

IX<sup>a</sup>. ESCOLA DO CBPF  
16 – 27 de Julho de 2012

Curso: SUPERCONDUTIVIDADE: uma introdução

Prof.: Paulo Pureur

Texto correspondente à 4<sup>a</sup>. Aula (20/07/2012)

## Capítulo 4.

# TEORIA BCS: Estado Fundamental

### 4.1. INTRODUÇÃO

A primeira teoria microscópica bem sucedida da supercondutividade foi proposta em 1957 por John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer. Desde então esta teoria passou a ser designada pelas iniciais dos três autores, BCS. As dificuldades para a formulação de uma descrição microscópica para a supercondutividade foram responsáveis pelo longo intervalo de 46 anos que a separam da descoberta do fenômeno. Estas dificuldades devem-se em parte à pequenez da energia envolvida no processo de condensação ao estado supercondutor. Esta energia, que é da ordem de  $k_B T_c$ , tem valores que correspondem a frações entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  da energia de Fermi. Por outro lado, como veremos, a supercondutividade origina-se de um efeito de muitos corpos que não pode ser tratado perturbativamente.

O estado fundamental dos elétrons de condução num metal é o chamado gás ou líquido de Fermi, que é a descrição adequada para partículas que obedecem à estatística de Fermi-Dirac. Entretanto, em vários sistemas metálicos o estado supercondutor torna-se energeticamente favorecido em temperaturas suficientemente baixas. Esta situação, aparentemente paradoxal, resulta do fato de que os elétrons no estado supercondutor não podem ser tratados como partículas independentes, como supõe a teoria eletrônica do estado normal. A idéia central da teoria BCS origina-se da constatação de que a distribuição de Fermi-Dirac se torna instável para elétrons com energias próximas à energia de Fermi e que se atraem mutuamente. Na presença de uma interação atrativa, os elétrons próximos ao nível de Fermi organizam-se em pares ligados. Estes pares, denominados pares de Cooper, possuem spin total nulo e condensam no estado supercondutor de modo muito similar a uma condensação de Bose-Einstein. Para separar um par de Cooper em dois elétrons independentes é necessário fornecer uma energia igual ou maior que  $2\Delta$ , onde  $\Delta$  é o “gap” supercondutor, que separa estado fundamental dos estados eletrônicos excitados.

## 4.2. INTERAÇÃO ENTRE ELÉTRONS

### 4.2.1. Interação Atrativa

A energia de interação entre dois elétrons pode ser escrita como

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon r} , \quad (4.1)$$

onde  $r$  é a distância entre as partículas e  $\varepsilon$  a constante dielétrica do meio. Num condutor normal o efeito mais óbvio do meio é introduzir uma blindagem eletrostática que diminui exponencialmente o alcance da repulsão colombiana (4.1). Por exemplo, na aproximação de Thomas-Fermi, a interação eletrostática entre elétrons tem a forma

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon r} e^{-\lambda_B r} , \quad (4.2)$$

onde  $\lambda_B$  é o parâmetro de Thomas-Fermi que representa o efeito da blindagem produzida pelos demais elétrons de condução.

Suponhamos que dois elétrons, descritos por funções de ondas planas e com vetores de onda  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ , respectivamente, interagem entre si através do potencial (4.2), cujo termo de troca é mostrado diagramaticamente na figura 4.1.

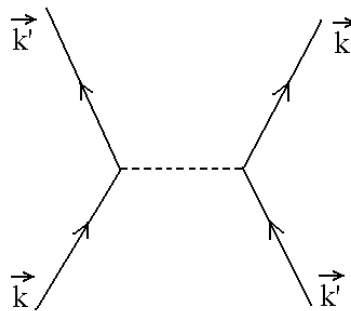


Figura 4.1 *Termo de troca da interação coulombiana entre dois elétrons.*

A transformada de Fourier do potencial (4.2),

$$V_{\vec{k},\vec{k}'} = \int V(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} ,$$

permite o cálculo da probabilidade de espalhamento, e tem a forma:

$$V_{\vec{k}, \vec{k}'} = \frac{e^2}{\varepsilon \{ |\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda_B^{-2} \}} \quad (4.3)$$

Evidentemente, este termo repulsivo, resultante da interação coulombiana entre os dois elétrons, não pode estabilizar um estado ligado. Entretanto, num sólido pode-se conceber a existência de uma interação elétron-elétron indireta mediada pela troca de um fônon. A maneira mais simples de se descrever esta interação está representada nas figuras 4.2(a) e (b). No processo representado na figura 4.2(a), um elétron  $\vec{k}$  é espalhado para o estado  $\vec{k} - \vec{q}$  através de emissão de um fônon de vetor de onda  $\vec{q}$ . Num instante de tempo posterior, o fônon é absorvido por um elétron no estado  $\vec{k}'$ , que é espalhado para o estado  $\vec{k}' + \vec{q}$ . No processo representado na figura 4.2(b), o elétron em  $\vec{k}$  é promovido ao estado  $\vec{k} - \vec{q}$  via absorção de um fônon de vetor de onda  $-\vec{q}$  emitido anteriormente pelo elétron no estado  $\vec{k}'$ .

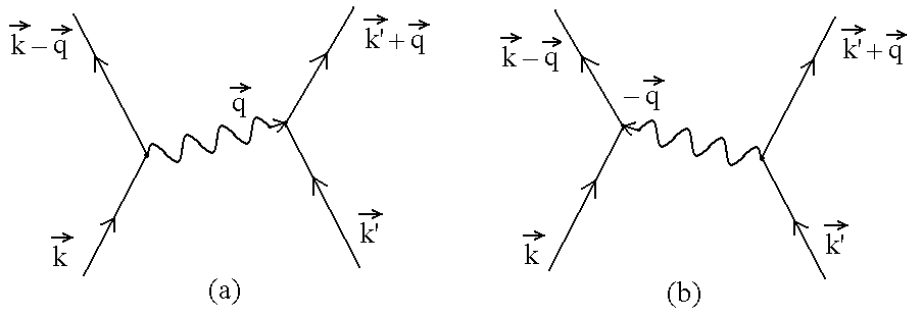


Figura 4.2 Interação entre dois elétrons mediada pela troca de fônons.

São, portanto, dois os estados intermediários permitidos pela conservação de momento linear. No processo da figura 4.2(a), o elétron 1 está no estado  $\vec{k} - \vec{q}$ , o elétron 2 está no estado  $\vec{k}'$  e um fônon de vetor de onda  $\vec{q}$  e energia  $\hbar\omega_{\vec{q}}$  é criado. A energia deste estado intermediário é

$$E_a = E(\vec{k} - \vec{q}) + E(\vec{k}') + \hbar\omega_{\vec{q}} \quad (4.4)$$

No processo da figura 4.2(b) o elétron 1 está no estado  $\vec{k}$ , o elétron 2 está no estado  $\vec{k}'+\vec{q}$  e um fônon é criado com vetor de onda  $-\vec{q}$ . A energia do estado intermediário é

$$E_b = E(\vec{k}) + E(\vec{k}'+\vec{q}) + \hbar\omega_{\vec{q}} \quad (4.5)$$

já que  $\omega_{\vec{q}} = \omega_{-\vec{q}}$ . Por outro lado, os estados inicial e final tem energias  $E_i$  e  $E_f$ , respectivamente dadas por

$$E_i = E(\vec{k}) + E(\vec{k}') \quad (4.6.a)$$

$$E_f = E(\vec{k} - \vec{q}) + E(\vec{k}'+\vec{q}) . \quad (4.6.b)$$

Evidentemente, para que ocorra transição é necessário que  $E_i = E_f$ .

A teoria de perturbação de 2ª ordem permite estimar a energia envolvida na transição do sistema de dois elétrons do estado  $i$  para o estado  $f$ . O elemento de matriz para este processo é dado por

$$\begin{aligned} \langle f|U|i \rangle = & \langle f|U|a \rangle \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_f - E_a} + \frac{1}{E_i - E_a} \right) \langle a|U|i \rangle \\ & + \langle f|U|b \rangle \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_f - E_b} + \frac{1}{E_i - E_b} \right) \langle b|U|i \rangle , \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  representam as funções de onda dos estados intermediários (a) e (b).

Substituindo (4.4), (4.5) e (4.6.a e b) em (4.7), e lembrando que  $E_i = E_f$ , obtemos

$$\langle f|U|i \rangle = |U_{\vec{q}}|^2 \left( \frac{1}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega_{\vec{q}}} - \frac{1}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) + \hbar\omega_{\vec{q}}} \right) , \quad (4.8)$$

onde  $U_{\vec{q}}$  é o elemento de matriz para a interação elétron-fônon. Se definirmos

$$E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) = \hbar\omega ,$$

podemos reescrever a interação indireta (4.8) como

$$\langle f|U|i \rangle = \frac{|U_{\bar{q}}|^2}{\hbar} \left( \frac{1}{\omega - \omega_{\bar{q}}} - \frac{1}{\omega + \omega_{\bar{q}}} \right), \quad (4.9.a)$$

ou seja,

$$\langle f|U|i \rangle = 2 \frac{|U_{\bar{q}}|^2}{\hbar} \left( \frac{\omega_{\bar{q}}}{\omega^2 - \omega_{\bar{q}}^2} \right). \quad (4.9.b)$$

Verificamos, então, que se  $\omega < \omega_{\bar{q}}$ , o termo indireto (que envolve a troca de um fônon) é negativo. Isto ocorre quando as energias dos elétrons incidentes e espalhados são aproximadamente iguais. Podemos, então, dizer que elétrons com energias vizinhas interagem atrativamente via troca virtual de um fônon. A interação inter-eletrônica total deve incluir o termo repulsivo dado pela equação (4.3), ou seja

$$V_{\vec{k}, \vec{k}', \bar{q}}^{(T)} = \frac{e^2/\epsilon}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda_B^2} + \frac{2|U_{\bar{q}}|^2}{\hbar} \frac{\omega_{\bar{q}}}{\omega^2 - \omega_{\bar{q}}^2}. \quad (4.10)$$

Para que a interação líquida entre dois elétrons num sólido seja atrativa é necessário que o termo indireto seja maior, em módulo, que a repulsão coulombiana. Esta condição é favorecida para grandes valores de  $|\vec{k} - \vec{k}'|$ . Isto sugere que o par de elétrons com números de onda opostos,  $\vec{k}$  e  $-\vec{k}$ , ambos situados nas proximidades da superfície de Fermi, tem maior probabilidade de sofrer atração mútua.

## 4.2.2 O Efeito de Isótopo

O mecanismo de acoplamento elétron-elétron indireto delineado na secção anterior permite generalizações. Em princípio pode-se imaginar que outra excitação elementar de carácter bosônico, que não o fônon, possa também intermediar a atração efetiva entre elétrons. Em razão da descoberta da supercondutividade em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, como os férmions pesados e os cupratos de alta temperatura crítica, tem sido proposto que excitons, plasmons, magnons, ou outras excitações bosônicas, possam estar na origem da interação

atrativa responsável pela formação dos pares de Cooper nestes sistemas. Entretanto, em que pese o grande esforço teórico na formulação de novos mecanismos de acoplamento elétron-elétron indireto, a interação elétron-fônon continua a ser a única a receber comprovação do ponto de vista experimental.

Uma das evidências mais fortes da importância da interação elétron-fônon no estabelecimento do estado supercondutor é o chamado efeito de isótopo. Para isótopos diferentes de um dado elemento componente de um sistema supercondutor observa-se que a temperatura crítica obedece a uma relação do tipo:

$$M^\alpha T_c = cte , \quad (4.11)$$

onde  $M$  é a massa isotópica.

De fato, não parece haver outra razão senão a influência das vibrações de rede para justificar a variação de temperatura crítica com o número de nêutrons no núcleo. O expoente  $\alpha$ , em geral, tem valor próximo a 0.5. Isto, porém, nem sempre se verifica e outros valores para  $\alpha$  têm sido observados, incluindo  $\alpha \cong 0$  como no Ru ( $T_c = 0.51$  K) e no Zr ( $T_c = 0.55$  K).

### 4.3. OS PARES DE COOPER

A teoria BCS é tributária da descoberta de Leon Cooper que, em 1956, demonstrou que um par de elétrons, com energias próximas à energia de Fermi e sujeitos a uma interação mutuamente atrativa, forma um sistema ligado. Isto ocorre mesmo que a atração entre as partículas seja muito fraca. É importante notar que o par de elétrons ligados, denominado de par de Cooper, somente pode existir na presença de um “background” formado pelo mar de Fermi, o qual bloqueia a participação dos elétrons abaixo do nível de Fermi no processo via princípio da exclusão.

Consideremos, então, que dois elétrons com coordenadas  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  sejam adicionados ao mar de Fermi em  $T = 0$ . Suponhamos que os elétrons interajam entre si, mas não com os elétrons do gás, exceto pelo fato de que estes impedem os dois elétrons de ocupar estados com  $k < k_F$ , onde  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi. Na secção 4.2.1 vimos que a maior probabilidade de formação de um par ligado ocorre para elétrons com momentos lineares opostos  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  e  $-\vec{p} = \hbar(-\vec{k})$ . Aliás, se assim não fosse, o par de Cooper teria um momento não nulo, e correntes elétricas poderiam resultar mesmo na ausência de campo elétrico. Constrói-se, então, uma

função de onda de duas partículas a partir de uma combinação linear de ondas planas,

$$\psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k} > \vec{k}_F} g(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \quad (4.12)$$

Esta função deve ser anti-simétrica. Então ela tomará uma das duas formas:

$$\psi^{(S)} = \sum_{\vec{k} > \vec{k}_F} g(\vec{k}) \cos[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) - \chi_2(\uparrow)\chi_1(\downarrow)] \quad (4.13.a)$$

$$\psi^{(T)} = \sum_{\vec{k} > \vec{k}_F} g(\vec{k}) \text{sen}[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) + \chi_2(\uparrow)\chi_1(\downarrow)] , \quad (4.13.b)$$

onde  $\chi_i(\uparrow), \chi_i(\downarrow)$  representam os estados “spin-up”, “spin-down” da partícula  $i$ . Como, por hipótese, os elétrons se atraem, o estado singlete da equação (4.13.a) é mais favorável energeticamente, pois a dependência em  $\cos[\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)]$  da parte orbital da função de onda implica que será maior a probabilidade que os elétrons estejam próximos um do outro. É usual simbolizar a função de onda de um par de Cooper como  $\psi^{(S)} = |\vec{k}, \sigma; -\vec{k}, -\sigma\rangle$ , onde  $\sigma$  representa o estado de spin.

A equação de Schrödinger não-perturbada para o par de elétrons pode ser escrita como

$$H_0 \psi_0^{(S)} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi_0^{(S)} = 2\varepsilon_{\vec{k}} \psi_0^{(S)} , \quad (4.14)$$

onde as energias não perturbadas  $\varepsilon_{\vec{k}}$  são tais que  $\varepsilon_{\vec{k}} \geq \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ , onde  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi. Na presença do potencial inter-eletrônico, teremos

$$H_0 \psi^{(S)} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \psi^{(S)} = E \psi^{(S)} , \quad (4.15)$$

onde  $E$  é a energia total do par. Substituindo (4.12) ou (4.13.a) em (4.15), com o procedimento usual obtemos uma equação para a amplitude  $g(\vec{k})$ , ou seja,

$$2\varepsilon_{\vec{k}} g(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}' > \vec{k}_F} g(\vec{k}') V_{\vec{k}, \vec{k}'} = E g(\vec{k}) , \quad (4.16)$$



onde  $V_{\vec{k},\vec{k}'} = \langle e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | V | e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \rangle$  e  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ . O elemento de matriz  $V_{\vec{k},\vec{k}'}$  caracteriza a amplitude de probabilidade para que um par  $|\vec{k}'; -\vec{k}'\rangle$  seja espalhado para um estado  $|\vec{k}; -\vec{k}\rangle$ , tal como representa a figura 4.3 (a).

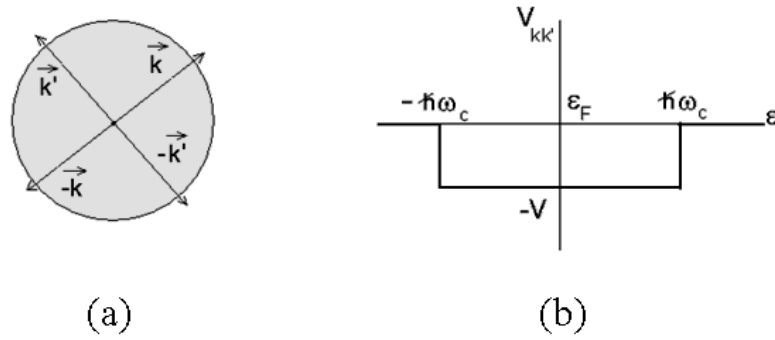


Figura 4.3. (a) Pares de Cooper; (b) Potencial efetivo de atração entre os elétrons de um par de Cooper.

Como é difícil analisar o problema representado pela equação (4.16) para qualquer  $V_{\vec{k},\vec{k}'}$  com amplitude negativa, Cooper introduziu a aproximação segundo a qual  $V_{\vec{k},\vec{k}'} = -V$  ( $V$  é uma constante positiva) num intervalo de energia  $\hbar\omega_c$  acima e abaixo de  $\epsilon_F$ , e zero fora deste intervalo, conforme mostra a figura 4.3(b). Este potencial atrativo efetivo está representado na figura 4.3(b). Substituindo-o na equação (4.16), e mediante um cálculo relativamente simples, obtém-se o estado fundamental para o sistema dos dois elétrons pareados. O resultado é:

$$E = 2\epsilon_F - 2\hbar\omega_c e^{-2/N(0)V} \quad (4.17)$$

Na equação acima, a quantidade  $N(0)$  representa a densidade de estados eletrônicos por direção de spin no nível de Fermi,  $\epsilon = \epsilon_F$ . Esta notação é adotada na teoria da supercondutividade, onde é usual medir as energias de um elétron a partir da energia de Fermi.

A expressão (4.17) pressupõe um limite denominado de acoplamento fraco, onde é válida a aproximação  $N(0)V \ll 1$ . Ademais, é também suposto que a densidade de estados permanece constante no intervalo de largura  $\hbar\omega_c$  acima e abaixo da energia de Fermi. O resultado (4.17) evidencia que a energia do par é negativa frente à energia de dois elétrons não correlacionados na superfície de Fermi. Em outros termos, o par que é composto de elétrons com energia cinética superior a  $\epsilon_F$ , forma um estado ligado não importando quão fraca seja a interação

$V$ . Esta situação contrasta com o problema usual de dois corpos que se atraem, onde um estado ligado é formado apenas se a interação atrativa exceder um certo limiar. Por outro lado, notamos também que a equação para a energia de ligação do par é não analítica quando  $V = 0$ , o que impede que ela seja expressa numa série perturbativa na interação  $V$ .

Os dois elétrons que formam um estado ligado com energia dada pela equação (4.17) constituem um par de Cooper. A energia de ligação, que é dada por  $-2\hbar\omega_c e^{-2/N(0)V}$ , somente será considerável se  $\hbar\omega_c$  e  $N(0)V$  forem significativos.

Assim, uma forte densidade de estados no nível de Fermi, ou uma forte interação atrativa entre elétrons, ou ambas, são necessárias para produzir energias de ligação de par com magnitudes não desprezíveis. A estabilização do par só ocorre de fato se a energia térmica  $k_B T_c$  for menor que a energia de ligação. Na maioria dos casos, a energia de ligação é muito fraca, e confina o fenômeno do pareamento (e, por extensão, a supercondutividade) ao domínio das baixas temperaturas.

A distância média entre os elétrons do par pode ser calculada a partir do princípio de incerteza, tal como proposto por Pippard. O resultado,

$$\xi_0 \cong \frac{\hbar v_F}{\delta\epsilon} \cong \frac{\hbar v_F}{k_B T_c},$$

onde  $\delta\epsilon$  é a energia de ligação em (4.17), permite estimar que a extensão da função de onda do par alcança centenas de nanômetros.

O resultado de Cooper permite antever que se os elétrons com energias próximas a  $\epsilon_F$  se atraírem uns aos outros, eles tenderão espontaneamente a formar pares para diminuir a energia total do sistema. Nestas circunstâncias, o modelo do mar de Fermi, segundo o qual os estados  $\vec{k}$  vão sendo preenchidos até a superfície de Fermi segundo a distribuição de Fermi-Dirac, será em parte desestabilizado.

Outro ponto importante que se pode inferir da análise de Cooper é que a energia de corte  $\hbar\omega_c$  do elemento de matriz do potencial atrativo deve ser da ordem de  $\hbar\omega_D$ , onde  $\omega_D$  é a frequência de corte de Debye, no caso em que a atração inter-eletrônica é originada pela interação elétron-fônon. Então, uma temperatura de Debye elevada,  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ , favorece o estabelecimento do estado supercondutor.

## 4.4. O ESTADO FUNDAMENTAL BCS

### 4.4.1. Introdução

Quando existe uma interação efetivamente atrativa entre dois elétrons com energias próximas à energia de Fermi, a distribuição de Fermi-Dirac se torna instável frente à formação de um par ligado de Cooper. Então mais e mais pares devem condensar até que se estabeleça uma situação de equilíbrio onde o estado do sistema estará tão modificado (em relação ao estado inicial descrito pela distribuição de Fermi-Dirac) que a energia de ligação para formar um par adicional será reduzida a zero. É claro, no entanto, que o cálculo de Cooper não será adequado para descrever este estado de muitas partículas, pois naquele modelo os dois elétrons pareados são tratados diferentemente dos outros elétrons. Numa teoria adequada para descrever o estado supercondutor, todos os elétrons devem ser tratados da mesma forma. Na teoria BCS, supõe-se que o estado fundamental supercondutor deva ser construído em termos de pares de Cooper, de modo que estados de um elétron do tipo  $|\vec{k}\uparrow\rangle$  e  $|\vec{k}\downarrow\rangle$  ou estão simultaneamente ocupados, ou estão simultaneamente vazios. Outro ponto importante diz respeito à interação inter-eletrônica que, tal como no problema de Cooper, é tratada como uma constante negativa,  $-V$ , quando os elétrons possuem energias próximas à superfície de Fermi, e é suposta nula para energias eletrônicas que diferem de  $\varepsilon_F$  por uma certa quantidade  $\hbar\omega_c$ . Em outros termos, se  $\xi_{\vec{k}}$  é a energia eletrônica medida com relação à energia de Fermi ou, mais precisamente, ao potencial químico  $\mu$ ,

$$\xi_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}} - \mu \quad , \quad (4.18)$$

os elétrons somente se atrairão se suas energias satisfizerem à condição

$$|\xi_{\vec{k}}| < \hbar\omega_c \quad (4.19)$$

### 4.4.2. A Função de Onda BCS

Suponhamos um metal no estado fundamental (ou seja, em temperatura nula) no qual os elétrons em estados próximos à superfície de Fermi se atraem mutuamente. O problema de Cooper nos mostra que diminuiremos a energia total do sistema de fermions se permitirmos a formação de um par ligado de elétrons com vetores de onda e spins opostos. Presumivelmente, se isto é possível para um par, também o será para muitos pares, fazendo que a energia total do sistema

eletrônico decresça ainda mais. De fato, isto ocorrerá se todos os pares de elétrons forem representados pela mesma função de onda: a função de onda de um par de Cooper. Então, o sistema de elétrons supercondutores pode ser representado por uma função de onda de muitas partículas  $|\Psi_F\rangle$ , que é formada de um produto de funções de onda de pares,

$$|\Psi_F(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle = |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle |\psi(\vec{r}_3, \vec{r}_4)\rangle \dots |\psi(\vec{r}_{N-1}, \vec{r}_N)\rangle, \quad (4.20)$$

onde  $N/2$  é o número total de pares e a função  $\psi$  não tem índice, pois é a mesma para todos os pares. O requerimento de anti-simetria se aplica para cada função de onda de par, tal como expresso nas equações (4.13). Porém, a forma do estado de muitos corpos, expresso pela equação (4.20), mostra que os pares podem ser considerados como quasi-moléculas, todas elas com a mesma energia e descritas pelo mesmo estado quântico. Em outros termos, cada par comporta-se como uma partícula que obedece à estatística de Bose-Einstein, embora não possa ser estritamente descrito como um bóson. De fato, vimos que a dimensão espacial da função de onda de um par pode alcançar várias centenas de nanômetros. Como a distância inter-eletrônica média no metal é da ordem de  $10^{-10}$  m, verifica-se que na região do espaço ocupada por um par de Cooper situam-se os centros de massa de milhões de outros pares de Cooper. Isto torna o estado supercondutor um genuíno estado de muitos corpos composto por funções de onda de pares fortemente interdependentes que são imbricadas uma nas outras de uma forma complexa.

Claramente, uma representação no espaço real, como na equação (4.20), não é adequada para elétrons descritos por estados deslocalizados. Assim, na teoria BCS é proposta uma representação no espaço recíproco para a função de onda do estado fundamental, cuja forma é

$$|\Psi_F\rangle = \prod_{\vec{k}=\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N} \Psi_{\vec{k}}, \quad (4.21)$$

onde

$$\Psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} |00\rangle + v_{\vec{k}} |11\rangle. \quad (4.22)$$

Na equação acima,  $|u_{\vec{k}}|^2$  é a probabilidade de que o par  $|\vec{k}\uparrow; -\vec{k}\downarrow\rangle$  esteja desocupado e  $|v_{\vec{k}}|^2$  é a probabilidade que o referido par esteja ocupado. Na notação de segunda quantização, a função (4.22) pode ser escrita como

$$\Psi_{\vec{k}} = (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^* c_{-\vec{k}\downarrow}^*) |0\rangle, \quad (4.23)$$

onde  $|0\rangle$  simboliza o estado de vácuo no qual não há partículas presentes, e as probabilidades obedecem à condição de normalização

$$|u_{\vec{k}}|^2 + |v_{\vec{k}}|^2 = 1 \quad . \quad (4.24)$$

Substituindo (4.23) em (4.21) notamos que a anti-simetrização se aplica não somente ao par  $|\vec{k}\uparrow; -\vec{k}\downarrow\rangle$  mas também à  $|\Psi_F\rangle$ , tal como se espera para um estado de muitos elétrons. Isto não impede, entretanto, que os pares de Cooper obedeam a uma estatística de bósons.

#### 4.4.3. O Método Variacional

O fato de que todos os pares se encontram no mesmo estado e com a mesma energia leva a pensar que poderíamos diminuir indefinidamente a energia do sistema eletrônico permitindo que mais e mais pares de Cooper sejam formados. No entanto, para formar um par a partir do estado fundamental Fermi-Dirac, deve-se tomar dois elétrons com momentos opostos ligeiramente inferiores a  $p_F$  e promovê-los a estados com momentos ligeiramente superiores a  $p_F$ , de modo a ganhar uma energia potencial atrativa que mais do que compense o excesso de energia cinética. Assim, se o processo de formação de pares continuar indefinidamente, teremos uma situação em que todos os elétrons de condução do metal teriam momentos lineares maiores que  $p_F$ . Isto, evidentemente, não pode ocorrer. O ganho em energia potencial atrativa depende da probabilidade de transição de um par  $|\vec{k}\uparrow; -\vec{k}\downarrow\rangle$  para o estado  $|\vec{k}'\downarrow; -\vec{k}'\uparrow\rangle$ , tal como fica claro no problema de Cooper. Para que tal processo ocorra é necessário que o estado  $|\vec{k}'\downarrow; -\vec{k}'\uparrow\rangle$  esteja vazio. Porém à medida que mais e mais pares se formam, a probabilidade de que este estado esteja desocupado torna-se progressivamente menor, reduzindo o número de processos de espalhamento ressonante e, conseqüentemente, diminuindo a magnitude de energia potencial negativa. Assim, uma situação de equilíbrio será alcançada quando a diminuição de energia potencial será exatamente compensada pelo aumento da energia cinética dos elétrons do par. Portanto, existe um arranjo ótimo que fornece a menor energia total para o sistema eletrônico.

Uma forma possível de calcular esta energia ótima consiste na utilização de um método variacional, no qual se minimiza o valor esperado da quantidade

$$\delta \langle \Psi_F | H - \mu \hat{N} | \Psi_F \rangle = 0 \quad , \quad (4.25)$$

onde  $H$  é o operador Hamiltoniano do sistema,  $\hat{N}$  é o operador número de partículas e  $\mu$  é o potencial químico. A formulação da equação (4.25) tem análogo clássico na minimização do potencial gran-canônico, onde se permite a variação do número de partículas. O Hamiltoniano de pareamento é dado por

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} c_{\vec{k}\uparrow}^* c_{-\vec{k}\downarrow}^* c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow}, \quad (4.26)$$

onde são incluídos apenas os termos que sabemos de antemão sejam decisivos para a supercondutividade. No primeiro termo são fornecidas as energias de um elétron na ausência de interação e  $\sigma$  representa o índice de spin. No segundo termo são considerados explicitamente apenas os termos que se referem à criação ou destruição de pares. Os operadores de um elétron expressam a destruição do par  $|\vec{k}'\uparrow; -\vec{k}'\downarrow\rangle$  e a criação do par  $|\vec{k}\uparrow; -\vec{k}\downarrow\rangle$  (o termo correspondente à transição de  $|\vec{k}'\downarrow; -\vec{k}'\uparrow\rangle$  para  $|\vec{k}\downarrow; -\vec{k}\uparrow\rangle$  está incluído nas somas nos vetores de onda). O elemento de matriz  $V_{\vec{k}, \vec{k}'}$  expressa a amplitude de probabilidade para que tais processos ocorram.

No processo de minimização expresso pela equação (4.25) e nos cálculos dos valores esperados relevantes, define-se as quantidades

$$\Delta_{\vec{k}} = -\sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'}, \quad (4.27)$$

e

$$E_{\vec{k}} = (\Delta_{\vec{k}}^2 + \xi_{\vec{k}}^2)^{1/2}, \quad (4.28)$$

que se relacionam pela equação de auto-consistência BCS, também chamada de equação do “gap”, dada por:

$$\Delta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\Delta_{\vec{k}'}}{E_{\vec{k}'}} \quad (4.29)$$

ou, equivalentemente,

$$\Delta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\Delta_{\vec{k}'}}{(\Delta_{\vec{k}'}^2 + \xi_{\vec{k}'}^2)^{1/2}}. \quad (4.30)$$

Para tratar a equação de auto-consistência, a teoria BCS emprega o modelo de potencial atrativo simplificado, também usado por Cooper, e que é mostrado na figura 4.3(b), ou seja

$$V_{\bar{k},\bar{k}'} = \begin{cases} -V & \text{se } |\xi_{\bar{k}}| e^{|\xi_{\bar{k}'}|} \leq \hbar\omega_c \\ 0 & \text{se } |\xi_{\bar{k}}| e^{|\xi_{\bar{k}'}|} \geq \hbar\omega_c \end{cases} \quad (4.31)$$

Nas relações (4.31),  $V$  é uma constante positiva. Inserindo (4.31) em (4.30) verificamos facilmente que

$$\Delta_{\bar{k}} = \begin{cases} \Delta & \text{se } |\xi_{\bar{k}}| < \hbar\omega_c \\ 0 & \text{se } |\xi_{\bar{k}}| > \hbar\omega_c \end{cases} \quad (4.32)$$

e a condição de auto-consistência (5.46) fica simplificada como

$$\Delta = \frac{V}{2} \sum_{\bar{k}'} \frac{\Delta}{(\Delta^2 + \xi_{\bar{k}'}^2)^{1/2}} \quad (4.33)$$

Usando os procedimentos usuais de substituição de uma soma no espaço recíproco por uma integral em energia, obtemos

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} N(\xi) \frac{d\xi}{(\Delta^2 + \xi^2)^{1/2}} \quad (4.34)$$

Supondo que a densidade de estados varia lentamente com a energia nas proximidades da energia de Fermi ( $\xi=0$ ), obtemos, no limite de acoplamento fraco, em que  $N(0)V \ll 1$ ,

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V} \quad (4.35)$$

Observa-se que a expressão acima para  $\Delta$  possui grande semelhança formal com a energia de ligação de um par de Cooper, dada pela equação (4.17). Em especial, tal como para a energia de ligação do par,  $\Delta$  é não-analítica quando a constante de acoplamento,  $N(0)V$ , se torna muito pequena. Isto é,  $\Delta$  não pode ser expressa em termos de uma série de potências em  $N(0)V$ , o que mostra que a teoria microscópica da supercondutividade não pode ser formulada com métodos perturbativos.

#### 4.4.4 A Energia do Estado Fundamental

Uma vez que  $\Delta$  seja conhecido, podemos calcular os coeficientes  $u_{\vec{k}}$  e  $v_{\vec{k}}$  que otimizam a função de onda BCS e assim determinar o valor esperado que corresponde à energia do estado fundamental supercondutor, ou seja,

$$E_S = \langle \Psi_F | H - \mu \hat{N} | \Psi_F \rangle = \sum_{\vec{k}} \left( \xi_{\vec{k}} - \frac{\xi_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} . \quad (4.35)$$

É fácil demonstrar que  $E_S$  é menor que a energia dos mesmos elétrons caso estes estivessem no estado normal. Para calcular  $E_S$  transforma-se a soma nos vetores da rede recíproca na equação (4.35) numa integral em energia de acordo com as regras usuais e, comparando-se com a energia correspondente do estado fundamental normal, obtém-se

$$E_S - E_N = N(0)(\hbar\omega_c)^2 - N(0)\hbar\omega_c \sqrt{(\hbar\omega_c)^2 + \Delta^2} , \quad (4.36)$$

que, evidentemente, é negativa. Mostra-se, assim, que a energia do estado supercondutor é menor que a energia do estado normal. Sabendo que  $\hbar\omega_c \gg \Delta^2$ , desenvolvemos em série de potências o termo em raiz quadrada na equação acima para finalmente obter

$$E_S - E_N \approx -\frac{1}{2} N(0) \Delta^2 . \quad (4.37)$$

Esta expressão pode ser interpretada como a energia de condensação em temperatura nula, cujo módulo pode ser igualado a  $\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(0)$ .