalho sugere que a distribuição binomial negativa e, no regime apropriado, a distribuição de Erlang sejam utilizadas como funções analíticas de n_{st} . Existem algumas discordâncias, como no comportamento assintótico o g_s da Gaussiana e de Erlang vale 1/2.

Mas como essas funções não dizem nada a respeito da dimensionalidade e topologia da rede em questão, pode-se contornar esse problema usando uma potência apropriada de s como peso da função.

Ainda falta explicar o porquê da função de Erlang. A razão é simples: quanto maior for s mais valores de t estarão disponíveis nas configurações dos clusters. Para um s fixo e muito grande, a variável de n_{st} será t , ou melhor, $x = s + t$, que é a variável da distribuição estatística. Por x ser variável e maior que s , ele representa o número de tentativas, enquanto s representa o número de acertos. Quando o número de tentativas é variável a distribuição que melhor se aplica é a binomial negativa, da qual a função de Erlang pode ser derivada.

Porém no caso das redes de percolação, a variável não vai de s a infinito. Ela depende do range de t , ou em outras palavras, $t_{\min} \leq t \leq t_{\max}$.

O t_{\max} já pode ser estimado pelo exemplo já citado. Quando todos os sítios ocupados estão alinhados como uma cadeia de hidrocarbonetos, nenhum t será maior o perímetro dessa configuração. Logo se pode dizer que esse é o t_{\max} , e ele varia linearmente com s .

$$t_{\max} = as + b \quad (\text{A.31}).$$

Os coeficientes a e b são parâmetros que dependem da topologia da rede, e de forma mais indireta, também da dimensionalidade. Abaixo há uma tabela com os valores para as principais redes bidimensionais.

Rede	a	b
Quadrada	2	2
Triangular	2	4
Hexagonal	1	2

Tabela A.1: Índices da equação (A.31) para diferentes topologias de redes.

É nos perímetros mais próximos de t_{\max} que o cluster tem sua configuração mais incipiente, ou seja, sua difusão é mais fraca e possui pouca condutividade, como se houvesse uma rede de resistores de mesmo valor, mas todos conectados em série. Geralmente esse tipo de cluster tem a probabilidade de ocupação próxima à crítica.

E quanto ao t_{\min} ? Esse já é mais difícil de estimar. Quando o número de perímetro está mais próximo de t_{\min} significa que o cluster está mais “recheado”, ou seja, a maior parte dos sítios ocupados está blindada por outros sítios ocupados. Os pontos de perímetro estão em sua maior parte na borda dessa área formada por pontos ocupados (ou volume para uma rede 3D). Se o número s representa a área (ou volume) do cluster, t_{\min} representa mais efetivamente seu papel de contorno (ou superfície).

$$t_{\min} \propto s^{1-1/d} \quad (\text{A.32}).$$

Restringindo a análise para redes 2D, estima-se

$$t_{\min} = \alpha s^{1/2} \quad (\text{A.33}).$$

O coeficiente α é mais complicado de se calcular. Para a rede quadrada, tem-se $t_{\min} \approx 4$.

Partindo desses dados é possível calcular n_s pela equação (A.27), aproximando a somatória por uma integral e utilizando Erlang como n_{st} .

$$n_s = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{s-1} p^s e^{-px}}{(s-1)!} dx = \int_{s+t_{\min}}^{s+t_{\max}} \frac{x^{s-1} p^s e^{-px}}{(s-1)!} dx = \int_{s+\alpha\sqrt{s}}^{(a+1)s+b} \frac{x^{s-1} p^s e^{-px}}{(s-1)!} dx \quad (\text{A.34}).$$

Fazendo uma substituição de variáveis.

$$x = su \quad dx = sdu$$

Desenvolvendo a integral por partes.

$$\begin{aligned} n_s &\approx \int_{1+\frac{\alpha}{\sqrt{s}}}^{a+1+\frac{b}{s}} \frac{(su)^{s-1} p^s e^{-psu}}{(s-1)!} sdu = -\frac{(\text{sup})^{s-1} e^{-psu}}{(s-1)!} \Big|_{1+\frac{\alpha}{\sqrt{s}}}^{a+1+\frac{b}{s}} + \int_{1+\frac{\alpha}{\sqrt{s}}}^{a+1+\frac{b}{s}} \frac{u^{s-2} (sp)^{s-1} e^{-psu}}{(s-1)!} du \\ &= e^{-p(s+\alpha\sqrt{s})} \sum_{j=1}^s \frac{(ps + p\alpha\sqrt{s})^{s-j}}{(s-j)!} - e^{-p[(a+1)s+b]} \sum_{j=1}^s \frac{[(a+1)sp + bp]^{s-j}}{(s-j)!} \end{aligned}$$

Os primeiros termos, com $j \ll s$, são os que prevalecem.

$$\begin{aligned} n_s &\approx \frac{(ps + p\alpha\sqrt{s})^{s-1}}{(s-1)!} e^{-p(s+\alpha\sqrt{s})} - \frac{[(a+1)sp + bp]^{s-1}}{(s-1)!} e^{-p[(a+1)s+b]} \\ &= \frac{(ps)^{s-1} \left(1 + \frac{\alpha}{\sqrt{s}}\right)^{s-1} e^{-p(s+\alpha\sqrt{s})} - (ps)^{s-1} \left(a+1 + \frac{b}{s}\right)^{s-1} e^{-p[(a+1)s+b]}}{(s-1)!} \\ &= \frac{(ps)^{s-1} \left[e^{\alpha\sqrt{s} - \frac{\alpha}{\sqrt{s}}} e^{-ps - p\alpha\sqrt{s}} - (a+1)^{s-1} e^{\frac{b}{(a+1)} - \frac{b}{(a+1)s}} e^{-p(a+1)s - pb} \right]}{(s-1)!} \\ &= \frac{(ps)^{s-1} \left[e^{-ps \left(1 + \frac{\alpha}{\sqrt{s}} - \frac{\alpha}{p\sqrt{s}}\right)} - e^{-s[(a+1)p - \ln(a+1)] + \frac{b}{(a+1)} - \ln(a+1) - pb} \right]}{(s-1)!} \end{aligned}$$

Desprezando as potências de s menores que s^1 .

$$n_s \approx \frac{(ps)^{s-1} e^{-ps} [1 - e^{-s[ap - \ln(a+1)]}]}{(s-1)!} \quad (\text{A.35}).$$

Lembrando que o comportamento de n_s de acordo com a invariância de escala é dado pela equação (A.24). Quando a probabilidade está próxima da crítica, n_s se comporta como uma potência de s , o que relativo ao caso em que os últimos termos da somatória, quando $j \approx s$, prevalecem. Para tal, a equação (A.35) deve se aproximar de zero.

$$ap' - \ln(a+1) = 0$$

$$p' = \frac{\ln(a+1)}{a} \quad (\text{A.36}).$$

A probabilidade p' é uma estimativa de p_c . Abaixo segue uma tabela para várias topologias.

Redes	A (estimado)	P'	PC (tabelado)
Hexagonal	1	0,693	0,696
Quadrada	2	0,549	0,593
Triangular	2	0,549	0,500
Diamante	3	0,462	0,43
Cúbica	4	0,402	0,312
BCC	6	0,324	0,246

FCC	10	0,240	0,198
-----	----	-------	-------

Tabela A.2: Comparação dos valores de p_c de várias topologias com o valor calculado de (A.36). Dados de p_c tabelado estão em [4].

O objetivo deste trabalho não é um cálculo aproximado de p_c , mas avaliar a viabilidade da função de Erlang como uma distribuição estatística do número de cluster. Mas a boa estimativa de p' como p_c , especialmente para 2D, ajuda a reforçar essa idéia.

Bibliografia

- [1] – WEINBERG, S. *The First Three Minutes: A Modern View Of The Origin Of The Universe*, 1977.
- [2] – GINZBURG, S. L., LANDAU, L. *Zl. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064, 1950.
- [3] – BERDNORZ, J. G., MULLER, K. A. *Z. Phys. B* **43**, 189, 1986.
- [4] – STAUFFER, D., AMNON, A. *Introduction to Percolation Theory*. 2. ed. rev. CRC Press, 1994.
- [5] – CHRISTENSEN, K., MOLONEY, N. R. *Complexity and Criticality*. 1 v. Londres : Imperial College Press, 1985.
- [6] – HUNT, A. G. *Percolation Theory for Flow in Porous Media*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [7] – BEN-AVRAHAM, D., HAVLIN, S. *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*. Cambridge University Press, 2000.
- [8] – FISHER, M. E. *Physics* **3**, 255, 1967.
- [9] – HUANG, K. *Statistical Mechanics*. 2. ed.
- [10] – AMBEGAOKAR, V., *et al.* *Phys. Rev. B* **4**, 2612, 1971.
- [11] – WU, Z., *et al.* *Phys. Rev. E* **71**, 045101(R), 2005.
- [12] – STRELNICKER, Y. M. *et al.*, *Phys. Rev. E* **69**, 065105(R), 2004.
- [13] – BERNASCONI, J., *Phys. Rev. B* **7**, 2252, 1973.
- [14] – KIRKPATRICK, S., *Phys. Rev.Lett.* **27**, 1722, 1971.
- [15] – TY`C, S. *et al.*, *Phys. Rev. B* **39**, R877, 1989.
- [16] – FENG, S., HALPERIN, B. I., SEN, P. N., *Phys. Rev. B* **35**, 197, 1987.
- [17] – STRALEY, J. P. *J. Phys. C* **15**, 2343, 1982.
- [18] – BERMAN, D. *et al.* *Phys. Rev. B* **33**, 4301, 1986
- [19] – LAST, B. J., THOULESS, D. J. *Phys. Rev.Lett.* **27**, 1719, 1971.
- [20] – REDNER, S. *Phys. Rev. B* **25**, 5646, 1982.
- [21] – BERNASCONI, J., SCHNEIDER, W. R., WIESMANN, H. J. *Phys. Rev. B* **16**, 5250, 1977.
- [22] – MEIR, Y. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3506, 1999.

- [23] – CIEPLAK, M. *et al. Phys. Rev. Lett.* **72**, 2320, 1994.
- [24] – CIEPLAK, M. *et al. Phys. Rev. Lett.* **76**, 3754, 1996.
- [25] – BARABÁSI, A. –L. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3750, 1996.
- [26] – PORTO, M. *et al. Phys. Rev. E* **60**, R2448, 1999.
- [27] – DOBRIN, R., DUXBURY, P. M. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5076, 2001.
- [28] – BRAUNSTEIN, L. A. *et al. Phys. Rev. Lett.* **91**, 168701, 2003.
- [29] – CONIGLIO, A. *J. Phys. A* **15**, 3829, 1982.
- [30] – ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. HRW International Editions, Philadelphia, 1976.
- [31] – LONDON, F., LONDON, H. *Proc. Roy. Soc., Londres* **A141**, 71, 1935.
- [32] – ANNETT, James F., *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. University Press, Oxford, 2003.
- [33] – TINKHAM, M. *Introduction to Superconductivity*. Dover, New York, 2004, 2nd ed.
- [34] – MEISSNER, W., OCHSENFELD, R. *Naturwissenschaft* **21**, 787, 1933.
- [35] – GOR'KOV, L. P. *Zh. Eksperi. i Teor. Fiz.* **36**, 1918, 1959.
- [36] – SCHMID, A. *Phys. Kondens. Mat.* **5**, 302, 1966.
- [37] – CAROLI, C., MAKI, K. *Phys. Rev.* **159**, 306, 316, 1967; 164, 591, 1967.
- [38] – ABRAHAMS, E., TSUNETO, T. *Phys. Rev.* **152**, 416, 1996.
- [39] – WOO, J. W. F., ABRAHAMS, E. *Phys. Rev.* **169**, 407, 1968.
- [40] – THOMPSON, R. S. *Phys. Rev. B* **1**, 327, 1970.
- [41] – GOR'KOV, L. P., ELIASHBERG, G. M. *Zh. Eksperi. i Teor. Fiz.* **54**, 612, 1968.
- [42] – ASLAMOV, L. G., LARKIN, A. I. *Phys. Lett.* **26A**, 238, 1968.
- [43] – GLOVER, R. E. *Phys. Lett.* **25A**, 542, 1967.
- [44] – ABRIKOSOV, A. A. *Zh. Eksperim. I Teor. Fiz.* **32**, 1442, 1957.
- [45] – LESNE, A., LAGUËS, M. *Scale Invariance from Phase Transition to Turbulence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [46] – LAWRENCE, W. E., DONIACH, S. *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics*, Kyoto, Japan, edited by E. Kanda, Keigaku, Tokyo, p. 361, 1971.

- [47] – TIMUSK, T., STATT, B. *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61, 1999.
- [48] – FUKUOKA, A. et al. *Phys. Rev. B* **55**, 6612, 1997.
- [49] – MELLO, E. V. L. de et al. *Phys. Rev. B* **66**, 092504, 2002.
- [50] – WANG, Q. et al. *Phys. Rev. B* **55**, 8529, 1997.
- [51] – WUYTS, B., MOSHCHALOV, V. V., BRUYNSERAEDE, Y. *Phys. Rev. B* **53**, 9418, 1996.
- [52] – SHEN, L. J. et al. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 1277, 1998.
- [53] – PASSOS, C. A. C. et al. *Phys. Rev. B* **74**, 1, 2006.
- [54] – ABRIKOSOV, A. A. *Phys. Rev. B* **74**, 180505 (R), 2006.
- [55] – McMILLAN, W. L. *Phys. Rev.* **167**, 331, 1968.
- [56] – BIANCONI, A. *Solid State Commun.* **89**, 993, 1994.
- [57] – PUTILIN, S. N. et al. *Nature* **362**, 226, 1993.
- [58] – SHIMOYAMA, J. et al. *Physica C* **235-241**, 2795, 1994.
- [59] – KISHIO, K. et al. *Temp. Phys.* **105**, 1359, 1995.
- [60] – PASSOS, C. A. C. et al. *Physica C* **419**, 25, 2005.
- [61] – MARTINEZ, L. G. et al. *Powder Diffraction* **23**, s23, 2008.
- [62] – ROSENBLATT, J. *Coherent and paracoherent states in josephson-coupled granular superconductors. Revue de Physique Appliqu_ee*, Vol. 9 (No. 1), 217-222, 1974.
- [63] – LIU, W. V., WILZECK F. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047002, 2003.
- [64] – CALDAS, H. *Phys. Rev. A* **69**, 063602, 2004.
- [65] – PARISI, G., SOURLAS, N. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 871, 1981.