

IX^a. ESCOLA DO CBPF
16 – 27 de Julho de 2012

Curso: SUPERCONDUTIVIDADE: uma introdução

Prof.: Paulo Pureur

Texto correspondente à 5^a. Aula (23/07/2012)

Capítulo 5.

TEORIA BCS: Estados Excitados

5.1 MÉTODO DAS TRANSFORMAÇÕES CANÔNICAS

5.1.1 Tratamento Aproximado do Hamiltoniano de Pareamento

O método variacional, proposto originalmente na teoria BCS, torna difícil o estudo dos estados excitados. Nesta secção delinearemos um outro método, que deriva das técnicas teóricas modernas para tratar problemas de muitos corpos, que é muito melhor adaptado para descrever as excitações do estado supercondutor.

Notamos inicialmente que a principal dificuldade no tratamento do Hamiltoniano de pareamento, equação (4.26), está relacionada ao termo quártico nos operadores criação e destruição. Este termo, que descreve a interação entre elétrons, caracteriza a supercondutividade como um problema de muitos corpos e somente pode ser tratado de forma aproximada. A estratégia usada na teoria BCS é baseada na constatação de que o estado fundamental supercondutor é formado por uma superposição, com coerência de fase, de estados de muitos corpos cujas unidades básicas são pares de estados de um elétron $\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow$ que estão simultaneamente ocupados ou desocupados. Devido a esta coerência, operadores de tipo $c_{-\vec{k}\downarrow}c_{\vec{k}\uparrow}$ possuem valor esperado não nulo no estado supercondutor, ao passo que num metal normal este valor esperado seria nulo devido às fases aleatórias das funções de onda de elétron único. Ademais, como o número de partículas é grande, as flutuações em torno destes valores esperados tornam-se pequenas. Assim, a aproximação da teoria BCS consiste em escrever o Hamiltoniano de pareamento, dado pela equação (4.26), na forma seguinte:

$$\begin{aligned} H_{ef} = & \sum_{\vec{k}, \sigma} \xi_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^* c_{\vec{k}\sigma} + \\ & + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[c_{\vec{k}\uparrow}^* c_{-\vec{k}\downarrow}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle + \langle c_{\vec{k}\uparrow}^* c_{-\vec{k}\downarrow}^* \rangle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \right] \\ & - \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle c_{\vec{k}\uparrow}^* c_{-\vec{k}\downarrow}^* \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle, \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde, como no capítulo anterior, as energias de elétron único são medidas relativamente ao potencial químico e $\langle \dots \rangle$ simboliza um valor esperado. Nota-se assim que o termo quártico é eliminado e restam apenas termos bi-lineares nos

operadores criação e destruição no Hamiltoniano efetivo (5.1). Evidentemente, este é um tipo de aproximação de campo médio e, portanto, a teoria BCS é uma teoria de campo médio.

Definimos agora a função

$$\Delta_{\bar{k}} = -\sum_{\bar{k}'} V_{\bar{k},\bar{k}'} \langle c_{-\bar{k}\downarrow} c_{\bar{k}'\uparrow} \rangle \quad (5.2)$$

que, se pode mostrar, é idêntica à quantidade definida em (4.27). Reescrevemos, então, o Hamiltoniano efetivo (5.1) na forma

$$\begin{aligned} H_{ef} &= \sum_{\bar{k},\sigma} \xi_{\bar{k}} c_{\bar{k}\sigma}^* c_{\bar{k}\sigma} - \sum_{\bar{k}} \Delta_{\bar{k}} c_{\bar{k}\uparrow}^* c_{-\bar{k}\downarrow} - \sum_{\bar{k}'} \Delta_{\bar{k}'}^* c_{-\bar{k}'\downarrow} c_{\bar{k}'\uparrow} + \sum_{\bar{k}} \Delta_{\bar{k}} \langle c_{\bar{k}\uparrow}^* c_{-\bar{k}\downarrow} \rangle \\ &= \sum_{\bar{k},\sigma} \xi_{\bar{k}} c_{\bar{k}\sigma}^* c_{\bar{k}\sigma} - \sum_{\bar{k}} \left[\Delta_{\bar{k}} c_{\bar{k}\uparrow}^* c_{-\bar{k}\downarrow} + \Delta_{\bar{k}}^* c_{-\bar{k}\downarrow} c_{\bar{k}\uparrow} - \Delta_{\bar{k}} \langle c_{\bar{k}\uparrow}^* c_{-\bar{k}\downarrow} \rangle \right] \end{aligned} \quad (5.3)$$

Este Hamiltoniano pode ser diagonalizado com transformações lineares apropriadas, as quais foram propostas independentemente por N. Bogoliubov (1958) e J. Valatin (1958). Estas transformações consistem na definição de dois novos operadores

$$\gamma_{\bar{k}} = u_{\bar{k}} c_{\bar{k}\uparrow} - v_{\bar{k}} c_{-\bar{k}\downarrow}^* \quad (5.4.a)$$

$$\gamma_{-\bar{k}} = u_{\bar{k}} c_{-\bar{k}\downarrow} + v_{\bar{k}} c_{\bar{k}\uparrow}^* \quad (5.4.b)$$

cujos conjugados são

$$\gamma_{\bar{k}}^* = u_{\bar{k}}^* c_{\bar{k}\uparrow}^* - v_{\bar{k}}^* c_{-\bar{k}\downarrow} \quad (5.5.a)$$

$$\gamma_{-\bar{k}}^* = u_{\bar{k}}^* c_{-\bar{k}\downarrow}^* + v_{\bar{k}}^* c_{\bar{k}\uparrow} \quad (5.5.b)$$

No caso presente, sem perda de generalidade, podemos supor que os coeficientes $u_{\bar{k}}$ e $v_{\bar{k}}$ são reais que satisfazem a igualdade $u_{\bar{k}}^2 + v_{\bar{k}}^2 = 1$, de modo que as relações de anti-comutação, válidas para férmions, se verificam também para os novos operadores, ou seja,

$$\begin{aligned} \{\gamma_{\bar{k}}, \gamma_{\bar{k}'}\} &= \{\gamma_{\bar{k}}^*, \gamma_{\bar{k}'}^*\} = 0 \\ \{\gamma_{\bar{k}}^*, \gamma_{\bar{k}'}\} &= \delta_{\bar{k},\bar{k}'} \end{aligned} \quad (5.6)$$

A partir das equações (5.4) e (5.5), obtemos as transformações inversas

$$c_{\bar{k}\uparrow} = u_{\bar{k}}\gamma_{\bar{k}} + v_{\bar{k}}\gamma_{-\bar{k}}^* \quad (5.7.a)$$

$$c_{-\bar{k}\downarrow} = u_{\bar{k}}\gamma_{-\bar{k}} - v_{\bar{k}}\gamma_{\bar{k}}^* \quad (5.7.b)$$

e

$$c_{\bar{k}\uparrow}^* = u_{\bar{k}}\gamma_{\bar{k}}^* + v_{\bar{k}}\gamma_{-\bar{k}} \quad (5.8.a)$$

$$c_{-\bar{k}\downarrow}^* = u_{\bar{k}}\gamma_{-\bar{k}}^* - v_{\bar{k}}\gamma_{\bar{k}} \quad (5.8.b)$$

onde já consideramos $u_{\bar{k}}$ e $v_{\bar{k}}$ como coeficientes reais.

Substituindo as transformações (5.7) e (5.8) no Hamiltoniano efetivo (5.3), obtemos

$$H_{ef} = K_{ef} + U_{ef} \quad (5.9)$$

onde,

$$\begin{aligned} K_{ef} &= \sum_{\bar{k}} \xi_{\bar{k}} (c_{\bar{k}\uparrow}^* c_{\bar{k}\uparrow} + c_{-\bar{k}\downarrow}^* c_{-\bar{k}\downarrow}) \\ &= \sum_{\bar{k}} \xi_{\bar{k}} [u_{\bar{k}}^2 (\gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{\bar{k}} + \gamma_{-\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}}) + v_{\bar{k}}^2 (\gamma_{\bar{k}} \gamma_{\bar{k}}^* + \gamma_{-\bar{k}} \gamma_{-\bar{k}}^*) \\ &\quad + 2u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} (\gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}} + \gamma_{-\bar{k}} \gamma_{\bar{k}})] \end{aligned} \quad (5.10)$$

Definindo novos operadores número

$$\eta_{\bar{k}} = \gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{\bar{k}} \quad \text{e} \quad \eta_{-\bar{k}} = \gamma_{-\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}} \quad (5.11)$$

o termo de energia cinética (5.10) fica

$$\begin{aligned} K_{ef} &= \sum_{\bar{k}} \xi_{\bar{k}} \{2v_{\bar{k}}^2 + (u_{\bar{k}}^2 - v_{\bar{k}}^2)(\eta_{\bar{k}} + \eta_{-\bar{k}}) \\ &\quad + 2u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} (\gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}} + \gamma_{-\bar{k}} \gamma_{\bar{k}})\} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Notamos em (5.12) três tipos de termos: uma constante, um termo contendo os operadores número $\eta_{\bar{k}}$ e $\eta_{-\bar{k}}$ e termos “não diagonais” contendo produtos de operadores $\gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}}$ e $\gamma_{-\bar{k}} \gamma_{\bar{k}}$.

O termo de energia potencial tem a forma:

$$\begin{aligned}
U_{ef} = & \sum_{\bar{k}} 2 \Delta_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} (\eta_{\bar{k}} + \eta_{-\bar{k}}) \\
& + \sum_{\bar{k}} \Delta_{\bar{k}} (v_{\bar{k}}^2 - u_{\bar{k}}^2) (\gamma_{-\bar{k}} \gamma_{\bar{k}} + \gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}}^*) - \sum_{\bar{k}} \Delta_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}}
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Finalmente, substituindo as equações (5.12) e (5.13) em (5.9) obtemos o Hamiltoniano efetivo escrito em termos dos operadores γ , ou seja

$$\begin{aligned}
H_{ef} = & \sum_{\bar{k}} \xi_{\bar{k}} \left[2v_{\bar{k}}^2 + (u_{\bar{k}}^2 - v_{\bar{k}}^2) (\eta_{\bar{k}} + \eta_{-\bar{k}}) \right] \\
& + \sum_{\bar{k}} \left[(2\Delta_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} (\eta_{\bar{k}} + \eta_{-\bar{k}}) - \Delta_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}}) \right] \\
& + \sum_{\bar{k}} \left[(2\xi_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} + \Delta_{\bar{k}} (v_{\bar{k}}^2 - u_{\bar{k}}^2) (\gamma_{-\bar{k}} \gamma_{\bar{k}} + \gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}}^*)) \right]
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Na expressão acima, as duas primeiras somas contém apenas termos diagonais e termos constantes enquanto que a terceira soma contém termos não-diagonais. Esta última contribuição pode ser anulada através de uma escolha judiciosa das amplitudes $u_{\bar{k}}$ e $v_{\bar{k}}$. Em outros termos, o Hamiltoniano efetivo (5.14) será diagonalizado se fizermos.

$$2\xi_{\bar{k}} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}} + \Delta_{\bar{k}} v_{\bar{k}}^2 - \Delta_{\bar{k}} u_{\bar{k}}^2 = 0 \tag{5.15}$$

Esta equação permite o cálculo dos valores ótimos para as amplitudes $u_{\bar{k}}$ e $v_{\bar{k}}$ e leva à equação auto-consistente BCS, ou seja

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

Mostra-se assim que a diagonalização do Hamiltoniano efetivo (5.3) conduz exatamente ao mesmo estado fundamental BCS obtido anteriormente pelo método variacional.

5.1.2 Quase-partículas e o Intervalo de Energias Proibidas

O método das transformações canônicas não apenas possibilita a obtenção do estado fundamental BCS, mas também permite que o estudo das propriedades

dos estados excitados. Se substituirmos os valores ótimos para as amplitudes $v_{\vec{k}}$ e $u_{\vec{k}}$ na expressão (5.14) para o Hamiltoniano efetivo, obteremos

$$H_{ef} = \sum_{\vec{k}} \left(\xi_{\vec{k}} - E_{\vec{k}} + \frac{\Delta_{\vec{k}}^2}{2E_{\vec{k}}} \right) + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} (\eta_{\vec{k}} + \eta_{-\vec{k}}) , \quad (5.16)$$

onde $E_{\vec{k}} = (\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2)^{1/2}$, tal como definido na equação (4.28).

Examinemos inicialmente o primeiro termo. Naturalmente, ele fornece a energia do estado fundamental supercondutor,

$$E_S = -2N(0) \int_0^{\hbar\omega_c} [(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2} - \frac{\Delta^2}{2(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}}] d\xi , \quad (5.17)$$

onde transformamos a soma nos vetores da rede recíproca numa integral em energia, de acordo com o procedimento usual. Podemos comparar (5.17) com a energia do estado normal, e obtemos

$$E_S - E_N = 2N(0) \int_0^{\hbar\omega_c} \left[\xi - (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2} + \frac{\Delta^2}{2(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} \right] d\xi , \quad (5.18)$$

que reproduz exatamente a energia de condensação dada pela equação (4.36).

O segundo termo no Hamiltoniano (5.16) exprime o incremento em energia, acima do estado fundamental, em termos dos operadores número $\eta_{\vec{k}}$ e $\eta_{-\vec{k}}$ para os férmions γ . Este termo, portanto, descreve o efeito das excitações elementares do estado supercondutor. Evidentemente, as energias destas excitações são dadas por

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

Observamos, assim, que $\Delta_{\vec{k}}$ desempenha o papel de um “gape de energia”, ou seja, de uma energia de excitação mínima, pois mesmo na superfície de Fermi, onde $\xi_{\vec{k}} = 0$, temos $E_{\vec{k}} = \Delta_{\vec{k}} > 0$. Na figura 5.1 são mostradas as energias das excitações elementares dos estados supercondutor e normal em função de $\xi_{\vec{k}}$.

Por definição, o estado supercondutor é o vácuo dos operadores $\gamma_{\vec{k}}^*, \gamma_{\vec{k}}$. Estes operadores podem criar e destruir excitações do estado de vácuo da mesma forma que os operadores originais $c_{\vec{k}}^*$ e $c_{\vec{k}}$ criam e destroem elétrons. De acordo com (5.5.a), $\gamma_{\vec{k}}^*$ tem o efeito de criar um elétron no estado $|\vec{k}, \uparrow\rangle$ com amplitude $u_{\vec{k}}$

e, ao mesmo tempo, destruir um elétron no estado $|\vec{k}, \downarrow\rangle$, com amplitude $v_{\vec{k}}$. Se o estado $|\vec{k}\rangle$ estiver bem acima da superfície de Fermi, de modo que $\xi_{\vec{k}} \gg \Delta$, então $u_{\vec{k}}^2 \cong 1$, $v_{\vec{k}}^2 \cong 0$ e $\gamma_{\vec{k}}^* \cong c_{\vec{k}\uparrow}^*$. Neste caso, a excitação se assemelha a um elétron ordinário. Ao nos aproximarmos da superfície de Fermi, a excitação será uma combinação de um elétron em $|\vec{k}, \uparrow\rangle$ e uma lacuna (buraco) em $|\vec{k}, \downarrow\rangle$. Bem abaixo da superfície de Fermi $v_{\vec{k}}^2 \cong 1$ e $u_{\vec{k}}^2 \cong 0$. Neste caso a excitação corresponderá à destruição de um elétron em $|\vec{k}, \downarrow\rangle$ ou, equivalentemente, à criação de uma lacuna neste estado. As excitações do estado supercondutor são quase-partículas peculiares que têm caráter dominante de elétron acima da superfície de Fermi mas adquirem caráter de lacuna abaixo de ε_F , tal como mostra a figura 5.2. Nas proximidades da energia de Fermi, a energia da quase-partícula tende para o valor constante Δ . Assim, o estado supercondutor é um condensado tal que uma energia Δ por quase-partícula é necessária para produzir um estado excitado de todo o sistema. Isto lembra um sistema semiconductor, onde um “gap” de energia deve ser vencido quando se pretende promover um elétron da banda de valência para a banda de condução.

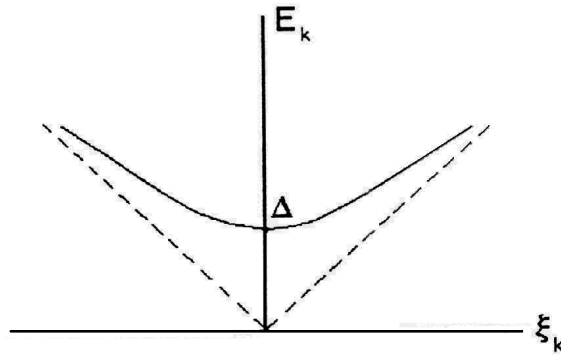


Figura 5.1. Energias das quase-partículas no estado supercondutor (linha cheia) e no estado normal (a linha tracejada correspondente a $E_{\vec{k}} = |\xi_{\vec{k}}|$).

Devemos notar que estas quase-partículas não podem ser criadas isoladamente. Qualquer perturbação física que apliquemos ao estado fundamental supercondutor deverá conter ao menos dois operadores de um elétron, pois estas perturbações deverão espalhar elétrons de um estado para outro e não destruí-los, ou criá-los. Assim, por exemplo

$$\begin{aligned} c_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}'} |\Psi_F\rangle &= (u_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}}^* + v_{\vec{k}} \gamma_{-\vec{k}}) (u_{\vec{k}'} \gamma_{\vec{k}'} - v_{\vec{k}'} \gamma_{-\vec{k}'}) |\Psi_F\rangle \\ &= -u_{\vec{k}} v_{\vec{k}'} \gamma_{\vec{k}}^* \gamma_{-\vec{k}'} |\Psi_F\rangle \end{aligned} \quad (5.19)$$

onde levou-se em conta $|\Psi_F\rangle$ é o estado de vácuo para os operadores γ .

O resultado (5.19) mostra que apenas pares de quase-partículas podem ser excitados. Portanto, a energia mínima para criar um par de excitações elementares é 2Δ . Isto explica a forma exponencial do calor específico em baixas temperaturas, bem como o limiar de absorção para a radiação eletromagnética em $\hbar\omega = 2\Delta$, tal como discutido no capítulo 1.

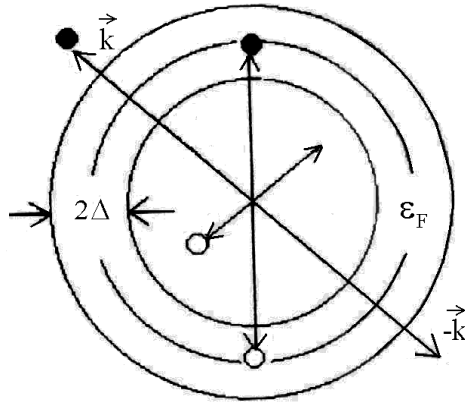


Figura 5.2. As excitações elementares do estado supercondutor assemelham-se a elétrons quando $\xi_{\vec{k}} \gg \Delta$, assemelham-se a lacuna s (buracos) quando $\xi_{\vec{k}} < 0$ e $|\xi_{\vec{k}}| \gg \Delta$ e são uma combinação dos dois quando $\xi_{\vec{k}} \cong 0$.

5.1.3 A Densidade de Estados

As quase-partículas que correspondem às excitações do estado supercondutor são férmions criados pelos operadores $\gamma_{\vec{k}}^*$ que possuem uma correspondência unívoca com os operadores de um elétron $c_{\vec{k}}^*$ do estado normal. Em outras palavras, tanto no estado supercondutor quanto no estado normal, os níveis de partícula única são determinados pelo vetor de onda \vec{k} . Assim, nós podemos obter a densidade de estados no estado supercondutor fazendo

$$N_s(E) dE = N_N(\xi) d\xi \quad (5.20)$$

onde E é a energia das excitações supercondutoras e ξ é a energia de elétron único. Como apenas interessam as energias ξ que estão muito próximas do nível de Fermi, normalmente se toma $N_N(\xi) = N(0)$. Então, obtemos

$$\frac{N_s(E)}{N(0)} = \frac{d\xi}{dE} \quad (5.21)$$

Lembrando que $E_{\vec{k}}^2 = \xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2$, a igualdade (5.21) resulta em

$$N_s(E) = N(0) \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} \quad |E| > |\Delta| \quad (5.22)$$

$$= 0 \quad |E| < |\Delta|$$

A figura 5.3 mostra a densidade de estados BCS em função da energia de quase-partícula, E . O número de estados deve ser conservado devido à correspondência unívoca entre os operadores $\gamma_{\vec{k}}$ e $c_{\vec{k}}$. Assim, os níveis que no metal normal se distribuem no intervalo entre $\varepsilon_F - \Delta$ e $\varepsilon_F + \Delta$ são deslocados e empilhados fora da região do “gap” de energias.

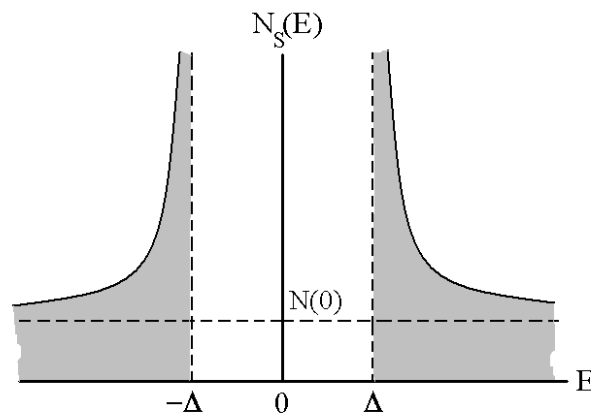


Figura 5.3. Densidade de estados BCS comparada com a densidade de estados constante do estado normal.

5.2 TEMPERATURAS NÃO-NULAS

5.2.1 A Condição de Auto-Consistência

Como vimos na seção 5.1.2, $E_{\vec{k}}$ deve ser interpretada como a energia de excitação de uma quase-partícula do estado supercondutor. Como esta quase-partícula tem um caráter fermiônico, a probabilidade de que ocorra excitação em equilíbrio térmico é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, ou seja

$$f(E_{\vec{k}}) = 1/[\exp(E_{\vec{k}}/k_B T) + 1] \quad (5.23)$$

Esta constatação nos permite obter a condição de auto-consistência BCS em temperaturas não-nulas. Partindo da definição (5.2) e usando as transformações (6.7), temos

$$\begin{aligned}
\Delta_{\bar{k}} &= - \sum_{\bar{k}} V_{\bar{k},\bar{k}'} \langle c_{-\bar{k}\downarrow} c_{\bar{k}\uparrow} \rangle \\
&= - \sum_{\bar{k}} V_{\bar{k},\bar{k}'} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}'} \langle 1 - \gamma_{\bar{k}}^* \gamma_{\bar{k}} - \gamma_{-\bar{k}}^* \gamma_{-\bar{k}} \rangle \\
&= - \sum_{\bar{k}} V_{\bar{k},\bar{k}'} u_{\bar{k}} v_{\bar{k}'} [1 - 2f(E_{\bar{k}})], \tag{5.24}
\end{aligned}$$

Substituindo a distribuição de Fermi-Dirac (5.23) na equação acima, usando as relações ótimas para $u_{\bar{k}}$ e $v_{\bar{k}}$, e a aproximação BCS, $V_{\bar{k},\bar{k}'} = -V$, obtemos

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}} \frac{1}{E_{\bar{k}}} \tanh\left(\frac{E_{\bar{k}}}{2k_B T}\right), \tag{5.25}$$

a qual determina a dependência em temperatura do “gap”, $\Delta(T)$, pois $E_{\bar{k}} = (\xi_{\bar{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}$.

6.2.2 Variação do Gap com a Temperatura

A condição de auto-consistência, equação (5.25), pode ser escrita na forma de uma integral em energia, resultando em

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh[(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2} / 2k_B T]}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\xi. \tag{5.26}$$

Esta é a generalização, válida para temperaturas não-nulas, da equação (4.34). Evidentemente, a equação acima se reduz à equação (4.34) no limite em que $T \rightarrow 0$.

A equação (5.26) não é tratável analiticamente, mas pode ser computada numericamente. Observa-se que, quando a temperatura cresce a partir de $T = 0$, o numerador do integrando em (5.26) decresce. Para que a equação continue sendo satisfeita é necessário que o denominador também decresça. Isto implica que Δ deve decrescer monotonicamente com o aumento da temperatura, tal como mostra

a figura 5.4. Próximo de $T = 0$, $e^{-\Delta/k_B T} \approx 0$ e a tangente hiperbólica é aproximadamente unitária. Consequentemente, $\Delta(T)$ tende para uma constante no limite de muito baixas temperaturas. Porém, com o aumento da temperatura, o número de quase-partículas termicamente excitadas se torna significativo e Δ passa a decrescer rapidamente. Na temperatura crítica, $\Delta(T_c) \rightarrow 0$. Podemos estimar T_c fazendo $\Delta = 0$ na equação (5.26). Então, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{N(0)V} &= \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh[\xi/2k_B T_c]}{\xi} d\xi \\ &= \int_0^{\frac{\hbar\omega_c}{2k_B T_c}} \frac{\tanh(x)}{x} dx \\ &= \ln\left(1.13 \frac{\hbar\omega_c}{k_B T_c}\right). \end{aligned} \quad (5.27)$$

Portanto,

$$k_B T_c = 1.13 \hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}}. \quad (5.28)$$

Se compararmos este resultado com a expressão para o “gap”, equação (4.35), obtemos a importante relação

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = \frac{4}{1.13} = 3.52. \quad (5.29)$$

Este resultado, que relaciona a largura do “gap” em temperatura nula com a temperatura crítica, é notável, pois independe de qualquer parâmetro do modelo e se constitui num excelente teste para se verificar a validade da teoria BCS no limite de acoplamento fraco. Para grande parte dos supercondutores metálicos, a igualdade acima é aproximadamente observada.

De uma forma geral, no limite em que $\hbar\omega_c \gg k_B T_c$, $\Delta(T)/\Delta(0)$ é uma função universal de T/T_c , tal como está esquematizado na figura 5.4. Pode-se também mostrar que, nas proximidades de T_c , $\Delta(T)$ varia aproximadamente como

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (T \leq T_c). \quad (5.30)$$

O resultado acima mostra que a função do “gap” tende para zero na temperatura crítica da mesma forma que o parâmetro de ordem da teoria de Ginzburg-Landau [ver equações (3.5) e (3.6)] e sugere que ambas as quantidades são correlacionadas.

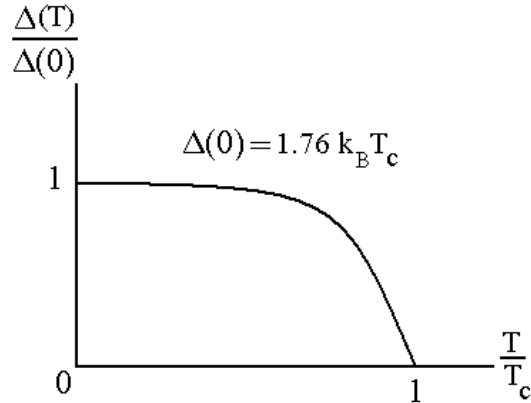


Figura 5.4. Variação do “gap” em função da temperatura no limite de acoplamento fraco da teoria BCS.

5.3 PREDIÇÕES DA TEORIA MICROSCÓPICA

5.3.1 O Efeito de Isótopo

Admitindo que a interação efetivamente atrativa entre elétrons seja devida à troca de fônons virtuais, podemos interpretar a frequência característica, ω_c , como a frequência de corte de Debye, ω_b , tal como discutido no final da secção 4.3. Então, da expressão para a temperatura crítica, equação (5.28), obtemos que $T_c \sim \omega_b$. As frequências de oscilações da rede cristalina são dadas por $\omega \sim \left(\frac{K}{M}\right)^{1/2}$, onde K representa uma constante de força elástica e M é a massa do íon. Então, espera-se que

$$T_c \sim M^{-1/2}. \quad (5.31)$$

Esta relação expressa o efeito de isótopo, observado em muitos supercondutores. Em muitos casos experimentais, o expoente desvia-se significativamente do valor $\alpha = 0.5$. Isto é aceitável, pois o resultado (5.31) é

obtido com base no modelo de poço quadrado para o potencial inter-eletrônico atrativo, o qual simplifica drasticamente a interação. Ademais, o cálculo é realizado no limite de acoplamento fraco e se supõe uma superfície de Fermi esférica. Todas estas simplificações não são necessariamente válidas num supercondutor real.

5.3.2 Termodinâmica

A determinação de $\Delta(T)$ fornece as energias de excitação de quase-partículas, $E_{\bar{k}} = (\xi_{\bar{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}$. Estas energias determinam os números de ocupação $f_{\bar{k}} = [1 + \exp(E_{\bar{k}} / k_B T)]^{-1}$, os quais, por sua vez, determinam a entropia eletrônica na forma usual para um gás de férmions, ou seja,

$$s = -2k_B \sum_{\bar{k}} [f_{\bar{k}} \ln f_{\bar{k}} + (1 - f_{\bar{k}}) \ln(1 - f_{\bar{k}})]. \quad (5.32)$$

A partir da determinação da entropia, pode-se calcular o calor específico,

$$c_S = T \frac{\partial s}{\partial T}. \quad (5.33)$$

Dois resultados interessantes são obtidos do cálculo do calor específico. Primeiramente, obtém-se uma descontinuidade, $\Delta c = c_S - c_N$, na temperatura crítica, tal que $\Delta c = 9.4 N(0) k_B^2 T_c$. Comparando a expressão para Δc com o calor específico do estado normal em $T = T_c$, dado por

$$c_N = \gamma T_c = \frac{2\pi^3}{3} N(0) k_B^2 T_c,$$

obtém-se um resultado clássico da teoria BCS,

$$\Delta c = 1.43 \gamma T_c. \quad (5.34)$$

Por outro lado, quando $T \ll T_c$ a teoria prevê que o calor específico decresce exponencialmente com a temperatura, ou seja

$$c_S \approx \exp[-2\Delta(0) / k_B T],$$

que reproduz bem as observações experimentais.

5.3.3 Correntes Persistentes

A característica mais marcante do estado supercondutor é a ausência de resistência à corrente elétrica. Não é fácil demonstrar esta propriedade a partir da teoria microscópica.

No estado supercondutor o “gap” de energias está ligado à energia de Fermi e não à rede, como num semiconductor. Assim, de acordo com a teoria cinética de transporte, ao aplicarmos um campo elétrico, a distribuição de Fermi é deslocada por uma quantidade $\delta\vec{k}$ a partir da origem. Assim, sob ação do campo, a distribuição de estado estacionário pode ser expressa como

$$g_{\vec{k}} = f_{\vec{k} - \delta\vec{k}} \quad , \quad (5.35)$$

onde,

$$\delta\vec{k} = -\frac{2e}{\hbar} \vec{E} \delta t .$$

Lembrando que $\vec{E} = -\frac{m \delta\vec{v}}{e \delta t}$ e $\vec{j}_s = n_s (2e) \delta\vec{v}$, temos que

$$\delta\vec{k} = \frac{m}{n_s e \hbar} \vec{j}_s . \quad (5.36)$$

Como o gape não está ligado à rede, ele não impede este deslocamento, o qual está representado na figura 5.5.

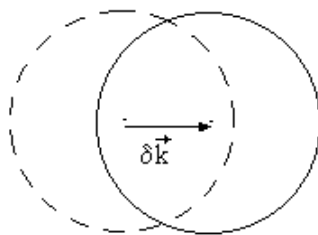


Figura 6.5. Num supercondutor, a aplicação de um campo elétrico desloca a distribuição eletrônica por uma quantidade $\delta\vec{k} = \frac{m}{n_s e \hbar} \vec{j}_s$. O “gap” de energia é deslocado juntamente com a superfície de Fermi.

Dizemos, então, que o centro de gravidade de cada par de Cooper é deslocado por uma quantidade $\delta \vec{k}$, ou seja, associamos o estado $|\vec{k} + \delta \vec{k}, \uparrow\rangle$ com o estado $|\vec{k} + \delta \vec{k}, \downarrow\rangle$.

Notamos que a energia cinética do sistema aumentará de uma quantidade $\delta K \approx \hbar^2 (\delta k)^2 / 2m$ para cada elétron. Se esta energia exceder a energia de ligação do par, então podemos antever que o estado supercondutor se instabilizará. Isto implica na existência de um limite para a corrente que pode ser transportada por um supercondutor. O mais importante, contudo, é que, uma vez estabelecido, o estado portador de corrente não é facilmente destruído. No estado normal, quando o campo elétrico é desligado, a esfera de Fermi-Dirac da figura 5.5 volta à configuração inicial por ação de eventos de espalhamento dos elétrons de condução por fônons e imperfeições estáticas da rede. Num supercondutor, um evento de espalhamento exigiria a criação de quase-partículas e, portanto, necessitaria de, pelo menos, uma energia 2Δ para se realizar. Tal energia não pode ser obtida de uma simples colisão. Assim, uma vez deslocada de sua posição de equilíbrio, torna-se fortemente improvável que a distribuição de Fermi-Dirac retorne para sua posição original e uma corrente pode persistir circulando indefinidamente. Sendo o estado supercondutor resultante de correlações eletrônicas de longo alcance, onde os pares de Cooper formam um todo complexamente imbricado, podemos dizer que é virtualmente impossível que um evento de espalhamento produza a excitação de um par de quase-partículas. Um par de Cooper não pode ser afetado isoladamente em razão de sua forte correlação com os demais pares. Assim, diferentemente da teoria para elétrons no estado normal, os pares de Cooper não podem ser tratados como partículas independentes.

5.3.4 Eletrodinâmica

O estado fundamental supercondutor é o estado de vácuo para os operadores $\gamma_{\vec{k}}$. Assim, o comportamento de um supercondutor na presença de um campo eletromagnético deve ser descrito a partir da modificação deste estado fundamental pela presença de um campo eletromagnético, representado pelo potencial vetor \vec{A} . A análise deste problema é relativamente simples quando a energia associada ao campo eletromagnético pode ser tratada como uma perturbação à energia do estado fundamental BCS.

A presença de um campo eletromagnético modifica o termo de energia cinética do Hamiltoniano de um elétron, que passa a ser escrito como

$$\frac{1}{2m}(\vec{p} - e\vec{A})^2$$

Se o termo envolvendo o potencial vetor for pequeno face ao momento linear, podemos tratá-lo como uma perturbação ao Hamiltoniano BCS na ausência de campo magnético. Escrevemos esta perturbação como

$$h_1 = \frac{e}{2m}(eA^2 - \vec{p}\cdot\vec{A} - \vec{A}\cdot\vec{p}) \quad (5.37)$$

Conservando apenas os termos lineares em \vec{A} , teremos

$$h_1 = \frac{i\hbar e}{2m}(\nabla\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\nabla) \quad (5.38)$$

Se o potencial vetor for escrito em termos de uma série de Fourier, ou seja,

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \vec{A}_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \quad (5.39)$$

a perturbação para um sistema de muitas partículas pode ser escrita como

$$H_1 = -\frac{\hbar e}{2m} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} [(\vec{k} + \vec{q}) + \vec{k}] \vec{A}_{\vec{q}} (c_{\vec{k}+\vec{q}, \uparrow}^* c_{\vec{k}, \uparrow} + c_{\vec{k}+\vec{q}, \downarrow}^* c_{\vec{k}, \downarrow}) \quad (5.40)$$

Escrevendo esta expressão em termos dos operadores $\gamma_{\vec{k}}$, obtemos:

$$H_1 = -\frac{\hbar e}{2m} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} (2\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{A}_{\vec{q}} (u_{\vec{k}+\vec{q}} v_{\vec{k}} - v_{\vec{k}+\vec{q}} u_{\vec{k}}) \gamma_{\vec{k}+\vec{q}}^* \gamma_{-\vec{k}}^* \quad (5.41)$$

Na expressão acima, por simplicidade, consideramos os coeficientes $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ como reais e eliminamos termos contendo operadores destruição, pois devemos aplicar a perturbação (5.41) ao estado de vácuo. Observamos que o campo magnético cria pares de quase-partículas cujo vetor de onda líquido é \vec{q} , o que leva a antever o estabelecimento de correntes persistentes com momento $\delta\vec{k} = \vec{q}$.

A partir da energia (5.41) calculamos a função de onda perturbada e a componente de Fourier \vec{q} da densidade de corrente, dada por

$$\vec{j}_{\vec{q}} = \frac{e\hbar}{2mi} (\psi_{\vec{q}}^* \nabla \psi_{\vec{q}} - \psi_{\vec{q}} \nabla \psi_{\vec{q}}^*) - \frac{e^2}{m} |\psi_{\vec{q}}|^2 \vec{A}_{\vec{q}}.$$

Usando o calibre de London ($\nabla \cdot \vec{A} = 0$), para o qual $\vec{A}(\vec{r})$ é transversal à corrente, ou seja, $\vec{q} \cdot \vec{A}_{\vec{q}} = 0$, teremos

$$\vec{j}_{\vec{q}} = -\frac{e^2 |\psi_{\vec{q}}|^2}{m} \vec{A}_{\vec{q}} + \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k}} \frac{\vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{A}_{\vec{q}}) (u_{\vec{k}+\vec{q}} v_{\vec{k}} - v_{\vec{k}+\vec{q}} u_{\vec{k}})}{E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}}} \quad (5.42)$$

onde $E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}}$ é a energia do par de quase-partículas que é criado simultaneamente, e que é medida com relação à energia do vácuo, a qual é nula na representação usada.

A expressão (5.42) pode ser escrita simplificada como

$$\vec{j}_{\vec{q}} = \Gamma(\vec{q}) \vec{A}_{\vec{q}}. \quad (5.43)$$

Por outro lado, verificamos que a expressão entre parênteses, envolvendo os coeficientes $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ no numerador do segundo termo em (5.42), se anula quando $q \rightarrow 0$. Assim, para campos magnéticos que variam lentamente com a posição, teremos

$$\vec{j}_{\vec{q}} = -\frac{e^2 |\psi_{\vec{q}}|^2}{m} \vec{A}_{\vec{q}}, \quad (5.44)$$

e obtemos a equação de London. Porém, quando \vec{q} aumenta, a soma em (5.42), que é positiva, tende a cancelar o primeiro termo. Pode-se mostrar que no limite em que q torna-se grande, $\Gamma(\vec{q}) \rightarrow 0$. A forma de $\Gamma(\vec{q})$ no limite de London e segundo a teoria BCS está representada na figura 5.6(a).

A transformada de Fourier da equação (5.43) tem a forma

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = \int \Gamma(\vec{r} - \vec{r}') \vec{A}(\vec{r}') d^3 r',$$

que reproduz a eletrodinâmica não-local de Pippard. Na equação acima, $\Gamma(\vec{r} - \vec{r}')$ é a transformada de Fourier de $\Gamma(\vec{q})$. No limite de London, $\Gamma(\vec{q})$ é uma constante, de modo que $\Gamma(\vec{r} - \vec{r}')$ é uma função delta, tal como representado na figura 5.6(b). Neste limite $\vec{j}_s(\vec{r})$ dependerá apenas do valor local de $\vec{A}(\vec{r})$. No caso geral, porém, a teoria BCS prevê uma relação não-local entre \vec{j}_s e \vec{A} . O alcance de $\Gamma(\vec{r})$

definirá o comprimento de coerência ξ_{BCS} , o qual mede a distância na qual deve haver correlação de fase entre os elétrons pareados. Isto corresponde aproximadamente à extensão espacial da função de onda de um par de Cooper. De acordo com a teoria BCS, o comprimento de coerência é definido como

$$\xi_{BCS} = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \quad (5.45)$$

Embora possuindo o mesmo significado físico e sendo também independente da temperatura, ξ_{BCS} não é quantitativamente idêntico ao comprimento ξ_0 que é dado pela equação e é derivado do princípio da incerteza [ver equação (2.27)]. É fácil mostrar que

$$\xi_{BCS} = 0.18 \xi_0.$$

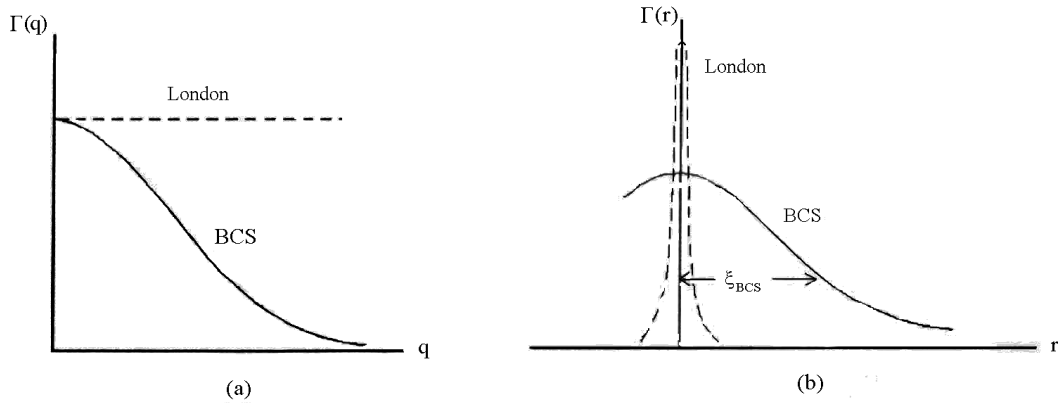


Figura 5.6. Função resposta da relação entre potencial vetor e densidade de corrente (a) no espaço recíproco e (b) no espaço real. O limite local de London é comparado à previsão genérica da teoria BCS.

6.3.5 O Comprimento de Penetração na Teoria BCS

No limite de London e em temperatura nula, o comprimento de penetração é associado à equação (5.44). Nesta equação, $\psi_{\vec{q}}$ é uma componente de Fourier de uma função de onda de muitos elétrons que difere perturbativamente do estado fundamental BCS. Isto nos conduz a associar a transformada de Fourier de $|\psi_{\vec{q}}|^2$ com a densidade total de elétrons, n , e não à densidade de super-elétrons, n_s , como na teoria G-L. Então, de acordo com a teoria BCS, o comprimento de penetração de London em $T = 0$ é dado por

$$\lambda_L^{(BCS)}(0) = \left(\frac{m}{2n\mu_0 e^2} \right)^{1/2}, \quad (5.46)$$

que deve ser comparado com a equação (3.12), onde substituímos $m^*=2m$ e $e^*=2e$.

A equação (5.46) permite que o comprimento de penetração de London em $T = 0$ seja calculável a partir da teoria eletrônica para os sistemas metálicos normais.

Em temperaturas próximas a T_c pode-se mostrar que o comprimento de penetração diverge tal como prevê a teoria de Ginzburg-Landau [ver equação (3.8)]

$$\lambda_L^{(BCS)}(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_L^{(BCS)}(0) \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-1/2}. \quad (5.47)$$

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tal como foi apresentada, a teoria BCS parece depender criticamente da existência de estados de Bloch bem definidos $|\vec{k}, \uparrow\rangle$ e $|\vec{k}, \downarrow\rangle$. Entretanto, a supercondutividade é frequentemente observada em sistemas fortemente desordenados, ditos “*sujos*”, onde o livre caminho médio dos elétrons no estado normal, l , é tão curto que \vec{k} deixa de ser um bom número quântico. A desordem, via diminuição de l , tende a localizar os elétrons, alargando sua dispersão em momento. Diversos sistemas desordenados, tais como ligas, sistemas amorfos, sistemas granulares e outros, tornam-se supercondutores em baixas temperaturas. Isto ocorre porque o que realmente importa para o pareamento é que os dois estados de um elétron sejam relacionados um ao outro pela simetria de reversão temporal. Tudo o que é necessário para a supercondutividade é que um elétron, cujo spin tenha sido revertido, seja capaz de retrair sua trajetória no material, não importando quão tortuosa esta tenha sido. Portanto, se os auto-estados do sistema podem ser classificados em termos de pares que obedeçam à simetria de reversão temporal e se a energia de Fermi estiver colocada numa região de alta densidade de estados, não há objeção de princípio para a formação de uma fase condensada supercondutora.

Contudo, se no material existirem campos magnéticos internos, como num sistema ferromagnético, a simetria de reversão temporal não se aplicará, pois estes campos não são revertidos quando ocorrer o processo hipotético em que o movimento eletrônico é revertido para retrair a trajetória inicial. Isto explica

porque, em geral, pequenas quantidades de impurezas magnéticas são suficientes para desestabilizar e destruir o estado supercondutor.