

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DO PARÂMETRO DE ORDEM
E DO MOMENTO MAGNÉTICO EM
BOROCARBETOS PSEUDOQUATERNÁRIOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cláudia Lange dos Santos

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**ESTUDO DO PARÂMETRO DE ORDEM
E DO MOMENTO MAGNÉTICO EM
BOROCARBETOS PSEUDOQUATERNÁRIOS**

por

Cláudia Lange dos Santos

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Celso Arami Marques da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2007

© 2007

Todos os direitos autorais reservados a Cláudia Lange dos Santos. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito por parte do autor.

Endereço: Rua Henrique Dias, n. 172, apto 205, Centro, Santa Maria, RS, 97010-220

Fone (0xx) 55 9123-8275; E-mail: lange@mail.ufsm.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DO PARÂMETRO DE ORDEM
E DO MOMENTO MAGNÉTICO EM
BOROCARBETOS PSEUDOQUATERNÁRIOS**

elaborada por
Cláudia Lange dos Santos

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Celso Arami Marques da Silva, Dr.
(Presidente/Orientador)

Gilberto Luiz Ferreira Fraga, Dr. (UFRGS)

Sergio Garcia Magalhães, Dr. (UFMS)

Santa Maria, 27 de Março de 2007

*À minha família e ao Jonas por serem fundamentais
no meu desenvolvimento pessoal e profissional.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço ao professor Celso A. M. da Silva pela amizade, paciência e orientação e sobretudo pelas valiosas aulas de conhecimentos gerais desde o tempo de graduação.

Agradeço também:

- ao professor Affonso A. Gomes que mesmo distante auxiliou nas dificuldades encontradas no decorrer do desenvolvimento deste trabalho;
- ao professor Paulo César Piquini pelos ensinamentos e discussões;
- aos meus amigos e colegas do laboratório pela amizade e também pelas dúvidas esclarecidas, as quais são tão freqüentes em nossa área de trabalho;
- aos colegas de graduação e aos amigos, pelo incentivo e amizade;
- aos professores do Departamento de Física, que muito contribuíram para a minha formação profissional;
- à Saionara, secretária do Programa de Pós-Graduação em Física, pela atenção e disponibilidade;
- ao Jonas, meu noivo, pelo incentivo, amor e compreensão;
- aos meus familiares, que sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida;
- aos meus pais Arildo e Lisamara e ao meu irmão Moisés, a quem com palavras não conseguiria expressar todo meu amor;
- ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DO PARÂMETRO DE ORDEM E DO MOMENTO MAGNÉTICO EM BOROCARBETOS PSEUDOQUATERNÁRIOS

AUTORA: CLÁUDIA LANGE DOS SANTOS
ORIENTADOR: CELSO ARAMI MARQUES DA SILVA
Santa Maria, 27 de Março de 2007.

Medidas experimentais mostram que impurezas de Mn formam momento magnético quando substituem o Ni no borocarbeto pseudoquaternário $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$, enquanto que as impurezas de Fe e de Co não exibem tal comportamento. Neste trabalho foi feito um estudo teórico da variação do parâmetro de ordem supercondutor e da possível formação de momento magnético nos sítios dessas impurezas para $T < T_c$. Para isso, utilizamos o método LAPW, baseado na Teoria do Funcional da Densidade, para calcular a densidade de estados do composto puro. Para descrever o sistema supercondutor foi utilizado o modelo de Hubbard atrativo. Os efeitos de desordem induzidos pela adição de impurezas de metais de transição M no material, foram tratados dentro da aproximação do potencial coerente. Usando o formalismo de Nambu para representar o hamiltoniano e as funções de Green associadas aos propagadores do sistema efetivo (g) e do sistema perturbado (G), calculamos o momento magnético das impurezas através dos termos diagonais e as variações do parâmetro de ordem efetivo a partir do termo fora da diagonal. Os resultados obtidos comprovam o que é observado experimentalmente, ou seja, o Mn forma momento magnético que aumenta com a concentração, enquanto que nas impurezas de Fe e Co nenhuma magnetização foi observada. Além disso, o parâmetro de ordem diminui com a concentração de Mn e Fe .

Além desse estudo, também investigamos, através de um cálculo de primeiros princípios (LAPW), a possível formação de momento magnético neste composto para concentrações de 25 e 12.5%. Os resultados obtidos mostraram que para $x = 25\%$, tanto as impurezas de Mn quanto as de Fe , apresentaram um momento magnético. A magnetização no sítio do Co foi bastante pequena comparada com as duas anteriores e dessa forma pode-se concluir que esta impureza não forma momento quando diluída neste sistema.

Palavras-chave: borocarbeto; parâmetro de ordem; momento magnético; aproximação CPA

ABSTRACT

Master's Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

STUDY OF ORDER PARAMETER AND MAGNETIC MOMENT IN PSEUDOQUATERNARY BOROCARBIDES

AUTHOR: CLÁUDIA LANGE DOS SANTOS
ADVISER: CELSO ARAMI MARQUES DA SILVA
Santa Maria, March 27th 2007.

Experimental data show that the dissolved impurities of the Mn presents a magnetic moment when substitute the Ni atom in pseudoquaternary borocarbide $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$, this is not observed if the impurities are Fe and Co . In this work we do a theoretical study of the superconducting order parameter variation and a possible formation of impurities magnetic moment to $T < T_c$. We have used the LAPW method, based in Density Functional Theory, to calculate the density of state of pure compound. To describe the superconductor system it was used the attractive Hubbard model. To describe the effects of the disorder induced by the dissolved impurities was used the coherent potential approximation. Using the Nambu's formalism to represent the Hamiltonian and the Green's functions of the effective medium (g) and of the perturbed system (G), we calculate the magnetic moment of the impurities from the diagonal terms and the variation of the order parameter from the off-diagonal one. The calculated data to magnetic moment show a qualitative agreement with the experimental results to Mn impurities. To the Fe and Co cases no magnetic moment was observed, in agreement with the experimental results too. The calculated order parameter shows a decrease with concentration to the Mn and Fe atoms.

We investigate, through of the a calculation first principles (LAPW), the possible formation of the magnetic moment in this compound to concentration of 25 and 12.5%. The obtained results show that to concentration of 25%, both the impurities, Mn and Fe , presents a magnetic moment. The magnetization on the Co site was small when compared with the above cases. In this way we conclude that the Co atom not present a magnetic moment in this system.

Keywords: borocarbides; order parameter; magnetic moment, CPA approximation

SUMÁRIO

1	REVISÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO YNi_2B_2C	12
1.1	Borocarbeto de Níquel	13
1.1.1	Estrutura cristalina	14
1.1.2	O borocarbeto YNi_2B_2C	16
1.1.3	Desordem e supercondutividade no sistema $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$	22
2	METODOLOGIA I - PRIMEIROS PRINCÍPIOS	27
2.1	Introdução	27
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	30
2.3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	31
2.3.2	Equações de Khon-Sham	33
2.3.3	Aproximações para o potencial de <i>exchange</i> -correlação	36
2.4	Métodos para a solução das equações de Khon-Sham	38
2.5	Método das Ondas Planas Aumentadas e Linearizadas	40
2.5.1	Método APW	40
2.5.2	Método LAPW	42
2.5.3	Código WIEN97	45
3	METODOLOGIA II - APROXIMAÇÃO CPA	46
3.1	O problema de Koster-Slater	46
3.2	Formulação CPA	50

4	CÁLCULO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS	53
4.1	Cálculo do borocarbeto puro	53
4.2	Cálculo do composto $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$	55
4.2.1	O borocarbeto $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$	57
4.2.2	O borocarbeto $Y_2(Ni_{0.75}Co_{0.25})_4B_4C_2$	58
4.2.3	O borocarbeto $Y_2(Ni_{0.75}Fe_{0.25})_4B_4C_2$	60
4.3	Cálculo do composto $Y_4(Ni_{0.875}Mn_{0.125})_8B_8C_4$	61
5	CÁLCULO DO MOMENTO MAGNÉTICO E DO PARÂMETRO DE ORDEM	64
5.1	Modelo Teórico	64
5.2	Resultados Numéricos	70
6	CONCLUSÃO	72
A	SUPERCONDUTIVIDADE	81
A.1	Um pouco da história dos supercondutores	81
A.2	Teoria de London	84
A.3	Teoria de Ginzburg-Landau (GL)	86
A.3.1	Equações de Ginzburg-Landau	87
A.4	Supercondutores do tipo I e tipo II	92
A.4.1	Supercondutores do tipo I	92
A.4.2	Supercondutores do tipo II	93
A.5	Teoria BCS	95

APRESENTAÇÃO

Vários estudos têm sido realizados para investigar os efeitos de impurezas de transição no borocarbeto supercondutor $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$. Além do decréscimo da temperatura crítica com o aumento da concentração de impurezas, observou-se também que a impureza de Mn forma momento magnético neste material enquanto que para os elementos de Fe e Co nenhuma magnetização foi observada.

Baseados nestes trabalhos, realizamos um estudo teórico acerca do composto pseudoquaternário $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$ para $M = Mn, Fe$ e Co com duas finalidades: estudar a variação do parâmetro de ordem supercondutor desse sistema e a possível formação de momento magnético no sítio dessas impurezas para concentrações finitas.

Para o cálculo dessas duas grandezas foi usado a aproximação do potencial coerente, técnica bastante utilizada para tratar problemas com desordem substitucional. Nesta aproximação, o sistema desordenado é descrito em termos de um sistema efetivo ordenado, o qual é caracterizado por uma auto-energia. Para a realização deste cálculo, foi utilizado a densidade de estados do composto puro YNi_2B_2C para que a estrutura eletrônica fosse descrita da forma mais realista possível. Tal informação foi obtida de um cálculo de primeiros princípios usando o Método das Ondas Planas Aumentadas e Linearizadas - LAPW. Este método une as vantagens dos métodos de base fixa com a precisão dos resultados dos métodos de base móvel.

Além do cálculo acima, estudamos também o comportamento magnético dos compostos $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$ para concentrações de 25 e 12.5% de Mn, Fe e Co . Para a realização deste cálculo, utilizamos no método LAPW, a técnica da supercélula para incorporar a desordem na rede do Ni . As concentrações escolhidas foram determinantes para a construção das células unitárias desses sistemas.

Esta dissertação está dividida em seis Capítulos mais um Apêndice. O primeiro Capítulo foi destinado a uma revisão das principais propriedades físicas do borocarbeto YNi_2B_2C , envolvendo desde aspectos da estrutura cristalina até efeitos de desordem nas subredes desse material. No Capítulo 2, foi feita uma descrição detalhada de como um sistema de muitas partículas pode ser tratado através de um cálculo de primeiros princípios. Esta descrição compreende desde os conceitos básicos da Mecânica Quântica

até o desenvolvimento dos métodos utilizados para tratar estes sistemas.

O terceiro Capítulo foi dedicado à descrição de problemas com uma perturbação localizada induzida pela adição de impurezas. O problema de Koster-Slater é apresentado de forma detalhada e em seguida é descrito o formalismo da aproximação do potencial coerente.

No quarto Capítulo apresentamos nossos resultados acerca da formação de momento magnético em impurezas no borocarbeto $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$ calculados por primeiros princípios. Os resultados acerca da variação do parâmetro de ordem supercondutor do material referido acima bem como os valores do momento magnético das impurezas são apresentados no quinto Capítulo. Por último, no sexto Capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho.

No Apêndice, é feita uma revisão do fenômeno da supercondutividade, incluindo desde fatos históricos até os principais aspectos da teoria microscópica que descreve os supercondutores convencionais. Embora a supercondutividade seja um tema bem estabelecido na literatura, o objetivo desse apêndice é possibilitar ao leitor um primeiro contato com o fenômeno. Além disso, a sua leitura poderá auxiliar a compreensão das propriedades do composto, as quais estão descritas no primeiro Capítulo.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO YNi_2B_2C

Os borocarbeto quaternários, descobertos no início da década de 90 [1,2], têm despertado o interesse de vários pesquisadores em virtude de suas propriedades supercondutoras e magnéticas. A descoberta destes compostos, foi na verdade, resultado dos estudos feitos em amostras de YNi_4B , as quais revelavam indícios de ser um material supercondutor ao apresentar uma queda nas curvas de resistividade e susceptibilidade magnética na região de $12K$ [3]. Entretanto, o volume da amostra que apresentava supercondutividade era muito pequeno, em torno de 2% apenas, indicando que algo estava faltando para que o composto fosse um “supercondutor verdadeiro”. A resposta para este problema veio pouco tempo depois quando Nagarajan e colaboradores [1], depois de várias tentativas a fim de se melhorar as propriedades supercondutoras desse material, observaram o fenômeno em amostras de $YNi_4BC_{0.2}$ com $T_c \approx 12.5K$ e $YNi_2B_3C_{0.2}$ com $T_c \approx 13.5K$. Poucos dias depois, Cava e colaboradores relataram seus resultados acerca da supercondutividade com temperatura crítica de $23K$ no composto $YPd_5B_3C_{0.3}$ [2] e em materiais com fórmula estequiométrica RNi_2B_2C , onde $R = Lu, Y, Tm, Er$ e Ho com $T_c \approx 16.6K, 15.6K, 11K, 10.5K$ e $8K$, respectivamente [4].

1.1 Borocarbeto de Níquel

A série RNi_2B_2C está entre as classes de materiais mais estudadas na última década devido a grande variedade de fenômenos físicos exibidos por estes compostos. Embora Cava tenha descoberto apenas materiais supercondutores nesta série, estudos posteriores revelaram um grande número de características interessantes exibidas por estes sistemas, sendo que o fenômeno da supercondutividade foi encontrado para $R = Sc, Y, Ce, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ e Th , mas não para $R = La, Pr, Nd, Sm, Yb, U, Gd$ e Tb . Além disso, vários compostos apresentaram peculiaridades que vale a pena ressaltar, tais como: compostos com R igual a Lu e Y são supercondutores não magnéticos [5]; nos borocarbeto com $R = Dy, Ho, Er$ e Tm existe a coexistência entre supercondutividade e magnetismo [6]. Quando R for igual a Pr, Nd, Sm, Gd e Tb , o composto apresenta ordem antiferromagnética [7]. Os borocarbeto onde R é igual a Ce e Yb apresentam características bem mais atípicas do que os demais, sendo que o primeiro apresenta flutuações de valência enquanto que o segundo revelou um comportamento do tipo férmion pesado [8, 9]. Outra particularidade desses materiais é a possibilidade de se colocar impurezas de metais de transição no sítio do Ni ou elementos de terras-raras no sítio de R assim como ocorre nos intermetálicos de Laves [10] e nos compostos Heusler [11].

De um modo geral, estes borocarbeto são considerados supercondutores convencionais, ou seja, seu comportamento pode ser explicado pela teoria BCS, sendo que o acoplamento elétron-fônon é apontado como sendo o responsável pela formação dos pares de Cooper [9]. Entretanto, estudos recentes [12–17] apresentam divergências acerca deste fato mostrando que essa é uma questão que ainda permanece indefinida.

Cálculos de estrutura eletrônica mostraram que estes compostos possuem um caráter metálico apresentando um pico na densidade de estados no nível de Fermi. O alto valor de $N(E_F)$ é apontado como sendo o responsável pelas altas temperaturas críticas exibidas por estes materiais, o que vem a fortalecer a sua classificação como supercondutores convencionais, onde T_c aumenta com $N(E_F)$, como é mostrado no Apêndice.

Para o $LaNi_2B_2C$, o valor da densidade de estados no nível de Fermi é aproximadamente metade do valor apresentado pelo $LuNi_2B_2C$ o que explicaria o fato dele não ser um material supercondutor. Entretanto, o $LaPt_2B_2C$ com $T_c \approx 11K$ tem um $N(E_F)$ similar ao do $LaNi_2B_2C$, o que mostra que os parâmetros ω_c e V afetam o valor de T_c ou

o mecanismo da supercondutividade é um pouco mais complexo.

1.1.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina desses materiais é uma tetragonal de corpo centrado (BCT), pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$, com planos RC alternados por camadas de Ni_2B_2 . A estrutura desses compostos pode ser visualizada na figura 1.1.

Estes materiais são caracterizados por três parâmetros, os parâmetros a e c , e o parâmetro $z = 0.353$ que determina as posições dos átomos de boro em relação aos átomos de ítrio e de níquel. Sua estrutura é anisotrópica com a razão c/a aproximadamente igual a 3. Em geral, os parâmetros c e z diminuem linearmente com o aumento do raio do terra rara correspondente, enquanto que o valor de a aumenta linearmente com o crescimento do raio, com exceção do $R = Ce$. Sendo assim, indo do Lu para o La , a estrutura mostra uma contração ao longo de c . Embora essa variação não afete de maneira significativa a distância $B - C$ e $B - Ni$, ela provoca uma redução no ângulo do tetraedro NiB_4 de 108.8° do Lu para 102° do La , o que é esperado que influencie na estrutura eletrônica da série RNi_2B_2C [9].

Medidas experimentais utilizando a técnica de difração de nêutrons mostraram que todos os sítios cristalográficos estão ocupados, entretanto, esta técnica pode não ser sensível o suficiente para determinar defeitos nas sub-redes dos átomos de boro e carbono [9]. Apesar da estrutura de camadas dos compostos RNi_2B_2C remeter à supercondução em planos como ocorre nos supercondutores de alta temperatura crítica, cálculos de estrutura de bandas mostraram uma clara natureza tridimensional nestes materiais [18], sendo que a largura de banda na direção z é da mesma ordem de grandeza do que as larguras de banda na plano xy . Além disso, ao contrário do Cu nos cupratos, o átomo de Ni não possui momento magnético local nestes sistemas [19].

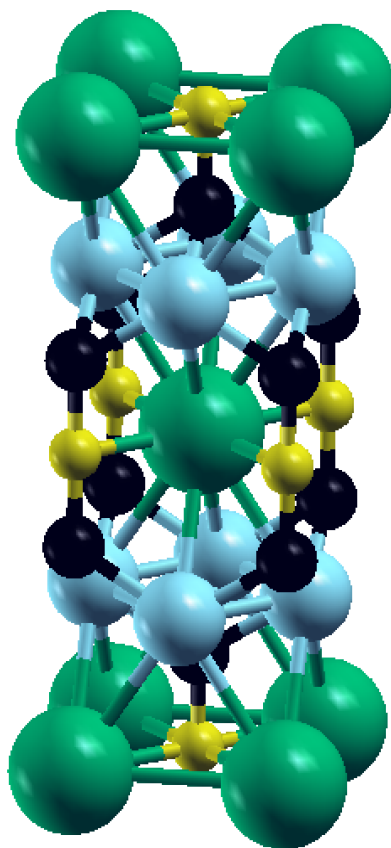


Figura 1.1: Estrutura cristalina dos RNi_2B_2C . As esferas verdes representam os átomos de terra-rara, as azuis os de Ni , as pretas os de B e as amarelas representam os átomos de C .

1.1.2 O borocarbeto YNi_2B_2C

O borocarbeto YNi_2B_2C (Y1221) é considerado um supercondutor do tipo II com $H_{c2}(T=0) \sim 10T$. $H_{c2}(T)$ é anisotrópico tanto em c e no plano ab como também dentro deste plano [9]. Sua estrutura cristalina praticamente não muda sob o efeito de pressão de até 6 GPa à temperatura ambiente e T_c varia pouco estando o composto sob uma pressão de aproximadamente $\pm 0.03K/GPa$ [8].

A observação do efeito isotópico do boro [9] bem como a medida da constante de acoplamento elétron-fônon λ entre 0.5–0.8 [14] neste material, têm contribuído para classificá-lo como um supercondutor convencional. Entretanto, estudos recentes vem apontando comportamentos que desviam do padrão BCS. O primeiro deles é a curvatura positiva de $H_{c2}(T)$ perto de T_c [8] que não pode ser descrito pela teoria BCS. Acredita-se que esta curvatura se origina da forma da superfície de Fermi, que provoca uma forte dispersão na velocidade de Fermi.

Além disso, enquanto estudos iniciais sugeriam um *gap* supercondutor do tipo *s-wave* isotrópico, característica da supercondutividade convencional, medidas de condutividade térmica [12], calor específico [13], espectroscopia de tunelamento [14], e espectroscopia de ponto de contato [15–17] forneceram fortes evidências de um *gap* anisotrópico para este composto, o que caracteriza os supercondutores não convencionais.

A espectroscopia de ponto de contato direcional (DPCS - *Directional Point-Contact Spectroscopy*), através da passagem de corrente elétrica ao longo de diferentes direções cristalográficas, fornece o espectro de condutância ($dI/dV \times V$). Esta técnica é bastante poderosa para investigar a anisotropia no *gap* em supercondutores não convencionais, uma vez que permite medir diretamente o seu valor em diferentes direções \vec{k} sobre um largo intervalo de temperatura e campo magnético.

Mukhopadhyay e *et al* [16] usaram a técnica DPCS para estudar a dependência do *gap* supercondutor com o campo magnético ao longo dos eixos [001] e [100] de um mono cristal de YNi_2B_2C aplicando corrente elétrica ao longo dos eixos a e c até um campo magnético de 7T. Eles observaram a existência de dois *gaps*, sendo que o *gap* menor, $\Delta_{I\parallel a}$, decresce rapidamente com o campo aplicado e vai a zero quando $H \sim 3.25T$, que é bem menor que $H_{c2}(T)$. O *gap* maior, $\Delta_{I\parallel c}$, decresce lentamente com H . A figura 1.2 mostra a dependência de Δ com o campo.

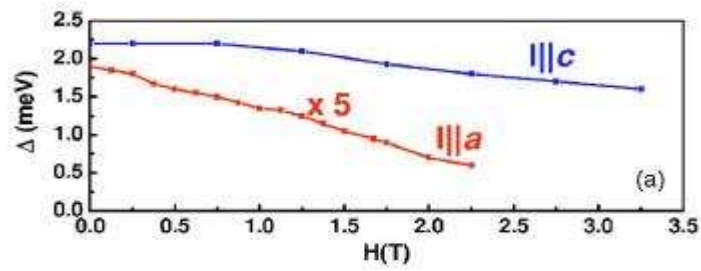


Figura 1.2: Variação do *gap* supercondutor com campo magnético aplicado [16].

Desse resultado é importante observar que $2\Delta_{I\parallel c}/k_B T_c \sim 3.6$ é próximo do valor BCS, onde $2\Delta/k_B T_c \sim 3.52$ sugerindo que T_c e $H_{c2}(T)$ são governados pelo *gap* maior assim como acontece com o supercondutor MgB_2 .

Um estudo realizado recentemente também utilizando espectroscopia de ponto de contato [17], revelou que $\Delta_{[100]} \approx 1.5\text{meV}$ quando $I \parallel a$ e $\Delta_{[001]} \approx 2.4\text{meV}$ quando $I \parallel c$ confirmando a simetria *s-wave* anisotrópica. A dependência do *gap* supercondutor com a temperatura também foi estabelecida, conforme é mostrado na figura 1.3. Como pode ser visto, esta dependência é do tipo BCS, entretanto, o *gap* menor desvia um pouco desse padrão ao aproximar-se de T_c . Este comportamento é característico de supercondutividade multibanda.

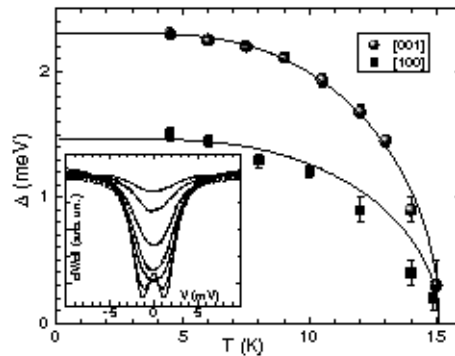


Figura 1.3: Dependência dos *gaps* supercondutores com a temperatura no composto YNi_2B_2C . A linha sólida representa o padrão BCS [17].

O parâmetro de ordem anisotrópico proposto para o YNi_2B_2C pode ser visto na figura 1.4. A função $\Delta(\vec{k})$ é dado por,

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{1}{2}\Delta(1 + \sin^4 \theta \cos(4\phi)), \quad (1.1)$$

onde θ é o ângulo polar e ϕ é o ângulo azimutal no espaço k .

Como pode ser visto pela expressão (1.1), o *gap* apresenta quatro pontos que resultam num $\Delta(\vec{k})$ nulo. Isto acontece quando $(\theta, \phi) = (\pi/2, \pm\pi/4)$ e $(\theta, \phi) = (\pi/2, \pm3\pi/4)$. Estes pontos são chamados de nodos e foram observados experimentalmente no YNi_2B_2C medindo-se a variação angular da condutividade térmica para um campo magnético aplicado em diferentes ângulos ϕ [12]. Por outro lado, Maki e colaboradores [20] tem mostrado que a colocação de impurezas neste material provoca mudanças bastante significativas na simetria do seu parâmetro de ordem. Um *gap* com caráter predominantemente *s-wave* foi observado em amostras nas quais o *Ni* foi substituído por uma pequena quantidade de *Pt* no composto $Y(Ni_{(1-x)}Pt_x)_2B_2C$ [21].

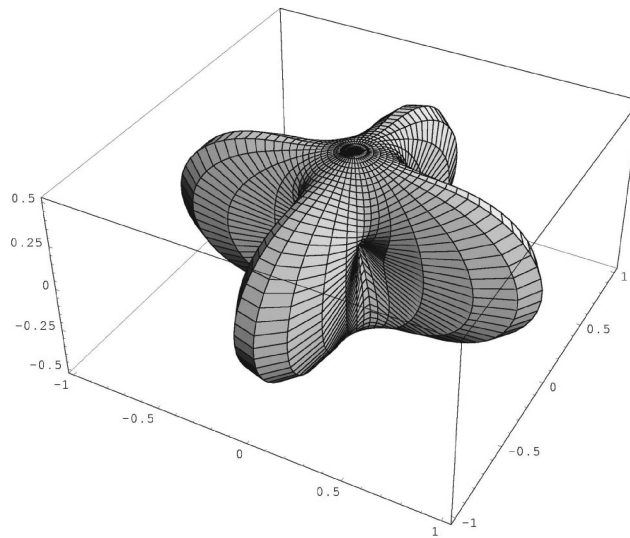


Figura 1.4: Parâmetro de ordem *s-wave* anisotrópico ou *s+g-wave* [22].

A dependência do calor específico com o campo magnético $\gamma(H) \sim \sqrt{H}$ no estado misto [13], também apresenta um comportamento não esperado para este composto. Esta característica é típica de um estado superconductor com excitações nodais, similar à supercondutividade *d-wave* nos cupratos de alta temperatura crítica. A simetria *s+g-wave*

descrita pela equação (1.1), foi construída de modo a explicar tal comportamento.

A informação obtida da estrutura de bandas é muito importante para determinar as propriedades eletrônicas dos materiais. A figura 1.5 mostra a estrutura de bandas do composto YNi_2B_2C . A banda mais baixa é derivada dos estados $2s$ do C e está bem separada das demais bandas que participam da condução, indicando que o carbono não está no estado hibridizado sp^3 . Logo acima desta banda, localiza-se uma banda parabólica vinda principalmente dos estados $2s$ do B , a qual também se encontra separada das demais. A energia de Fermi é cruzada por três bandas, as quais possuem um caráter predominantemente $3d$ do Ni e $4d$ do Y .

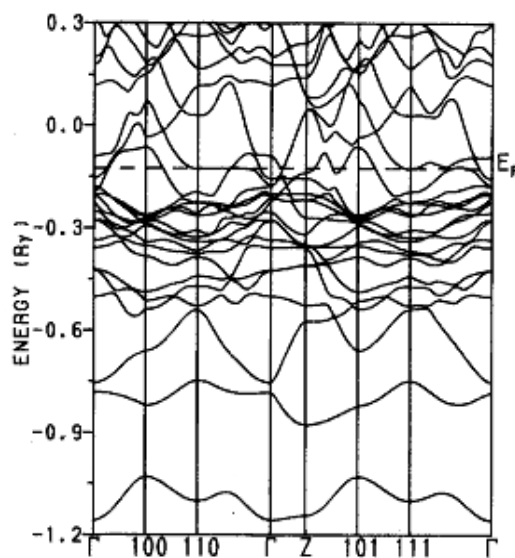


Figura 1.5: Estrutura de bandas do composto YNi_2B_2C [23].

Ao analisar a figura acima na direção $\Gamma - 110$ é possível observar um estado totalmente localizado representado por uma curva sem oscilações. Isto quer dizer que existem muitos estados com a mesma energia, ou seja, uma densidade de estados alta, o que se reflete em um pico na densidade de estados deste composto no nível de Fermi como pode ser visto na figura 1.6, calculada com o método LAPW.

A principal contribuição para o pico existente na energia de Fermi vem dos elétrons $3d$ do Ni embora os elétrons $4d$ do Y e $2p$ do B e C também contribuem, porém em menor proporção. Esta contribuição dos elétrons na $N(E_F)$ é de aproximadamente 58%, 30%, 10% e 2% para o Ni , Y , B , e C , respectivamente e pode ser vista na figura 1.7.

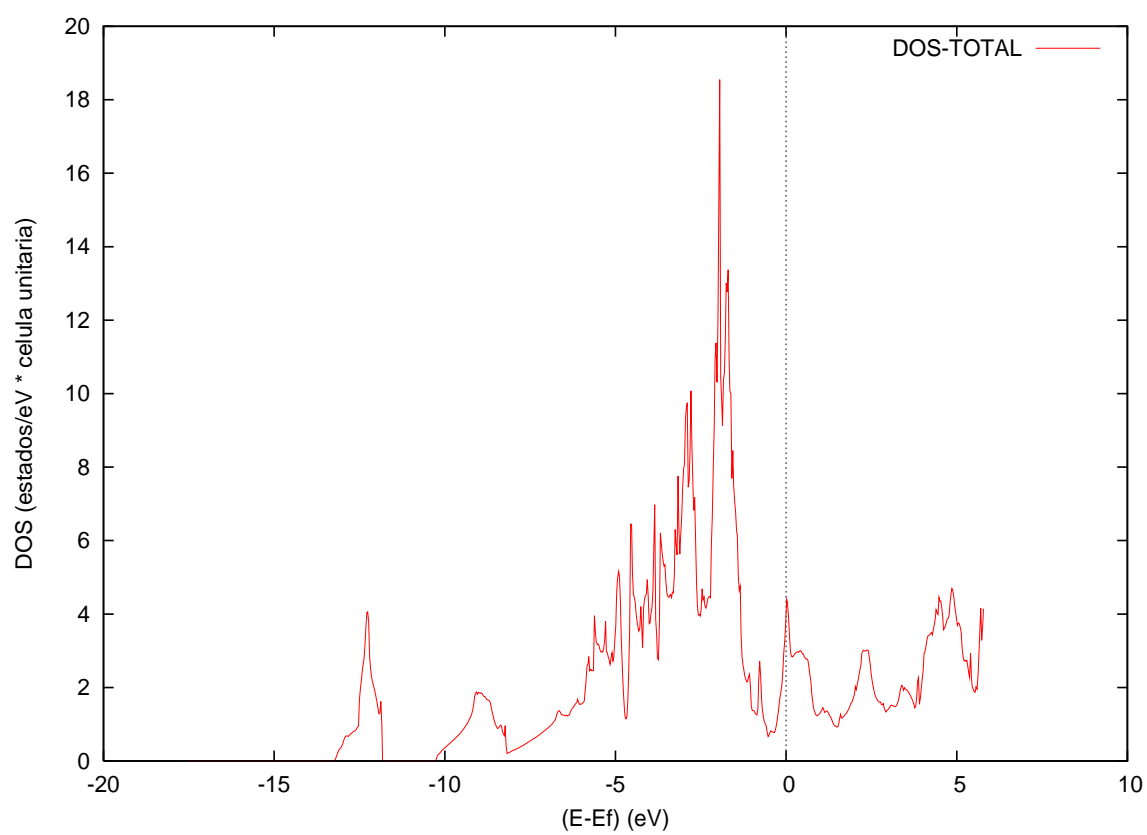


Figura 1.6: Densidade de estados do composto YNi_2B_2C .

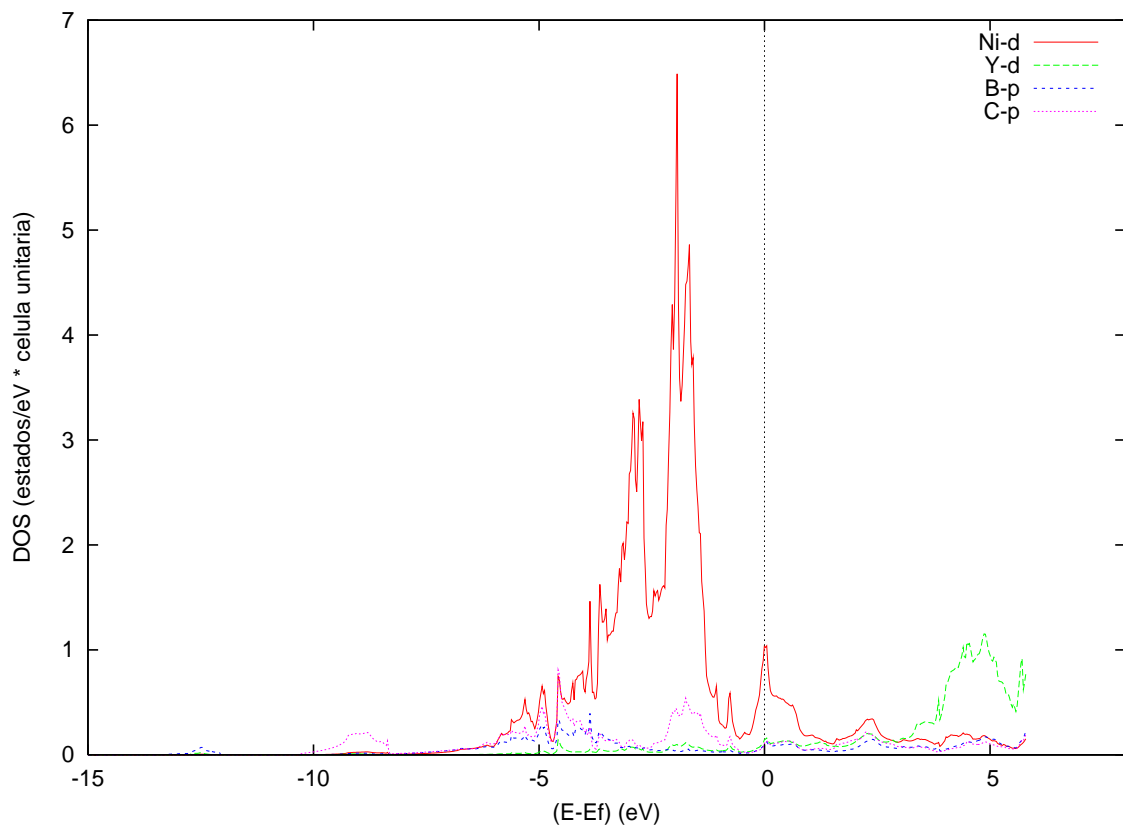


Figura 1.7: Densidade de estados parcial. A linha vermelha representa a densidade $3d$ do Ni , a verde a $4d$ do Y , a azul a $2p$ do B e a linha lilás representa a densidade $2p$ do C .

1.1.3 Desordem e supercondutividade no sistema $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$

Geralmente depois da descoberta de um dado material, vários estudos são realizados com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas, ou seja, modificar este material de modo a torná-lo útil em aplicações futuras. As modificações nas propriedades de um material pode ser feita de várias maneiras, como por exemplo, aplicar uma tensão mecânica na estrutura do material, aplicar campos elétricos e magnéticos observando como este reage à aplicação destes campos, fazer um processo de dopagem ao substituir átomos de sua estrutura por outros, entre outras.

Com o borocarbeto $Y1221$ não foi diferente. Depois da sua descoberta, vários estudos foram feitos colocando impurezas substitucionalmente na rede cristalina deste composto. Exemplos deste fato se tem ao analisar trabalhos anteriores que mostraram que o Mn forma momento magnético quando substituído no borocarbeto pseudoquaternário $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$ [24, 25] enquanto que os átomos de Fe [26, 27] e Co [27–29] não exibem tal comportamento. Além disso, observou-se que a T_c diminui com o aumento da concentração de impurezas. Schmidt e colaboradores [29] verificaram através de medidas da susceptibilidade magnética que a temperatura crítica do composto $Y(Ni_{(1-x)}Co_x)_2B_2C$ cai de $15K$ quando se tem apenas Ni na amostra para $T_c < 1.2K$ para $x > 0.2$.

A diminuição da temperatura crítica mediante o efeito de desordem na rede do Ni é bastante compreensível, uma vez que os elétrons $3d$ do Ni tem um efeito dominante na densidade de estados próximo ao nível de Fermi. Usando o modelo de banda rígida, quando átomos de Ni são substituídos por outros átomos, ocorre uma mudança no número de ocupação e conseqüentemente um deslocamento da energia de Fermi. Se observarmos a figura 1.6, ao deslocar a energia de Fermi para baixo ou para cima, implicará em uma diminuição de $N(E_F)$ e dessa forma diminuindo o valor de T_c .

A tabela 1.1 apresenta os valores dos parâmetros de rede a e c , de T_c , do momento magnético do Mn e do campo magnético crítico $H_{c1}(T = 0)$ para uma dada concentração do composto $Y(Ni_{(1-x)}Mn_x)_2B_2C$.

x	a	c	T_c	μ	$H_{c1}(0)$
0.00	3.5271	10.5428	16.18	0.00	224.4
0.01	3.5266	10.5449	15.48	0.40	167.3
0.05	3.5272	10.5477	12.70	0.68	96.7
0.10	3.5264	10.5525	8.70	1.16	-
0.15	3.5275	10.5605	5.7	0.69	-

Tabela 1.1: Parâmetros de rede a e c (\AA), temperatura crítica T_c (K), momento magnético μ (μ_B/Mn) e o campo magnético crítico H_{c1} (Oe) para $T = 0$ [25].

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura crítica para diferentes concentrações de Mn e a variação do momento magnético da impureza com o valor de x do sistema referido acima, são mostradas nas figuras 1.8 e 1.9, respectivamente.

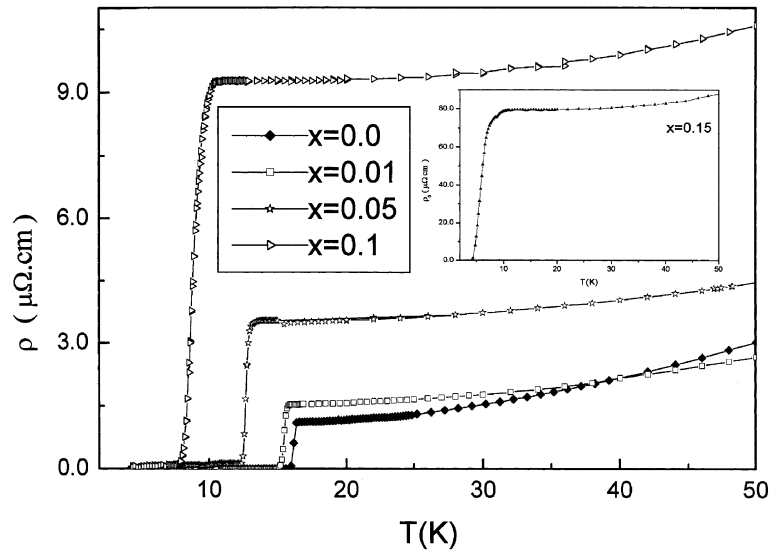


Figura 1.8: Variação da resistividade em função da temperatura para $x = 0.0, 0.01, 0.05$ e 0.1 . O gráfico menor mostra esta dependência quando $x = 0.15$ [25].

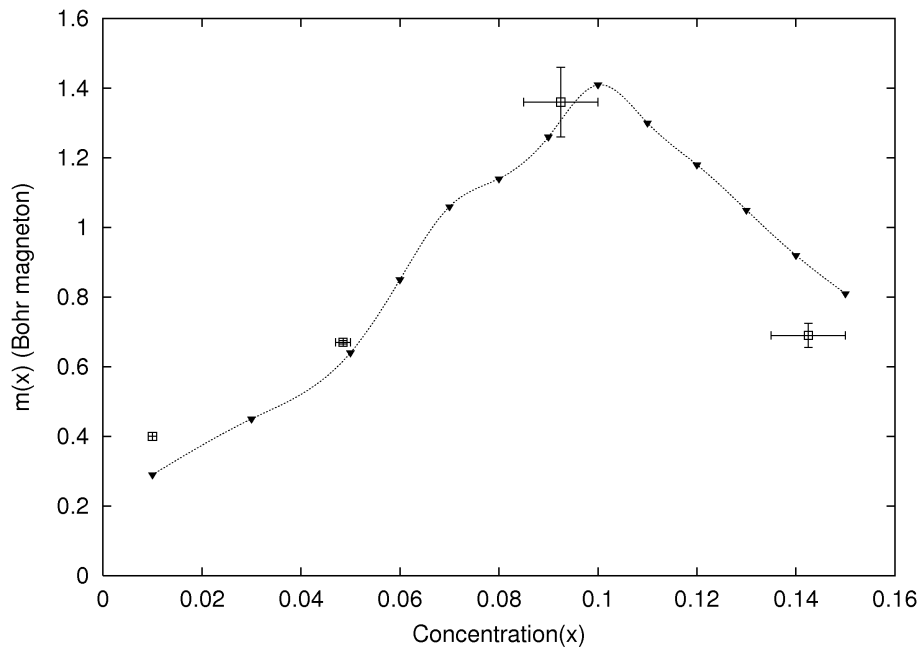


Figura 1.9: Valores obtidos experimentalmente para o momento magnético do Mn com as barras de erro (quadrados abertos) e os resultados obtidos através do modelo teórico (triângulos fechados) [24].

A dependência do momento magnético com a concentração mostrou uma boa concordância do resultado teórico com os valores experimentais conforme pode ser observado na figura 1.9. A princípio tenderíamos a pensar que quanto maior a concentração, maior seria o valor de $m(x)$. Isto acontece até um certo limite e então o momento magnético começa a decrescer novamente. Rocha e colaboradores [24] explicaram este efeito usando o modelo das duas subredes dentro da aproximação do potencial coerente. Eles concluíram que este efeito é resultado da competição entre o empilhamento de estados $3d$ em torno do nível de Fermi devido ao caráter repulsivo do potencial da impureza e o *hopping* entre as duas redes que tende a decrescer a densidade de estados local. Além disso, os autores enfatizaram que os mesmos elétrons que superconduzem são também os responsáveis pela formação de momento.

Embora seja mais comum substituir o Ni por metais de transição no borocarbeto puro YNi_2B_2C , também tem sido realizado estudos onde são colocados elementos de terras-raras no sítio do Y . A figura 1.10 mostra como T_c varia com a concentração das impurezas de Mn, Fe, Co e Cu no sítio do Ni e Lu e Ho no sítio do Y .

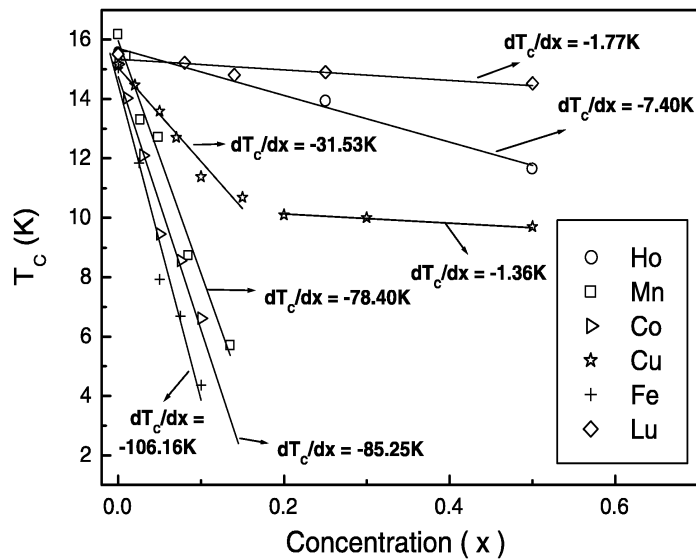


Figura 1.10: Temperatura crítica em função da concentração de impurezas de Mn , Fe , Co e Cu no sítio do Ni e Lu e Ho no sítio do Y [25].

Ao analisar a figura acima é possível notar que o decréscimo da temperatura crítica é mais acentuado quando o níquel é substituído do que quando a substituição é feita na rede do ítrio. Uma possível interpretação para esta questão é que como os pares supercondutores tem um caráter predominantemente $3d$, as trocas na rede do Ni alteram de maneira muito mais significativa o fenômeno da supercondutividade. Quando o Y é substituído por uma impureza magnética, como é o caso do Ho , a variação de T_c com a concentração é maior devido à quebra de pares. Quando uma impureza não magnética como o Lu é introduzida na subrede do Y , esta não provoca a quebra dos pares, sendo que a queda de T_c está associada ao fato da impureza induzir uma perturbação na interação elétron-fônon [25].

Outra situação interessante e que serviu de motivação para a realização do nosso trabalho está relacionado ao fato de que impurezas de Fe e Co , que não formam momento magnético quando substituídos neste composto, produzem um efeito muito maior no decréscimo de T_c do que o Mn que forma momento magnético. Isto parece ser contraditório uma vez que o magnetismo tenderia a quebrar os pares e se esperaria justamente que o efeito fosse maior para o caso do Mn . Além disso, o Mn tem uma diferença maior do número atômico em relação ao Ni , $\Delta Z = 3$ do que o Fe , $\Delta Z = 2$ e o Co , $\Delta Z = 1$ e mesmo assim o efeito é maior para as duas impurezas não magnéticas.

Gangopadhyay e *et al* [28] já haviam observado tal situação trocando o Ni por Co e Cu . Eles mostraram experimentalmente que $dT_c/dx = -45K$ para o Co e $dT_c/dx = -19K$ para o Cu . Uma assimetria na DOS em torno do nível de Fermi, que afetaria a variação de T_c , seria uma das possíveis explicações para tal observação. Entretanto, os autores também consideram a possibilidade de que a dopagem pode afetar o acoplamento elétron-fônon, de modo que isto pode estar influenciando este decréscimo de T_c mais acentuado para o Co do que para o Cu .

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA I - PRIMEIROS PRINCÍPIOS

O desenvolvimento da Mecânica Quântica no início do século XX permitiu o estudo de sistemas físicos do ponto de vista microscópico. Desde então, o grande desafio na física de materiais tem sido explicar as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas de moléculas e sólidos a partir de seus constituintes, os átomos. No entanto, a solução exata da equação da Schrödinger para um sistema de muitas partículas, onde a interação coulombiana entre os elétrons, núcleos, e elétron-núcleo está presente, é impraticável. Assim, vários métodos foram sendo desenvolvidos para tratar estes sistemas, porém somente a partir das últimas décadas é que o avanço computacional tem permitido uma maior eficiência na utilização desse métodos.

Neste capítulo será feita uma descrição detalhada de como é resolvida a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons através de um cálculo de primeiros princípios (*ab initio*), ou seja, sem a utilização de parâmetros empíricos. Iniciaremos pelos conceitos básicos da Mecânica Quântica até os métodos utilizados para resolver o problema e em particular o método LAPW. Para isso nos baseamos nas referências [30–42].

2.1 Introdução

Resolver um sistema em Mecânica Quântica, significa encontrar a solução da equação de Schrödinger, ou seja, encontrar a função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ para esse sistema, a partir da qual é possível obter todas as informações necessárias para caracterizá-lo,

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano.

Geralmente nos sistemas físicos de interesse, a energia potencial não depende do tempo e então $\Psi(\vec{r}, t)$ pode ser escrita como um produto de duas funções, uma dependendo somente das coordenadas espaciais e a outra dependendo somente do tempo, ou seja, $\Psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})T(t)$. Substituindo este produto na equação acima obtém-se duas equações, uma para $T(t)$ e outra para $\phi(\vec{r})$. A solução da parte temporal é simples e válida para qualquer sistema a ser estudado. A outra equação que deve ser resolvida é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo e é dada por,

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde E é a energia total do sistema.

Se o sistema de interesse for formado por muitas partículas, um sólido por exemplo, o hamiltoniano completo desse sistema será,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde M_i é a massa do núcleo localizado na posição \vec{R}_i e m_e é a massa do elétron em \vec{r}_i . Os dois primeiros termos são os operadores associados à energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os termos restantes descrevem a interação Coulombiana entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo.

O hamiltoniano acima descreve um sistema de N núcleos interagindo entre si e com ZN elétrons que também interagem uns com os outros, ou seja, trata-se de um problema de muitos corpos. Encontrar a função de onda $\Psi(\vec{r})$ para um sistema descrito por este hamiltoniano é inviável em termos computacionais e então se faz necessário a utilização de certas aproximações e métodos de solução para torná-lo menos complexo. A primeira aproximação a ser feita é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em desprezar o movimento dos núcleos. Esta consideração é razoável, uma vez que a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons e conseqüentemente suas velocidades são sempre muito menores do que as velocidades eletrônicas. Sendo assim, para os elétrons é como se os núcleos estivessem fixos e para os núcleos é como se os elétrons estivessem sempre no seu estado fundamental, ou seja, o movimento eletrônico ocorre simultaneamente com as mudanças nas configurações nucleares. Esta aproximação também é chamada de aproximação adiabática.

Fazendo uso desta consideração, o primeiro termo do hamiltoniano acima é nulo e o último é uma constante, e o problema de interesse pode ser pensado como um conjunto de ZN elétrons que interagem entre si e estão sujeitos a um potencial externo devido aos núcleos. Dessa forma, o hamiltoniano passa a ser,

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_V + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_U. \quad (2.4)$$

Ignorar o movimento dos núcleos tornou o sistema muito mais simples do que o original, porém ainda de difícil tratamento.

Para deixar o hamiltoniano acima de uma forma ainda mais tratável na solução da equação de Schrödinger, foram desenvolvidos alguns métodos, dentro dos quais merecem destaque o Método de Hartree-Fock (HF), que ainda hoje é muito usado na determinação das propriedades eletrônicas dos materiais e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) que praticamente domina os cálculos de primeiros princípios na área da física do estado sólido. Os métodos do tipo HF estão baseados na determinação da função de onda de muitos corpos, a qual depende de $3N$ variáveis, três coordenadas espaciais para os N elétrons, o que implica num esforço computacional muito grande, sendo praticamente impossível resolver eficientemente um sistema com um grande números de partículas.

A Teoria do Funcional da Densidade oferece uma abordagem diferenciada para o tratamento do problema; como o próprio nome sugere, a densidade eletrônica passa a ser a quantidade física relevante aos invés da função de onda. A vantagem está no fato de

que a densidade depende somente de três variáveis e além disso, é uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata do que a função de onda do sistema.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A maneira usual de resolver um problema quântico é especificar o sistema pela definição do potencial externo $V(\vec{r})$, montar o hamiltoniano conveniente, resolver a equação de Schrödinger encontrando $\Psi(\vec{r})$ e calcular o valor esperado dos observáveis de interesse com esta função de onda. Resumindo pode-se esquematizar assim:

$$V(\vec{r}) \xrightarrow{\hat{H}\Psi=E\Psi} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{observáveis.}$$

A DFT, como mencionado acima, apresenta um caminho alternativo para resolver o problema. Atualmente ela é considerada como sendo o método mais bem sucedido em cálculos de estrutura eletrônica devido à sua alta eficiência computacional juntamente com os bons resultados fornecidos. Ela foi estabelecida a partir de dois trabalhos, um de K. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [34], e outro de W. Khon e J. Sham em 1965 [35]. O ponto de partida para o seu desenvolvimento foi o método de Thomas-Fermi (TF) da década de 20 (Thomas - 1927; Fermi - 1928), um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons. No modelo de TF, os elétrons se movem independentemente uns dos outros sob a ação de um potencial tipo poço quadrado infinito, cuja solução é bem conhecida. Sua importância para a formulação da Teoria do Funcional da Densidade se deve ao fato de que foi neste método que surgiu a idéia de se escrever a energia do sistema em termos da densidade eletrônica.

Na Teoria do Funcional da Densidade, supõe-se que os sistemas físicos diferem um do outro pelo potencial externo $V(\vec{r})$, tratando a energia cinética \hat{T} e o potencial elétron-elétron U como sendo universais, isto é, tem a mesma forma qualquer que seja o sistema de muitos elétrons em questão. Além disso, ela faz um mapeamento do sistema interagente através de um sistema de elétrons que não interagem entre si, mas que está sujeito a um potencial externo tal que a densidade de partículas para o estado fundamental desse sistema seja a mesma do sistema interagente. Sendo assim, ela transforma uma equação de N corpos em N equações de um corpo. Esta teoria pode ser sintetizada assim:

$$\rho(\vec{r}) \implies \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \implies V(\vec{r}).$$

Antes de entrar nos teoremas a partir dos quais a teoria está fundamentada, é interessante lembrar o que há de fundamental no método HF a fim de comparações posteriores.

O método de Hartree-Fock foi desenvolvido em 1930 por V. A. Fock e ainda hoje é usado com certa frequência em cálculos de estrutura eletrônica, principalmente de estruturas moleculares. Este método é na verdade, uma extensão do método de Hartree de 1928, na qual a função de onda do sistema era representada como um produto das funções de um único elétron. O que mudou no HF, foi simplesmente o fato de que neste método, a antissimetria da função de onda é levada em consideração, pois esta é escrita como um determinante de Slater. A idéia básica neste caso, é tratar o sistema de muitos elétrons em termos de um problema efetivo de um único elétron, ou seja, aproximação de campo médio. Isto implica que a correlação eletrônica, isto é, o quanto a energia cinética de um elétron é afetada pelos demais, não é tratada. Já a interação dos elétrons devido ao seu spin, também chamada de interação de *exchange* ou interação de troca, é tratada de forma exata.

Com base nesta pequena síntese do método HF, é possível apontar dois aspectos distintos que diferem um método do outro: na DFT, a grandeza física relevante é a densidade eletrônica e não mais a função de onda. Além disso, ela calcula tanto a interação de *exchange* como a correlação de forma aproximada.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Teorema 1: *O potencial externo $V(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é determinado de maneira unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.*

Uma consequência deste teorema, é que o valor esperado de qualquer observável físico é um funcional de ρ_0 , ou seja,

$$\langle \Psi_0[\rho_0] | \hat{O} | \Psi_0[\rho_0] \rangle = O[\rho_0]. \quad (2.5)$$

Este teorema envolve a questão da invertibilidade, ou seja, tendo a função de onda obtém-se a densidade e vice-versa. Normalmente é comum nos depararmos com a primeira situação, tendo a função de onda do sistema, encontra-se com certa facilidade a densidade de elétrons. A segunda situação, que consiste em encontrar a função de onda a partir da densidade não é tão óbvia quanto a primeira, e para demonstrá-la, é necessário mostrar que dois mapeamentos são biunívocos e, portanto, invertíveis.

O primeiro dos mapeamentos citados acima relaciona o conjunto de potenciais externos $\{V\}$ para qual o sistema tem estado fundamental não degenerado e o conjunto das autofunções $\{\Psi_0\}$ associadas a esses estados fundamentais, ou seja, $\{V\} \mapsto \{\Psi_0\}$. O segundo faz a relação de $\{\Psi_0\}$ com o conjunto das densidades associadas às autofunções $\{\rho_0(\vec{r})\}$ e assim fica definido o mapeamento $\{\Psi_0\} \mapsto \{\rho_0(\vec{r})\}$. A prova da invertibilidade não será feita aqui, porém ela é simples e está feita com bastante clareza em [30], págs 8 a 10.

A idéia fundamental que deve ficar estabelecida a partir deste teorema é que a função de onda $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ pode ser calculada a partir da densidade de partícula $\rho_0(\vec{r})$, ou seja, a função de onda é um funcional da densidade: $\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0]$. Além disso, tanto a função de onda como a densidade têm a mesma informação sobre o sistema sendo possível assim, encontrar o valor esperado de qualquer observável físico a partir da densidade eletrônica do estado fundamental.

Podemos utilizar a equação (2.5) para ver como fica o funcional da energia total para o estado fundamental, fazendo $\hat{O} = \hat{H}$,

$$E_0[\rho_0, V] = \langle \Psi_0[\rho_0] | \hat{T} + U | \Psi_0[\rho_0] \rangle + \langle \Psi_0[\rho_0] | V | \Psi_0[\rho_0] \rangle \quad (2.6)$$

ou

$$E_0[\rho_0, V] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

onde F_{HK} é o funcional de Hohenberg-Kohn que é um termo universal válido para qualquer sistema uma vez que ele não depende das coordenadas nucleares do potencial externo.

Teorema 2: A qualquer densidade tentativa $\rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$ corresponde uma energia $E[\rho(\vec{r})]$, tal que $E[\rho(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0(\vec{r})]$.

$\rho_0(\vec{r})$ e $E_0[\rho_0(\vec{r})]$ são, respectivamente, a densidade eletrônica e a energia total do estado fundamental.

O princípio variacional que determina a energia do estado fundamental é feito em duas etapas: A primeira minimização se faz em relação as funções de onda $\Psi(\vec{r})$ que levam à densidade eletrônica tentativa $\rho(\vec{r})$ e a segunda em relação a todas as densidades eletrônicas. Este processo é chamado de busca com vínculo. Portanto, se $\rho(\vec{r})$ não for a densidade do estado fundamental, $E_0 < E$, conforme afirma o segundo teorema.

2.3.2 Equações de Khon-Sham

As equações de Khon-Sham foram desenvolvidas em 1965 e a partir delas é possível obter a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. Na aproximação de Khon-Sham, a energia cinética \hat{T} é dividida em duas partes: uma delas representa a energia cinética de um gás de partículas não interagentes \hat{T}_s e a outra descreve a energia de correlação \hat{V}_c . O potencial elétron-elétron U por sua vez, também pode ser escrito como a soma de dois termos: V_H e V_x , onde o primeiro termo descreve a interação coulombiana entre os elétrons, também chamado de potencial de Hartree e o segundo termo a interação de *exchange*.

Com as considerações acima, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade da seguinte forma,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + V[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde $V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho]$ é o potencial de *exchange*-correlação.

O funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, pois o termo $T_s[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. O termo $V_{xc}[\rho]$ é mais complicado pois é nele que está contido todas as informações excluídas dos outros termos.

A densidade de partícula do estado fundamental pode ser encontrada minimizando a expressão (2.8),

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0, \quad (2.9)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange introduzido para incorporar o vínculo da conservação do número de partículas.

Para facilitar a compreensão da derivação das equações de KS é conveniente iniciar com um caso mais simples, por exemplo, o caso de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $V(\vec{r})$. A expressão (2.8) torna-se:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Substituindo (2.10) em (2.9) e minimizando obtém-se,

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta\rho_0} + V(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.11)$$

Escrevendo $T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}$ e dada a densidade de carga do estado fundamental para um sistema não interagente,

$$\rho_0^s = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.12)$$

a solução da equação (2.11), satisfazendo o vínculo da conservação do número de partículas e a expressão (2.12) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.13)$$

A energia do estado fundamental é dada pela soma dos autovalores,

$$E[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (2.14)$$

Para o caso de elétrons que interagem entre si mas que será mapeado por um sistema auxiliar não interagente, a energia é dada pela expressão (2.8). Fazendo a minimização desse funcional tem-se,

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0. \quad (2.15)$$

Esta equação é equivalente à equação (2.11), com a diferença de que agora tem-se um potencial efetivo no lugar de $V(\vec{r})$, o potencial de Khon-Sham, definido como:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.16)$$

onde por definição, $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0}$.

Por analogia à equação (2.13) vem,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

com

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.18)$$

As expressões (2.16), (2.17) e (2.18) são conhecidas como as equações de Khon-Sham, as funções $\phi_i(\vec{r})$, orbitais de Khon-Sham, e as energias ϵ_i , autovalores de Khon-Sham.

A equação (2.18) não pode ser resolvida sem o conhecimento da funções $\phi_i(\vec{r})$, mas para construir $V_{eff}(\vec{r})$ é preciso saber $\rho_0(\vec{r})$ que depende de $\phi_i(\vec{r})$. Assim, trata-se de um problema de autoconsistência.

O procedimento correto para a determinação da densidade do estado fundamental é:

- propõe-se um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$;
- constrói-se o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$;
- resolve-se a equação (2.17) determinando as funções $\phi_i(\vec{r})$;
- com as funções $\phi_i(\vec{r})$ determina-se uma nova densidade $\rho_N(\vec{r})$;
- compara-se a nova densidade com a densidade inicial, se $\rho_i(\vec{r}) \approx \rho_N(\vec{r})$, então $\rho_N(\vec{r})$ é a densidade procurada, caso contrário, o ciclo recomeça utilizando $\rho_N(\vec{r})$ como o valor inicial e assim por diante até que a convergência seja alcançada.

Após a determinação autoconsistente de $\rho_0(\vec{r})$, a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores ϵ_i .

Para derivar a expressão para a energia do estado fundamental, escrevemos uma equação análoga à expressão (2.14), ou seja:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Substituindo o valor de $V(\vec{r})$ dado em (2.16) na equação (2.8) para $\rho = \rho_0$,

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= T_s[\rho_0] + \int [V_{eff}(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Usando (2.19) na equação acima chega-se a expressão para a energia total do estado fundamental:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho_0(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho_0]. \quad (2.21)$$

Esta expressão mostra que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Khon-Sham, de modo que esses autovalores, assim como as autofunções, não tem qualquer significado físico. A equação (2.17), a partir da qual estas grandezas são calculadas, é uma equação de Schrödinger auxiliar de uma única partícula, cuja utilidade é determinar as autofunções que permitem o cálculo da densidade eletrônica real do sistema no seu estado fundamental.

A Teoria do Funcional da Densidade é, em princípio exata, mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de *exchange*-correlação o qual não tem uma forma conhecida, sendo que a mais popular é a aproximação da densidade local, também conhecida por LDA - *Local Density Approximation*.

2.3.3 Aproximações para o potencial de *exchange*-correlação

A aproximação da densidade local, é uma aproximação que se faz para o tratamento do termo de *exchange*-correlação $V_{xc}[\rho]$, o qual contém todos os inconvenientes que não estão incorporados nos demais termos.

Pela LDA, o funcional $V_{xc}[\rho]$ tem a seguinte forma:

$$V_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.22)$$

onde $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de *exchange*-correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\vec{r})$.

Assim, nessa aproximação, a energia de *exchange*-correlação para um gás de elétrons interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$, numa pequena região ao redor da posição \vec{r} , é suposta ser igual à energia de *exchange*-correlação de um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade. Para entender a idéia básica da LDA, pode-se pensar que o sistema de interesse seja dividido em pequenos volumes infinitesimais, de modo que sobre cada um desses volumes a densidade de partícula possa ser considerada constante. A contribuição de cada um desses volumes para a energia de *exchange*-correlação é igual à energia de *exchange*-correlação de um volume idêntico preenchido por um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade do sistema original.

Na expressão (2.22), a função $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é tratada separadamente, ou seja, $v_{xc}(\rho(\vec{r})) = v_x(\rho(\vec{r})) + v_c(\rho(\vec{r}))$. A contribuição do termo de troca é bem conhecida e dada por,

$$v_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}, \quad (2.23)$$

que é a energia de *exchange* para uma gás de elétrons homogêneo, [30].

O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem mesmo para este caso. De qualquer forma, é bastante usada a parametrização de Perdew e Zunger [36], construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo Quântico por Ceperley e Alder [37] para um gás de elétrons homogêneo.

A princípio poderia se pensar que esta é uma aproximação válida somente para sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, porém ela descreve de maneira satisfatória sistemas atômicos e moleculares onde a densidade de partícula varia rapidamente com a posição.

Existe uma série de características bem estabelecidas acerca desta aproximação que são de caráter geral. Dentre elas pode-se afirmar que ela descreve muito bem sistemas homogêneos sendo que tende a superestimar as energias de ionização em átomos e as energias de ligação em moléculas e sólidos, com erros de 10 a 20%.

A aproximação da densidade local pode ser generalizada de forma a incluir o spin (LSDA - *Local Spin Density Approximation*), e então a expressão (2.22) passa a ser,

$$V_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho_{\uparrow}(\vec{r})\rho_{\downarrow}(\vec{r})v_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Se a densidade de carga do sistema for fortemente não uniforme, a energia de *exchange*-correlação calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme pode não ser uma boa escolha. Uma forma de melhorar a LDA é fazendo com que a contribuição de v_{xc} de cada volume não dependa somente da densidade local, mas também da densidade nos volumes vizinhos. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*). Nesta aproximação $V_{xc}[\rho]$ é escrito assim,

$$V_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.25)$$

Esta aproximação depende da escolha de $v_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA. Dentre as parametrizações para GGA, a mais popular é a de Perdew-Burke-Ernzerhof [38].

A GGA, em comparação com a LDA, descreve melhor energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição.

Dentre as aproximações descritas acima, não tem como dizer qual delas é melhor ou pior, cada uma tem suas particularidades que irão depender do problema que será estudado.

2.4 Métodos para a solução das equações de Khon-Sham

Até o momento, foi descrito como um problema de muitos corpos pode ser abordado utilizando a DFT juntamente com a aproximação de Born-Oppenheimer. Para tratar um sistema usando a DFT, existem basicamente dois tipos de aproximações envolvidas nos cálculos. A primeira delas, foi descrita na secção anterior, a qual diz respeito ao tratamento que será dado ao termo de *exchange*-correlação. A segunda aproximação envolve métodos para resolver a equação (2.17) e nesta etapa o fator determinante é a escolha conveniente das funções de base na qual serão expandidos os orbitais $\phi_i(\vec{r})$.

Para resolver a equação (2.17), as funções $\phi_i(\vec{r})$, devem ser escritas como uma combinação linear de uma base conhecida, ou seja,

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_m c_m \phi_m(\vec{r}). \quad (2.26)$$

Substituindo (2.26) em (2.17) obtém-se uma equação secular para os coeficientes c_m . Tendo o valor dos coeficientes, pode-se encontrar as funções $\phi_i(\vec{r})$ a partir de (2.26). Com as $\phi_i(\vec{r})$ encontra-se a densidade eletrônica do estado fundamental através da expressão (2.18).

Os métodos mencionados acima em geral são divididos em três grupos: os métodos de base fixa, os métodos de base móvel e os métodos lineares.

Métodos de base fixa: Nos métodos de base fixa, a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base independentes de energia. A vantagem desses métodos é o fato deles se resumirem na resolução de uma equação de autovalores, que normalmente pode ser resolvida de maneira simples. A desvantagem é a necessidade de um grande número de funções de base para o sistema ser completo. Dentre os métodos de base fixa pode-se citar o Método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO - *Linear Combination Orbital Atomic*) ou Método *Tight-Binding*, como também é conhecido;

Métodos de base móvel: Nos métodos de base móvel, a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base dependentes de energia. Ao contrário dos métodos de base fixa, a resolução de um sistema não linear é mais complexa do que a de uma equação de autovalores, porém as soluções são muito mais precisas e geralmente são necessárias poucas funções de base para o sistema ser completo. Como exemplo pode-se citar o Método das Ondas Planas Aumentadas (APW - *Augmented Plane Wave*) e o Método de Korringa-Kohn-Rostoker - KKR.

Métodos Lineares: Nos métodos lineares, a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base independentes de energia, mas que foram obtidas a partir de funções dependentes de energia. Na verdade, as funções base dependem linearmente da energia, mas como são tomadas em um valor fixo de energia, esta dependência desaparece. Estes métodos unem as vantagens dos métodos de base fixa com os de base móvel, uma vez que levam uma matriz hamiltoniana tipo base fixa com a vantagem de

não ser tão necessário tantas funções de base para o sistema ser completo. Assim, combinam a simplicidade numérica com a precisão dos resultados. Dentre os métodos lineares pode-se citar o Método de Orbitais Muffin-tin Linearizados (LMTO - *Linearized Muffin-Tin Orbital*), que é a versão linearizada do Método KKR e o Método das Ondas Planas Aumentadas e Linearizadas (LAPW - *Linearized Augmented Plane Wave*), que é a versão linearizada do método APW.

Na prática, a resolução das equações de Khon-Sham é feito por um código computacional. Estes códigos é que estão baseados nos mais diversos métodos para tratar o problema em questão, dentre os quais pode-se citar o SIESTA, WIEN97 e WIEN2K, VASP, Crystal, entre outros.

Neste trabalho, o método utilizado para a realização dos cálculos foi o LAPW através do código WIEN97. Este teve sua origem no APW o qual será descrito na próxima secção.

2.5 Método das Ondas Planas Aumentadas e Linearizadas

2.5.1 Método APW

O método APW foi proposto inicialmente por Slater em 1937 [40], e se baseia na aproximação *muffin-tin* para o potencial real do cristal. Neste método, o cristal é dividido em duas regiões distintas: (I) esferas *muffin-tin* centradas nos sítios atômicos e (II) região intersticial, conforme pode ser observado na figura 2.1.

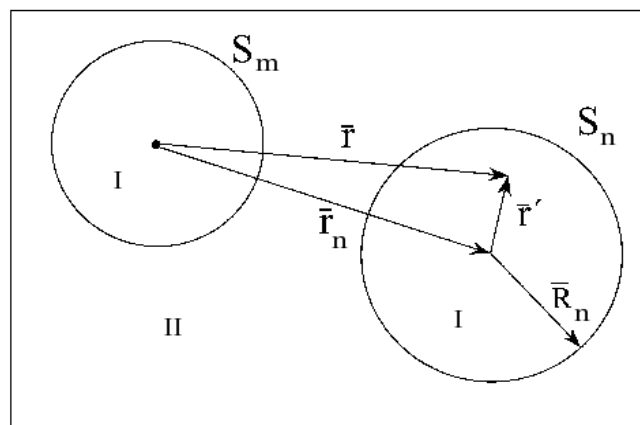


Figura 2.1: Divisão do cristal em duas regiões: esferas *muffin-tin* e região intersticial [31].

Em I, o potencial é considerado esfericamente simétrico enquanto que em II é constante e usualmente ajustado para ser nulo. Fora das esferas, as funções de base são simplesmente ondas planas enquanto que em seu interior são combinações lineares das soluções da equação radial de Schrödinger, que são denominadas de ondas parciais. Dessa forma, a função de onda do cristal é representada como uma combinação de ondas planas (solução na região II) e ondas parciais (solução na região I).

O raio da região esférica em torno de um átomo no cristal é arbitrário, porém sua escolha deve ser de tal forma a não ocorrer sobreposição (*overlap*) entre as esferas.

O vetor da origem do sistema de coordenadas até um ponto qualquer da célula é representado por \vec{r} , \vec{r}_n é o vetor da origem até o centro da n-ésima esfera e a diferença entre eles é dado por \vec{r}' .

A solução da equação de Schrödinger varia de um problema para outro devido somente ao potencial externo característico de cada sistema. Para o caso de um potencial esfericamente simétrico e de potencial nulo, as soluções são bem conhecidas e é a partir delas que se constrói as funções de base utilizadas no método APW. Sendo assim, a função base dentro da n-ésima esfera tem a forma

$$\psi_I = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) u_{nl}(\vec{r}', E), \quad (2.27)$$

onde as funções Y_{lm} são os harmônicos esféricos e os A_{lm} são coeficientes a determinar pela condição de casamento das duas soluções.

As funções $u_{nl}(\vec{r}', E)$ são as soluções da equação radial de Schrödinger para uma dada energia E ,

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du_{nl}}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V \right] u_{nl} = E u_{nl}, \quad (2.28)$$

onde V é o potencial de simetria esférica.

A equação acima tem duas soluções independentes, uma regular na origem e a outra regular no infinito. Como a origem faz parte do problema em questão, somente a solução regular na origem será usada para tratar o sistema.

Fora das esferas, o potencial V é nulo e a solução da equação de Schrödinger para um potencial nulo é dada em termos de ondas planas. Sendo assim, a base utilizada na região II será:

$$\psi_{II} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.29)$$

Uma função APW no entanto, deve ser uma combinação das equações (2.27) e (2.29), e para obtê-la, é necessário fazer o casamento das duas soluções na superfície das esferas. Para este procedimento, deve-se primeiramente escrever a solução da região intersticial em termos dos harmônicos esféricos, ou seja,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr') Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.30)$$

onde $j_l(kr')$ são as funções esféricas de Bessel de ordem l .

Calculando a expressão acima na superfície da n -ésima esfera e depois igualando-a a ψ_I em (2.27), obtém-se

$$A_{lm} = 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} i^l Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) \frac{j_l(kS_n)}{u_{nl}(S_n, E)}, \quad (2.31)$$

onde S_n é o raio da n -ésima esfera.

Substituindo (2.31) em (2.27), chega-se a função APW dentro da esfera,

$$\psi_I = 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \sum_{lm} i^l \frac{j_l(kS_n)}{u_{nl}(S_n, E)} u_{nl}(\vec{r}', E) Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.32)$$

Dessa forma, a base usada neste método pode ser resumida assim:

$$\psi^{APW}(\vec{r}, E) = \begin{cases} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \sum_{lm} i^l \frac{j_l(kS_n)}{u_{nl}(S_n, E)} u_{nl}(\vec{r}', E) Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{lm}(\theta, \phi) & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (2.33)$$

2.5.2 Método LAPW

No método APW, a função de onda do cristal é dependente da energia (pois a base utilizada depende da energia), o que significa que ele está inserido na classe dos métodos de base móvel. Este método pode ser melhorado se a função de onda se tornar independente da energia, e isso é possível, se as funções de base que serão usadas forem escritas como uma série de Taylor em torno de uma dada energia E_l , sendo que somente o termo de 1ª ordem é levado em consideração. Esta é a idéia básica do método LAPW, o qual foi proposto por O. K. Andersen em 1975 [41].

A quantidade $u_{nl}(\vec{r}', E)$ será então escrita como

$$u_{nl}(\vec{r}', E) = u_{nl}(\vec{r}', E_l) + (E_l - E) \underbrace{\frac{\partial u_{nl}(\vec{r}', E)}{\partial E} \Big|_{E_l - E}}_{\dot{u}_{nl}(\vec{r}', E_l)}. \quad (2.34)$$

Substituindo (2.34) em (2.27) obtém-se,

$$\psi_I = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [A_{lm} u_{nl}(\vec{r}', E_l) + B_{lm} \dot{u}_{nl}(\vec{r}', E_l)] Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.35)$$

onde $u_{nl}(\vec{r}', E_l)$ é a solução da equação radial de Schrödinger para a energia E_l e $\dot{u}_{nl}(\vec{r}', E_l)$ é a derivada de u_{nl} com relação à energia tomada também em E_l .

O fato das funções de base não dependerem da energia no LAPW custa um certo preço: a diferença de energia ($E_l - E$) é desconhecida, e então uma constante indeterminada B_{lm} deve ser introduzida.

Na região entre as esferas, as funções de base continuam sendo ondas planas e dadas pela expressão (2.29).

A função LAPW pode ser sintetizada pela expressão abaixo,

$$\psi^{LAPW}(\vec{r}) = \begin{cases} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [A_{lm} u_{nl}(\vec{r}', E_l) + B_{lm} \dot{u}_{nl}(\vec{r}', E_l)] Y_{lm}(\theta, \phi) & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (2.36)$$

É importante salientar que E_l não é uma constante e seu valor pode variar dependendo do caráter da função de onda a ser descrito. O valor de E_l para uma banda s será diferente do valor de E_l para uma banda p , sendo que geralmente ele é escolhido como sendo o centro da banda.

Depois que a escolha da base já estiver estabelecida, a solução autoconsistente das equações de Khon-Sham pode ser realizada. A figura 2.2 mostra de forma esquemática como o processo de autoconsistência é realizado.

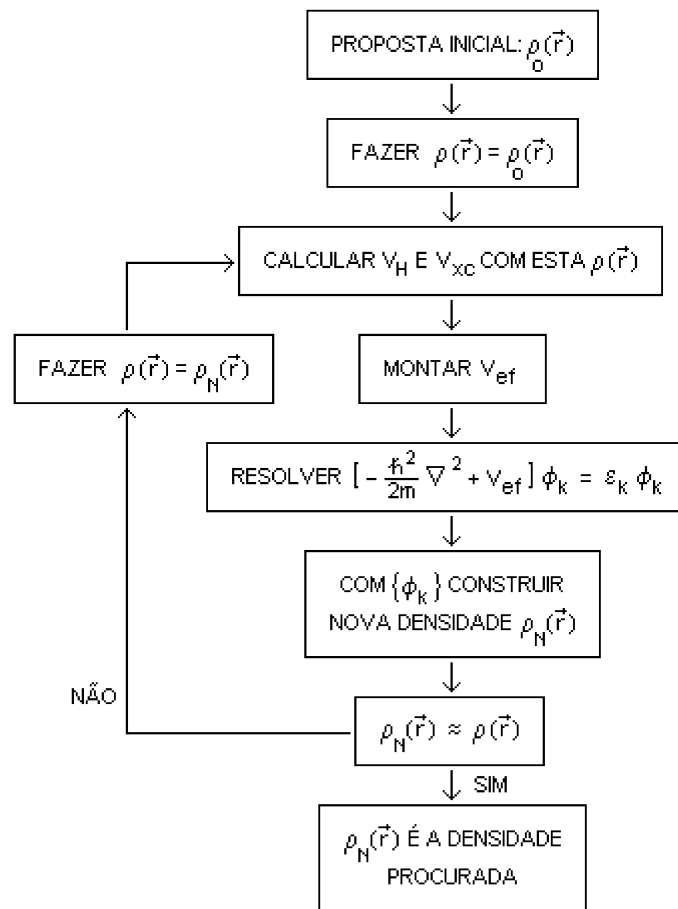


Figura 2.2: Procedimento auto-consistente para a solução das equações de Kohn-Sham [30].

2.5.3 Código WIEN97

O WIEN97 é um código desenvolvido pelo grupo da Teoria Quântica Computacional da Universidade de Tecnologia de Wiena e é utilizado para resolver as equações de Khon-Sham através do método LAPW, sendo que nenhuma aproximação é feita para descrever o potencial, ou seja, ele é um método de potencial completo, muitas vezes designado pela sigla FLAPW (*Full-Potential LAPW*). Os cálculos podem ser realizados para várias aproximações de densidade local em uma grande variedade de cristais com diversas estruturas levando-se ou não em consideração efeitos relativísticos e polarização de spin. Este código é escrito em FORTRAN 77 e necessita ser rodado num sistema operacional UNIX ou Linux.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA II - APROXIMAÇÃO CPA

Diante da descoberta da supercondutividade e de outras características interessantes em borocarbeto, parte da comunidade científica passou a estudar as mudanças que ocorreriam nas propriedades físicas desses materiais quando à eles fosse adicionado algum tipo de impureza. No estudo que realizamos, estávamos interessados em saber duas coisas: o comportamento do parâmetro de ordem superconductor mediante a adição de impurezas de *Mn*, *Fe* e *Co* no sítio do *Ni* no composto $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$ e a possível formação de momento magnético no sítio dessas impurezas. Para isso, utilizamos a aproximação do potencial coerente - CPA (do inglês, *Coherent Potential Approximation*), a qual será descrita neste capítulo para o caso de uma liga binária. Antes disso porém, será feito uma descrição do problema de Koster-Slater, uma vez que a formulação CPA está baseada neste tipo de formalismo matemático. O texto deste capítulo está baseado nas referências [43–52].

3.1 O problema de Koster-Slater

O problema de Koster-Slater consiste em calcular o propagador para um sistema na presença de uma perturbação localizada. O propagador é a função de Green retardada, a qual é contínua na metade superior do plano complexo.

A função de Green é dada por,

$$(\omega - H)G(r, r') = \delta(r - r'), \quad (3.1)$$

onde ω é a energia no plano complexo, $\omega = \epsilon + i\delta$ e H é o hamiltoniano do sistema.

No espaço de Hilbert, a equação (3.1) torna-se,

$$(\omega - H)G(\omega) = 1, \quad (3.2)$$

ou

$$G(\omega) = (\omega - H)^{-1}. \quad (3.3)$$

O hamiltoniano do sistema perturbado pode ser escrito como uma soma de dois termos, ou seja, $H = H_0 + V$, onde H_0 é o hamiltoniano do sistema puro e V é a perturbação devido à impureza, que deve ser pequena quando comparada com H_0 .

Substituindo $H = H_0 + V$ em (3.3) e multiplicando o lado direito dessa equação por $(\omega - H_0)^{-1}(\omega - H_0 + V - V)$, pode-se encontrar uma expressão onde a parte pura está separada da parte perturbada, ou seja,

$$G(\omega) = (\omega - H_0)^{-1} + (\omega - H_0)^{-1}V(\omega - H_0 - V)^{-1}. \quad (3.4)$$

Definindo $g(\omega) = (\omega - H_0)^{-1}$, a equação acima torna-se,

$$G(\omega) = g(\omega) + g(\omega)VG(\omega), \quad (3.5)$$

onde $G(\omega)$ é o propagador do sistema perturbado e $g(\omega)$ é o propagador do sistema puro. A equação acima é chamada de equação de Dyson na forma de operador.

Os elementos de matriz associados às posições i e j são dados por,

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + \langle i|g(\omega)VG(\omega)|j\rangle, \quad (3.6)$$

onde

$$G_{ij}(\omega) = \langle i|\frac{1}{\omega - H_0 - V}|j\rangle \quad \text{e} \quad g_{ij}(\omega) = \langle i|\frac{1}{\omega - H_0}|j\rangle. \quad (3.7)$$

Utilizando a relação de completeza $\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$,

$$\begin{aligned} G_{ij}(\omega) &= g_{ij}(\omega) + \sum_{l,m} \langle i|g(\omega)|l\rangle \langle l|V|m\rangle \langle m|G(\omega)|j\rangle \\ &= g_{ij}(\omega) + \sum_{l,m} g_{il}(\omega)V_{lm}G_{mj}(\omega), \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde esta é a solução geral do problema com perturbação usando a base $|m\rangle$.

O propagador do sistema puro pode ser calculado utilizando as relações,

$$H_0|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle \quad |k\rangle = \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}|l\rangle. \quad (3.9)$$

Introduzindo uma base completa na definição de $g_{ij}(\omega)$, obtém-se,

$$\begin{aligned} g_{ij}(\omega) &= \sum_k \langle i| \frac{1}{\omega - H_0} |k\rangle \langle k|j\rangle \\ &= \sum_k \frac{\langle i|k\rangle \langle k|j\rangle}{\omega - \epsilon_k}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Multiplicando $\langle i|$ pelo lado esquerdo da equação $|k\rangle = \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}|l\rangle$ é possível obter $\langle i|k\rangle$,

$$\langle i|k\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}. \quad (3.11)$$

Da mesma forma para $\langle k|j\rangle$,

$$\langle k|j\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}. \quad (3.12)$$

Substituindo (3.11) e (3.12) em (3.10) vem,

$$\begin{aligned} g_{ij}(\omega) &= \sum_k \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}}{\omega - \epsilon_k} \\ &= \sum_k \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{\omega - \epsilon_k}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Para o caso particular de um propagador local, a expressão acima torna-se,

$$g_{ii}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}. \quad (3.14)$$

Usando o teorema de Cauchy e lembrando que $\omega = \epsilon + i\delta$, a densidade de estados do sistema puro é dada por,

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(g_{ii}(\omega)), \quad (3.15)$$

conforme pode ser verificado em [43].

Se o potencial devido à impureza estiver localizado na origem, V_{lm} que aparece na expressão (3.8) pode ser escrito da seguinte forma,

$$V_{lm} = \delta_{lm} \delta_{l0} V_0, \quad (3.16)$$

então,

$$\begin{aligned} G_{ij}(\omega) &= g_{ij}(\omega) + \sum_{l,m} g_{il}(\omega) V_{lm} G_{mj}(\omega) \\ &= g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega) V_0 G_{0j}(\omega). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Para resolver este sistema de equações, primeiramente faz-se $i = 0$ na equação acima,

$$G_{0j}(\omega) = g_{0j}(\omega) + g_{00}(\omega) V_0 G_{0j}(\omega), \quad (3.18)$$

e isolando $G_{0j}(\omega)$ vem,

$$G_{0j}(\omega) = \frac{1}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} g_{0j}(\omega). \quad (3.19)$$

Substituindo $G_{0j}(\omega)$ em (3.17) obtém-se como resultado final,

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega) \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} g_{0j}(\omega) \quad (3.20)$$

ou

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega) T g_{0j}(\omega) \quad (3.21)$$

onde

$$T = \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} \quad (3.22)$$

é a chamada matriz transferência.

Dessa forma, tendo-se o valor de V_0 , a estrutura de bandas ϵ_k e o valor de $g_{ij}(\omega)$, o propagador do sistema perturbado $G_{ij}(\omega)$ é completamente determinado.

3.2 Formulação CPA

A aproximação do potencial coerente, introduzida por Soven [45] para tratar problemas de estrutura eletrônica de ligas desordenadas, é uma das técnicas mais usadas para abordar sistemas com desordem substitucional. Sua grande utilização se deve ao fato de apresentar uma formulação clara e simples em termos das funções de Green. Além disso, esta aproximação mostrou ser exata nos limites de espalhamento forte e fraco, bem como para os casos limites de alta e baixa concentração de impurezas [46]. R. Vlaming e D. Vollhardt também mostraram que esta aproximação se torna exata no limite de sistemas infinitos, sendo chamada de teoria de campo médio controlada, [47].

A idéia fundamental da CPA é substituir a rede desordenada, onde os átomos estão distribuídos aleatoriamente, por um meio efetivo ordenado caracterizado por uma auto-energia $\Sigma(\omega)$, onde $\omega = \epsilon + i\delta$. Este procedimento para o caso de uma liga binária $A - B$ pode ser representado esquematicamente como:

$$\begin{bmatrix} A & B & A & B \\ B & B & A & A \\ A & B & B & A \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \end{bmatrix},$$

onde \odot são os átomos efetivos.

Após a troca dos átomos originais A e B por átomos efetivos, é feita uma substituição de um dado átomo efetivo na origem do sistema efetivo por um átomo A com probabilidade $(1 - x)$ ou por um átomo B com probabilidade x , onde x é a concentração de B . A definição de concentração para uma rede de N átomos é $x = \frac{N_B}{N}$ e $1 - x = \frac{N_A}{N} = \frac{N - N_B}{N}$.

Esquematicamente temos:

$$\begin{bmatrix} \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & A/B & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \end{bmatrix}.$$

A auto-energia do sistema efetivo é determinada autoconsistentemente pela condição de que uma impureza A ou B quando mergulhada nesse meio, em média não produza es-

palhamento, ou seja, a média configuracional da matriz transferência no sítio da impureza deve ser nula. Esta condição pode ser representada da seguinte maneira,

$$\left\langle \begin{bmatrix} \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & A/B & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \end{bmatrix} \right\rangle = \begin{bmatrix} \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \\ \odot & \odot & \odot & \odot \end{bmatrix}.$$

Matematicamente, a condição CPA é expressa da seguinte forma,

$$\langle G \rangle = g. \quad (3.23)$$

Assim, a expressão (3.20) é reescrita como,

$$g_{ij} = g_{ij} + g_{i0} \left\langle \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}} \right\rangle g_{0j}, \quad (3.24)$$

e portanto,

$$\left\langle \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}} \right\rangle = 0, \quad (3.25)$$

onde g_{00} é a função de Green do sistema efetivo e $V_0 = \varepsilon_{A,B} - \Sigma$ é o potencial localizado na origem devido à presença da impureza.

Substituindo V_0 na expressão (3.25), temos:

$$\left\langle \frac{\varepsilon_{A,B} - \Sigma}{1 - (\varepsilon_{A,B} - \Sigma)g_{00}} \right\rangle = 0, \quad (3.26)$$

ou

$$(1 - x) \frac{\varepsilon_A - \Sigma}{1 - (\varepsilon_A - \Sigma)g_{00}} + x \frac{\varepsilon_B - \Sigma}{1 - (\varepsilon_B - \Sigma)g_{00}} = 0. \quad (3.27)$$

Resolvendo esta equação para Σ obtém-se,

$$\Sigma = (1 - x)\varepsilon_A + x\varepsilon_B - (\varepsilon_A - \Sigma)g_{00}(\varepsilon_B - \Sigma). \quad (3.28)$$

Esta equação é chamada de **equação CPA**.

A aproximação do cristal virtual - VCA (*Virtual Crystal Approximation*) é obtida da equação (3.28) fazendo-se $g_{00} = 0$. Logo:

$$\Sigma = (1 - x)\varepsilon_A + x\varepsilon_B, \quad (3.29)$$

ou seja, na VCA a auto-energia é a energia média.

Assim como outros métodos, a aproximação do potencial coerente também apresenta limitações. A primeira e mais relevante delas, é o fato de que ela é uma aproximação local, e isso faz com que ela não consiga descrever os efeitos causados pela impureza nos sítios vizinhos. Dessa forma, ela negligencia os efeitos de transferência de carga que constitui uma importante contribuição para a energia total da liga. A segunda limitação é que a técnica só fornece bons resultados quando a diferença entre os níveis de energia dos componentes da liga não é muito grande. Além disso, quando existe um número muito grande de sítios não equivalentes, o uso da CPA, que implica na solução simultânea de um grupo de equações acopladas, resulta em um enorme custo computacional.

Vários trabalhos foram desenvolvidos a fim de se investigar a aplicabilidade da CPA em ligas com desordem. Dentre eles, pode-se citar um estudo realizado numa liga composta por $Ag-Au$ [48] e outro feito em três sistemas distintos $Cu-Pd$, $Cu-Au$, $Cu-Zn$ [49]. No primeiro, a energia total foi calculada usando três métodos diferentes: o método da supercélula, o método Connolly-Williams (CW) e métodos baseados na CPA. As três técnicas mostraram uma concordância satisfatória na análise comparativa dos resultados. Além disso, os autores demonstraram que a estrutura da CPA fornece uma descrição segura da energia total de ligas desordenadas.

No segundo trabalho mencionado acima, é feito um estudo comparativo da densidade de estados e da energia total das ligas, calculadas por métodos CPA e pelo método da supercélula. Este estudo mostrou que quanto menor for a separação das bandas entre os componentes das ligas, melhor é a descrição feita pela CPA. Além disso, os resultados encontrados pela CPA para quantidades médias totais, como a energia total e a DOS total são mais satisfatórios do que para quantidades médias específicas. Apesar disso, os autores concluíram que a CPA pode ser aplicada seguramente no estudo da influência da desordem nas propriedades de ligas metálicas.

Esta técnica também tem sido empregada para tratar sistemas supercondutores desordenados [50–52]. Em particular, um estudo realizado por Moradian e colaboradores mostrou que a CPA fornece uma teoria de campo médio controlada para supercondutores do tipo *s-wave*, *p-wave* e *d-wave* que apresentam algum tipo de desordem.

CAPÍTULO 4

CÁLCULO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

A determinação das propriedades físicas de um material pode ser feita por métodos *ab initio* ou por meio de cálculos semi-empíricos. No primeiro caso, como já foi dito anteriormente, o cálculo é realizado sem a utilização de parâmetros externos, dados experimentais, por exemplo. Já nos métodos semi-empíricos, as características do sistema são determinadas pela introdução de algum parâmetro. Neste trabalho, a estrutura eletrônica do borocarbeto puro YNi_2B_2C e do composto $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$ com $M = Mn, Co$ e Fe , foram obtidas por um cálculo de primeiros princípios. Os resultados serão apresentados no decorrer deste capítulo.

4.1 Cálculo do borocarbeto puro

Estudar a possibilidade de haver formação de momento magnético em impurezas diluídas na rede do Ni no composto $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$, bem como avaliar o comportamento do parâmetro de ordem supercondutor na presença dessas impurezas eram os objetivos deste trabalho. Para isso, no entanto, era necessário conhecer a densidade de estados ou a estrutura de bandas do sistema puro. Tais informações foram obtidas pelo método LAPW através do código computacional WIEN97.

A estrutura cristalina desse material é uma célula tetragonal de corpo centrado com os parâmetros de rede $a = 3.527\text{Å}$ e $c = 10.542\text{Å}$ [25]. Os raios das esferas *muffin-tin* foram escolhidos de tal forma a não haver a sobreposição (*overlap*) das esferas. Além disso, deve haver um equilíbrio entre o tamanho dos raios dessas esferas e o espaço intersticial, de

modo que ambas as regiões sejam descritas com a mesma precisão. Os valores adequados que encontramos para o problema foram de $R_{MT} = 1.75$ a.u para os átomos de Y e Ni e $R_{MT} = 1.46$ a.u para os átomos de B e C .

O cálculo realizado está baseado na Teoria do Funcional da Densidade sendo que o potencial de troca e correlação foi tratado dentro da aproximação do gradiente generalizado na parametrização de Perdew-Budke-Ernzerhof [38]. A região intersticial foi descrita com 990 ondas planas e foi usado 1500 pontos k 's na zona de Brillouin irreduzível.

A densidade de estados total do YNi_2B_2C pode ser visto na figura 4.1. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, ou seja, o material apresenta um caráter metálico com um pico na densidade de estados no nível de Fermi. O alto valor de $N(E_F)$ é um comportamento predominantemente dos elétrons $3d$ do Ni . O pico na região de -13 eV é derivado dos níveis s do carbono.

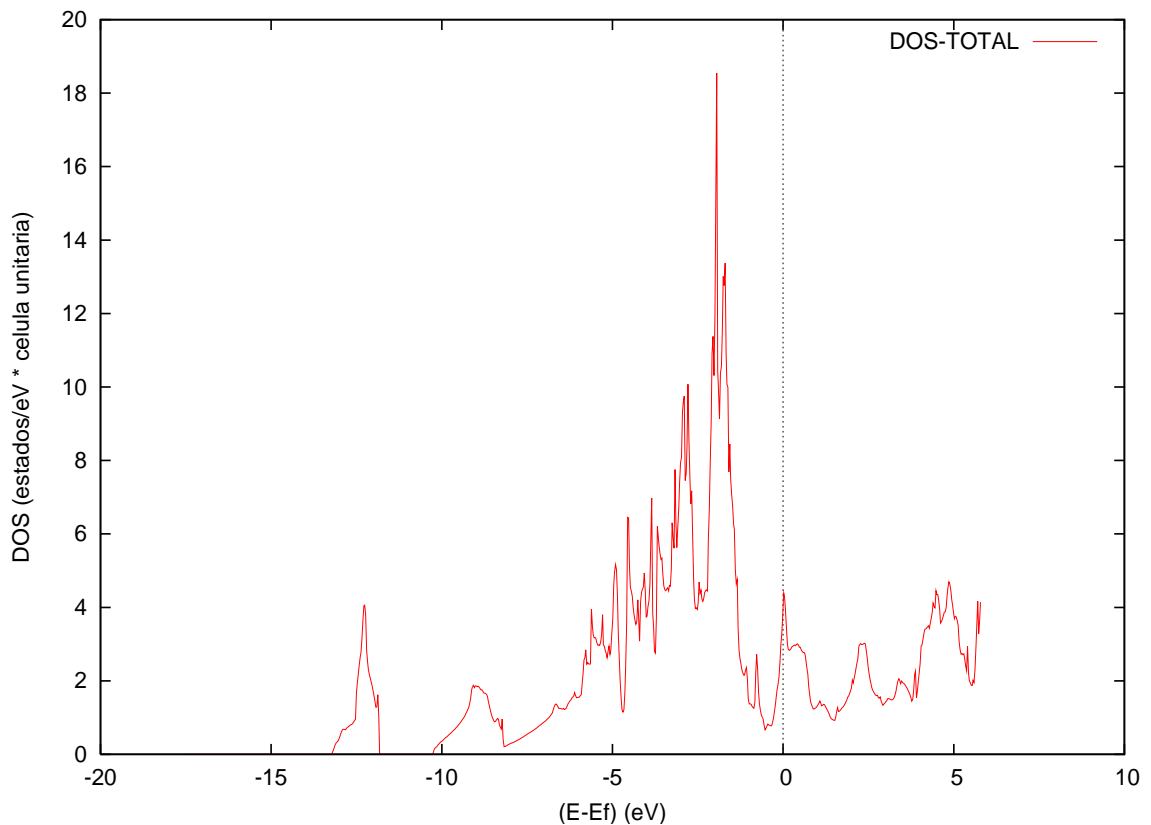


Figura 4.1: Densidade de estados do composto YNi_2B_2C .

4.2 Cálculo do composto $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$.

Como mencionado na seção 1.1.3, medidas experimentais mostraram que o átomo de Mn forma momento magnético quando substituído no composto pseudoquaternário $Y(Ni_{(1-x)}Mn_x)_2B_2C$, enquanto que em átomos de Fe e Co não se observa esse efeito. Motivados por estes resultados, além do estudo da desordem utilizando a aproximação do potencial coerente, fizemos um estudo de primeiros princípios da possível formação de momento magnético em impurezas diluídas nesse composto para concentrações de 25 e 12.5%. Esse estudo foi realizado utilizando o método da supercélula sendo que a sua forma foi determinado pelas concentrações.

A estrutura cristalina usada para os compostos $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$, um átomo de M para três de Ni , foi uma tetragonal simples (ST) que pode ser visualizada na figura 4.2.

Os valores utilizados para os parâmetros de rede e para os raios *muffin-tin* foram os mesmos do borocarbeto puro, sendo que $R_{MT}^M = R_{MT}^{Ni}$.

O potencial de troca e correlação foi tratado igualmente nos três casos, sendo usado tanto a GGA quanto a LDA. As duas aproximações mostraram uma boa concordância nos resultados obtidos para a impureza de Mn . Para o caso do Fe e do Co , os valores do momento magnético obtidos pela LDA são menores dos valores obtidos via GGA. Tendo em vista que as duas aproximações mostraram-se concordantes na descrição destes sistemas, somente os resultados obtidos pela aproximação do gradiente generalizado serão apresentados.

Foram utilizados 1000 pontos k 's e 3617 ondas planas para o caso do Mn e do Co . Para o caso do Fe , foi aumentado o número de ondas planas para 4168.

O critério de convergência foi de 1mRy para os pseudoquaternários com $M = Mn, Co$ e de 0.1mRy para o composto com Fe . A escolha desse critério baseia-se no fato de que como aumentamos o número de ondas planas para o sistema $Y(Ni_{(1-x)}Fe_x)_2B_2C$, resolvemos apertar o critério de convergência.

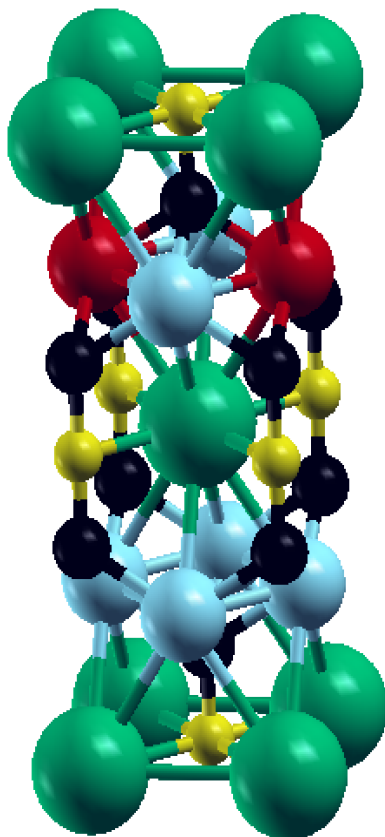


Figura 4.2: Estrutura cristalina dos compostos $Y_2(Ni_{0.75}M_{0.25})_4B_4C_2$. As esferas verdes representam os átomos de Y , as azuis os de Ni , as vermelhas os de M , as pretas os de B e as amarelas representam os átomos de C .

4.2.1 O borocarbeto $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$

A inclusão de impurezas na estrutura cristalina faz com que os átomos de Ni sejam diferentes entre si devido ao envolvimento local. Isto faz com que o tempo do cálculo aumente consideravelmente em relação ao do sistema puro, uma vez que agora os átomos de Ni são tratados como átomos diferentes. A figura 4.3 mostra a densidade de estados $3d$ *up* e *down* de um dos átomos de Ni que são muito semelhantes entre si. Como podemos observar, a densidade de estados *up* é praticamente igual à densidade de estados *down*, o que implica que os átomos de níquel estão fracamente magnetizados com uma polarização de $0.09\mu_B$.

Para o caso do átomo de manganês, conforme pode ser visto na figura 4.4, as densidades de estados $3d$ *up* e *down* diferem de maneira bastante significativa, indicando a formação de momento magnético, com valor de $1.66\mu_B$.

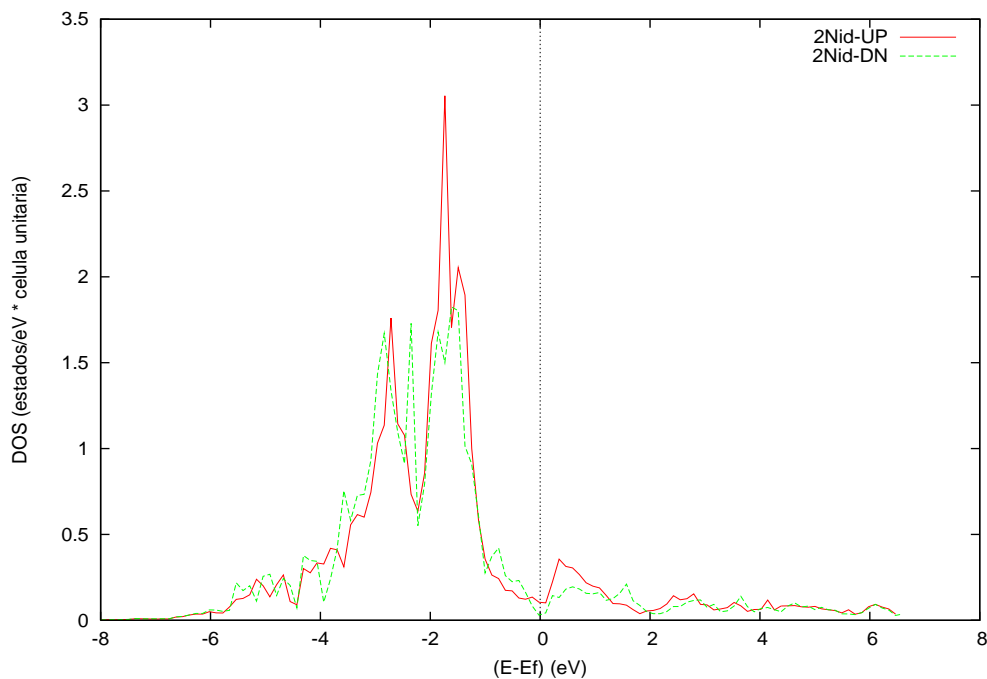


Figura 4.3: Densidade de estados $3d$ *up* e *down* de um dos átomos de Ni do composto $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$.

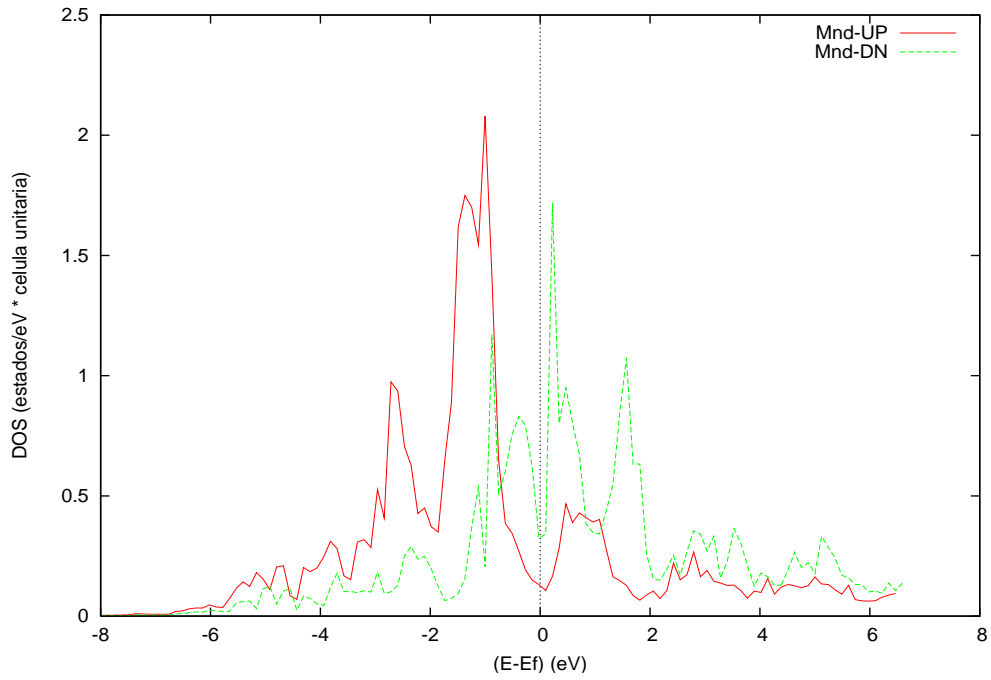


Figura 4.4: Densidade de estados $3d$ *up* e *down* do átomo de Mn do composto $Y_2(Ni_{0.75}Mn_{0.25})_4B_4C_2$.

4.2.2 O borocarbeto $Y_2(Ni_{0.75}Co_{0.25})_4B_4C_2$

A figura 4.5 mostra a densidade de estados $3d$ *up* e *down* de um dos átomos de Ni para o sistema $Y_2(Ni_{0.75}Co_{0.25})_4B_4C_2$. Novamente, a densidade de estados *up* é praticamente igual à densidade de estados *down*, o que implica que os átomos de níquel, assim como no caso anterior, apresentaram uma magnetização fraca. O valor encontrado foi de $0.08\mu_B$.

Ao contrário do que aconteceu no caso do Mn , a polarização no átomo de Co foi pequena apresentando um valor de $0.14\mu_B$. A figura 4.6 mostra as DOS $3d$ do Co . Assim, podemos ver que a formação de momento magnético na impureza de Co é menos favorecida do que para a impureza de Mn .

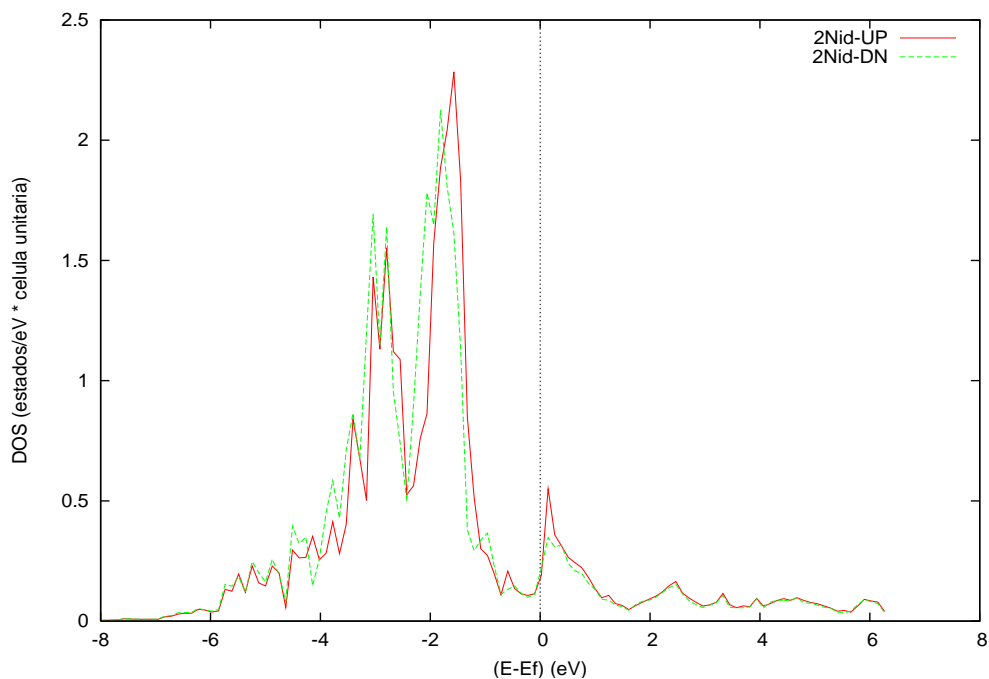


Figura 4.5: Densidade de estados $3d$ up e down de um dos átomos de Ni do composto $Y_2(Ni_{0.75}Co_{0.25})_4B_4C_2$.

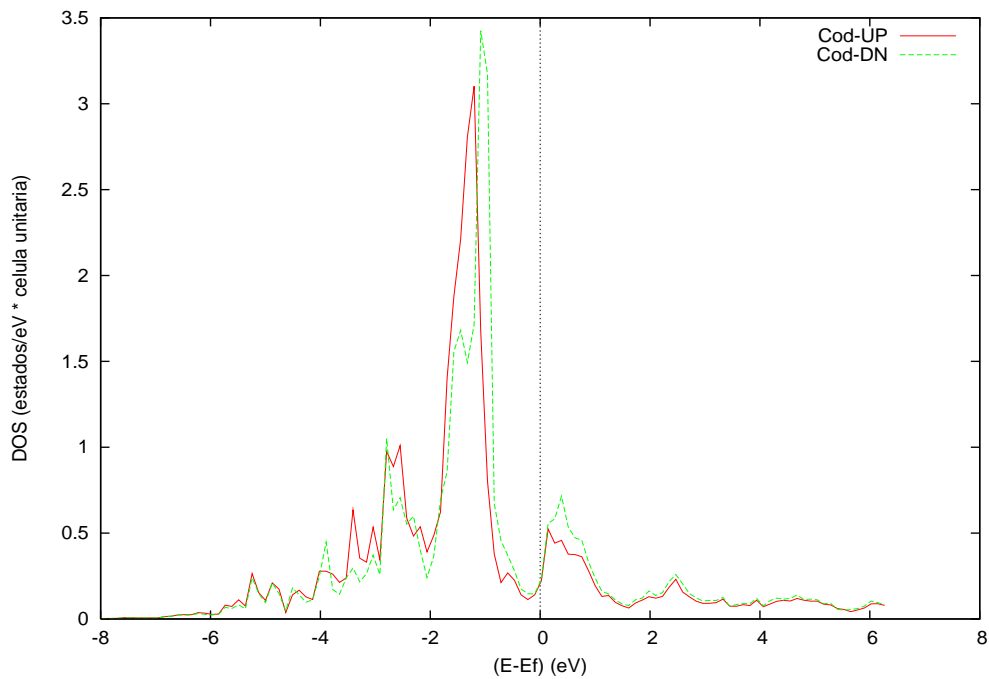


Figura 4.6: Densidade de estados $3d$ up e down do átomo de Co do composto $Y_2(Ni_{0.75}Co_{0.25})_4B_4C_2$.

4.2.3 O borocarbeto $Y_2(Ni_{0.75}Fe_{0.25})_4B_4C_2$

Os resultados encontrados para este sistema mostram que o átomo de Fe , para uma concentração de 25%, forma um pequeno momento magnético neste borocarbeto. A figura 4.8 mostra que a densidade de estados $3d$ do Fe *up* é diferente da densidade *down*, evidenciando a magnetização nesse elemento. Como nos demais casos, os átomos de Ni polarizaram muito pouco com a colocação do Fe na rede do Ni como mostrado na figura 4.7. A polarização nos átomos de Ni foi de $0.04\mu_B$ enquanto que o valor obtido para o Fe foi $0.56\mu_B$.

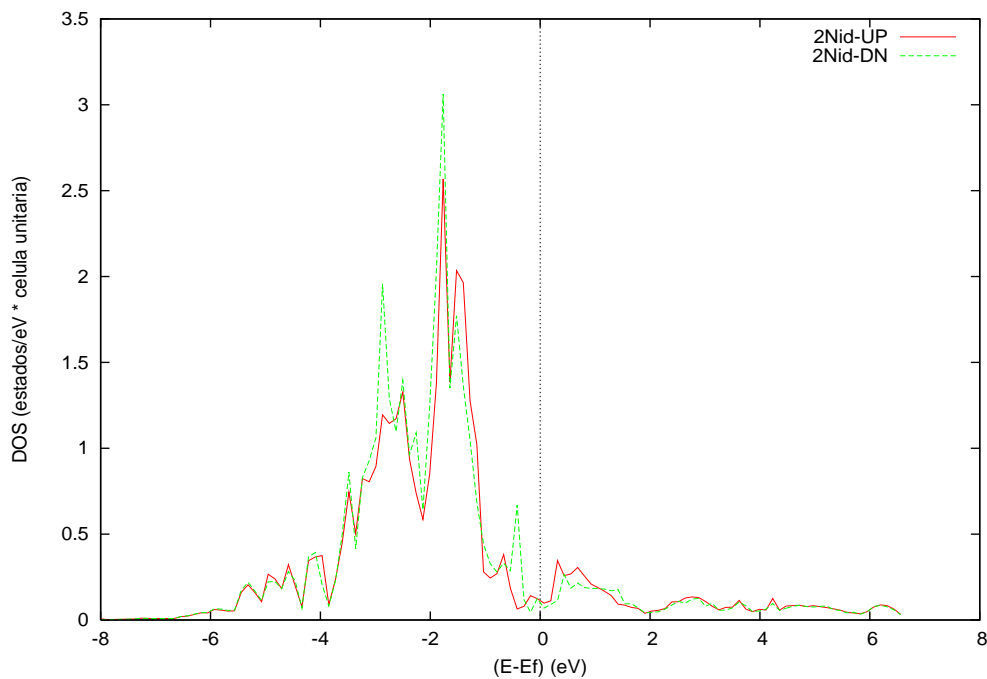


Figura 4.7: Densidade de estados $3d$ *up* e *down* de um dos átomos de Ni do composto $Y_2(Ni_{0.75}Fe_{0.25})_4B_4C_2$.

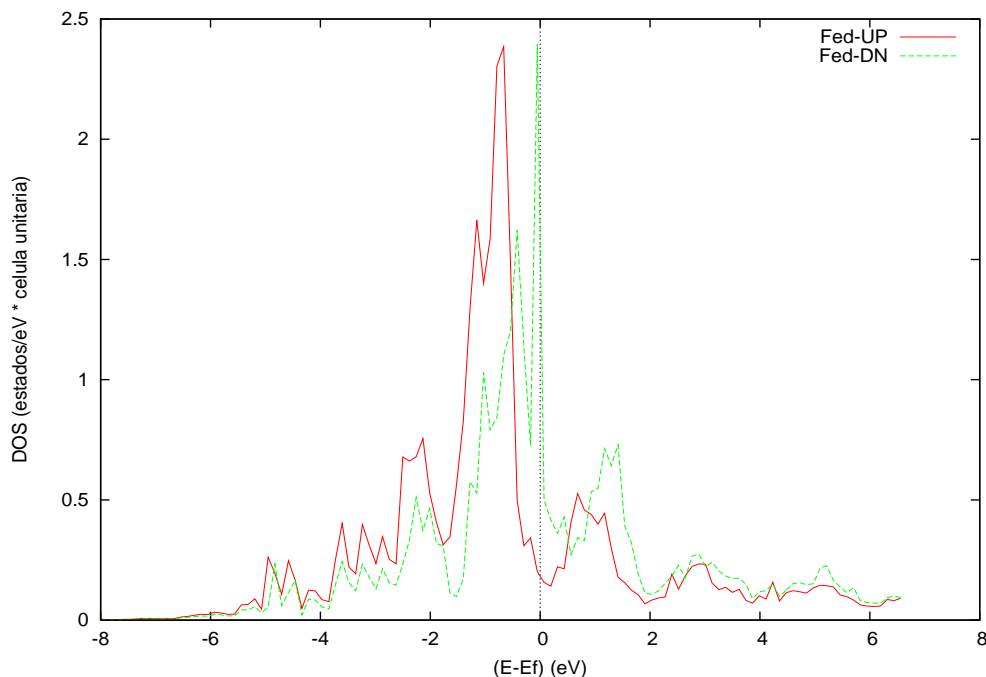


Figura 4.8: Densidade de estados 3d up e down do átomo de Fe do composto $Y_2(Ni_{0.75}Fe_{0.25})_4B_4C_2$.

4.3 Cálculo do composto $Y_4(Ni_{0.875}M_{0.125})_8B_8C_4$.

Inúmeras tentativas foram feitas para realizar o cálculo da estrutura eletrônica do pseudoquaternário $Y_4(Ni_{0.875}M_{0.125})_8B_8C_4$, mas devido ao enorme tempo computacional necessário para este cálculo, não foi possível obter informações definitivas acerca deste composto. Colocaremos nesta seção somente a proposta para a realização deste estudo.

A estrutura cristalina proposta para este composto, um átomo de M para sete de Ni , é uma célula ortorrômbica com $b = 2a$ como pode ser vista visto na figura 4.9.

Tratado igualmente aos compostos $Y_2(Ni_{0.75}M_{0.25})_4B_4C_2$, para este sistema os valores sugeridos são de 500 pontos k 's e aproximadamente 14.000 ondas planas.

A redução nos valores para o número de pontos k 's, comparado com o caso anterior e com o borocarbeto puro, se deve ao fato da célula unitária aumentar, o que significa que no espaço recíproco o tamanho da célula diminui, necessitando de uma quantidade menor de pontos k 's.

Dentre os três sistemas que nos propusemos a estudar para $x = 12.5\%$, somente temos resultados iniciais para o caso de $M = Mn$. Os valores obtidos mostram que a magnetização nos átomos de Ni diminui mais rapidamente do que para o átomo de manganês. Dessa forma, há uma indicação de que o comportamento desse composto

será similar ao caso de concentração de 25%, reproduzindo assim os valores observados experimentalmente.

É claro que este cálculo de primeiros princípios pode não estar reproduzindo totalmente os efeitos de impurezas colocadas substitucionalmente na rede do Ni . Isto acontece porque quando uma amostra como estas descritas acima são produzidas no laboratório, a rede contendo Ni e M apresenta desordem, uma vez que não se tem o controle da localização desses átomos. No cálculo que realizamos, a posição atômica desses elementos é bem definida, o que significa que estamos levando em consideração somente uma entre muitas possibilidades existentes.

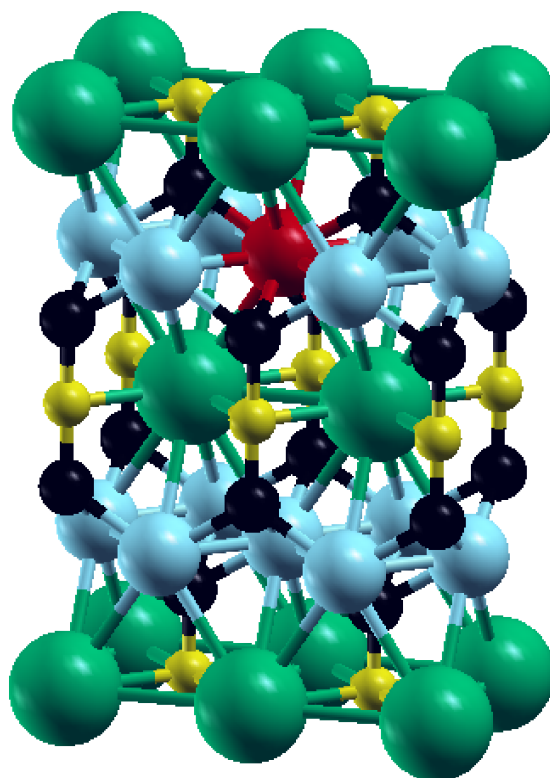


Figura 4.9: Estrutura cristalina dos compostos $Y_4(Ni_{0.875}M_{0.125})_8B_8C_4$. As esferas verdes representam os átomos de Y , as azuis os de Ni , a vermelha o de M , as pretas os de B e as amarelas representam os átomos de C .

CAPÍTULO 5

CÁLCULO DO MOMENTO MAGNÉTICO E DO PARÂMETRO DE ORDEM

Neste capítulo será apresentado o modelo teórico que utilizamos para estudar a variação no parâmetro de ordem e a formação de momento magnético no sítio da impureza, quando colocada substitucionalmente na rede do Ni do borocarbeto pseudoquaternário $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$. Trabalhando com uma concentração finita, fizemos uso da aproximação CPA para descrever os efeitos de espalhamento múltiplo. Utilizando a notação de Nambu para escrever os propagadores do meio efetivo e do meio perturbado, calculamos o momento magnético da impureza através dos termos diagonais e a variação do parâmetro de ordem através da função de Green anômala.

5.1 Modelo Teórico

Para estudar qualquer sistema físico, antes de mais nada, devemos escrever o hamiltoniano desse sistema onde deve constar todas as interações dominantes para descrever seu comportamento. O que acontece muitas vezes é que para sistemas mais complexos, temos que desprezar alguns termos do hamiltoniano ou fazer aproximações em alguns deles a fim de que seja possível resolver o problema, mesmo que de forma aproximada. Para o nosso caso, utilizamos o hamiltoniano de Hubbard atrativo. Este hamiltoniano tem sido usado [50–54] porque ele descreve de maneira bastante satisfatória o fenômeno da supercondutividade. No entanto, os pares de Cooper ocorrem no espaço real e quando

se considera o mesmo sítio, eles são locais, o que é o limite oposto da teoria BCS.

Começaremos a descrição do problema escrevendo o hamiltoniano do sistema supercondutor puro,

$$H_0 = \sum_{i\sigma} (\varepsilon_i - \mu) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij}^b n_{i\uparrow} n_{j\downarrow}, \quad (5.1)$$

onde ε_i é a energia no sítio i , μ é o potencial químico, t_{ij} é o termo de *hopping* entre os sítios i e j ; $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são os operadores criação e destruição, respectivamente, de um elétron com spin σ no sítio i e U_{ij}^b é a interação atrativa entre elétrons de spins opostos localizados nos sítios i e j . O superíndice b indica que estamos considerando atração mediada por bósons.

Levando em consideração somente o comportamento supercondutor do composto, o último termo do hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte forma:

$$H_0 = \sum_{i\sigma} (\varepsilon_i - \mu) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\Delta_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger + \Delta_{ij}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \right), \quad (5.2)$$

onde

$$\Delta_{ij} = U_{ij}^b \langle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \rangle \quad \text{e} \quad \Delta_{ij}^\dagger = U_{ij}^b \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \rangle.$$

O potencial que descreve o efeito devido à impurezas de metais de transição substituídas no borocarbeto puro no sítio l é dado por:

$$V = \sum_{l\sigma} \left(\delta\varepsilon_l c_{l\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + U^c n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} \right), \quad (5.3)$$

onde $\delta\varepsilon_l$ é a mudança nos níveis de energia e U^c é a repulsão coulombiana entre elétrons no sítio l .

Assim como no caso anterior, onde nos restringimos somente ao termo responsável pela supercondutividade, aqui será considerado somente o termo que descreve a repulsão entre elétrons no mesmo sítio. Cálculos de estrutura eletrônica [23] mostraram que a largura de banda (δ) desses compostos é tal que a razão $U^c/\delta < 1$, o que permite o uso da aproximação de Hartree-Fock, ou seja,

$$V = \sum_{l\sigma} \left(\delta\varepsilon_l c_{l\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \frac{1}{2} U^c \langle n_{l-\sigma} \rangle n_{l\sigma} \right). \quad (5.4)$$

O hamiltoniano H_0 , dado pela equação (5.2), descreve um sistema ordenado. Ao adicionarmos impurezas no composto, este perde a sua periodicidade e então a resolução do problema se torna um pouco mais complexa. Para tratar a desordem, utilizamos a técnica CPA e dessa forma, o hamiltoniano do sistema efetivo passa a ser

$$H_{eff} = \sum_{i\sigma} (\Sigma_\sigma - \mu) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\Delta_{(i-j)} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger + \Delta_{(i-j)}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \right), \quad (5.5)$$

onde Σ_σ é a auto-energia CPA, ou seja, a energia dos átomos efetivos, a qual é dependente do spin e de $\omega = \varepsilon + i\delta$ e $\Delta_{(i-j)}$ é o parâmetro de ordem supercondutor efetivo.

Escrevendo H_{eff} no formalismo de Nambu, ou seja,

$$H = \sum_{ij} \psi_i^\dagger \hat{H} \psi_j, \quad (5.6)$$

onde

$$\psi_j = \begin{pmatrix} c_{j\sigma} \\ c_{j-\sigma}^\dagger \end{pmatrix},$$

teremos a matriz hamiltoniana do sistema efetivo dada por

$$\hat{H}_{eff} = \begin{pmatrix} (\Sigma_\uparrow - \mu)\delta_{ij} + t_{ij} & -\Delta_{(i-j)} \\ -\Delta_{(i-j)}^\dagger & -(\Sigma_\downarrow - \mu)\delta_{ij} - t_{ij} \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

O propagador do meio efetivo, por sua vez, pode ser encontrado pela expressão $g(\omega) = (\omega - H_{eff})^{-1}$. Como H_{eff} está escrito na notação de Nambu, $g(\omega)$ será dado por uma matriz 2×2 ,

$$\hat{g}(\omega) = \frac{1}{Det(\omega)} \begin{pmatrix} (\omega + \Sigma_\downarrow - \mu)\delta_{ij} + t_{ij} & -\Delta_{(i-j)} \\ -\Delta_{(i-j)}^\dagger & (\omega - \Sigma_\uparrow + \mu)\delta_{ij} - t_{ij} \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

onde $Det(\omega)$ é o determinante da matriz $(\omega\hat{I} - \hat{H}_{eff})$, e dado por

$$Det(\omega) = [(\omega - \Sigma_\uparrow + \mu)\delta_{ij} - t_{ij}][(\omega + \Sigma_\downarrow - \mu)\delta_{ij} + t_{ij}] - |\Delta_{(i-j)}|^2.$$

Os elementos diagonais $g^{11}(\omega)$ e $g^{22}(\omega)$ da expressão (5.8) são escritos negligenciando o termo $\Delta_{(i-j)}^2$, uma vez que o valor de $\Delta_{(i-j)}$ é da ordem de 10^{-3} eV e portanto bastante pequeno quando comparado com os termos diagonais. Assim, podemos escrever,

$$g^{11}(\omega) = ((\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu)\delta_{ij} - t_{ij})^{-1} \quad (5.9)$$

e

$$g^{22}(\omega) = ((\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu)\delta_{ij} + t_{ij})^{-1}. \quad (5.10)$$

O termo fora da diagonal será,

$$\{[(\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu)\delta_{ij} - t_{ij}][(\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu)\delta_{ij} + t_{ij}] - |\Delta_{(i-j)}|^2\}g^{12}(\omega) = -\Delta_{(i-j)}. \quad (5.11)$$

O potencial no sítio l , escrito nesse formalismo será,

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} \delta\varepsilon_l + U^c\langle n_{l\downarrow} \rangle & 0 \\ 0 & -(\delta\varepsilon_l + U^c\langle n_{l\uparrow} \rangle) \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

Da mesma forma, o propagador perturbado com a presença de impurezas, $G = (\omega - H_{eff} - V)^{-1}$, será,

$$\hat{G}(\omega) = \frac{1}{Det(\omega)} \begin{pmatrix} (\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu)\delta_{ij} + t_{ij} + v_{\uparrow}^i & -\Delta_{(i-j)} \\ -\Delta_{(i-j)}^{\dagger} & (\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu)\delta_{ij} - t_{ij} - v_{\downarrow}^i \end{pmatrix}, \quad (5.13)$$

onde

$$Det(\omega) = [(\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu)\delta_{ij} - t_{ij} - v_{\downarrow}^i][(\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu)\delta_{ij} + t_{ij} + v_{\uparrow}^i] - |\Delta_{(i-j)}|^2$$

e

$$v_{\sigma}^i = \delta\varepsilon_i + U^c\langle n_{i\sigma} \rangle.$$

De forma equivalente, os elementos da matriz $\hat{G}(\omega)$ podem ser expressos pelas seguintes equações,

$$G^{11} = \frac{g^{11}}{1 - V^{11}g^{11}} \quad , \quad G^{22} = \frac{g^{22}}{1 - V^{22}g^{22}} \quad (5.14)$$

e

$$G^{12} = \frac{g^{12}}{(1 - V^{11}g^{11})(1 - V^{22}g^{22}) - V^{11}g^{12}V^{22}g^{21}}. \quad (5.15)$$

Como o termo de *hopping* não é determinado nos cálculos de primeiros princípios, precisamos usar a transformada de Fourier do propagador (5.8), de tal forma que o termo t_{ij} passa a ser a bandas ϵ_k que é conhecida. Sendo assim, temos:

$$g_k^{11}(\omega) = \frac{1}{\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu - \varepsilon(k)}, \quad (5.16)$$

$$g_k^{22}(\omega) = \frac{1}{\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu + \varepsilon(k)} \quad (5.17)$$

e

$$g_k^{12}(\omega) = -\frac{\Delta(k)}{(\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu - \varepsilon(k))(\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu + \varepsilon(k)) - \Delta^2(k)}. \quad (5.18)$$

Os termos da diagonal de $\hat{g}_k(\omega)$ fornecem informações acerca das mudanças no número de ocupação enquanto que os termos fora da diagonal, da variação do parâmetro de ordem supercondutor.

Os propagadores efetivos para os sítios em R_i e R_j são obtidos em termos de uma soma na zona de Brillouin dos $g_k^{mn}(\omega)$:

$$g_{ij}^{mn}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik(R_i - R_j)} g_k^{mn}(\omega). \quad (5.19)$$

Como estamos interessados em saber o propagador na origem, a expressão acima pode ser reescrita assim,

$$g^{mn}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k g_k^{mn}(\omega). \quad (5.20)$$

Para o nosso caso em particular, as funções $g^{11}(\omega)$, $g^{22}(\omega)$ e $g^{12}(\omega)$ foram escritas em termos da densidade de estados do composto puro obtida do cálculo de primeiros princípios, ou seja, substituímos uma soma em k por uma integral na densidade de estados. Esses propagadores são dados por,

$$g^{11}(\omega) = \int \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{\omega - \Sigma_{\uparrow} + \mu - \varepsilon} \quad , \quad g^{22}(\omega) = \int \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{\omega + \Sigma_{\downarrow} - \mu + \varepsilon}. \quad (5.21)$$

Para o propagador $g_k^{12}(\omega)$, foi feita a fatoração do denominador. Assim,

$$g^{12}(\omega) = -\frac{\Delta}{2R} \left(\int \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{R - \frac{1}{2}(\Sigma_{\uparrow} + \Sigma_{\downarrow}) - \varepsilon} + \int \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{R + \frac{1}{2}(\Sigma_{\uparrow} + \Sigma_{\downarrow}) + \varepsilon} \right), \quad (5.22)$$

onde

$$R = \sqrt{\left(\omega + \frac{1}{2}(\Sigma_{\downarrow} - \Sigma_{\uparrow}) \right)^2 - \Delta^2}. \quad (5.23)$$

Como pode ser visto na expressão acima, a dependência em k do Δ foi negligenciada uma vez que estamos considerando que o parâmetro de ordem desse sistema é *s-wave*. Conforme discutido no Capítulo 1, estudos tem mostrado evidências de que os borocarbetos puros possuem um parâmetro de ordem *s-wave* assimétrico. No entanto, a presença de impurezas modifica o parâmetro de ordem de um *s-wave* assimétrico para um parâmetro quase *s-wave*, [21].

A equação autoconsistente para Σ_σ é dada pela equação CPA, ou seja,

$$\Sigma_\sigma = (1 - x)\varepsilon_\sigma^A + x\varepsilon_\sigma^B + (\varepsilon_\sigma^A - \Sigma_\sigma)g_\sigma^{11}(\varepsilon_\sigma^B - \Sigma_\sigma), \quad (5.24)$$

onde $\varepsilon_\sigma^{A,B}$ é o nível de energia do átomo A ou B no sítio l . Uma vez que a autoconsistência é encontrada, os números de ocupação autoconsistentes, n_\uparrow e n_\downarrow são obtidos das equações (5.14).

As equações para o número de ocupação *up* e *down* dos átomos A, B são dadas por:

$$\begin{aligned} n_\uparrow^{A,B} &= -\frac{1}{\pi} \int d\omega \text{Im} (G^{11}) f(\omega) \\ &= -\frac{1}{\pi} \int d\omega \text{Im} \left(\frac{g^{11}}{1 - (\varepsilon_\uparrow^{A,B} - \Sigma_\uparrow)g^{11}} \right) f(\omega) \end{aligned} \quad (5.25)$$

e

$$\begin{aligned} n_\downarrow^{A,B} &= -\frac{1}{\pi} \int d\omega \text{Im} (G^{22}) f(\omega) \\ &= -\frac{1}{\pi} \int d\omega \text{Im} \left(\frac{g^{22}}{1 - (\varepsilon_\downarrow^{A,B} - \Sigma_\downarrow)g^{22}} \right) f(\omega). \end{aligned} \quad (5.26)$$

onde $f(\omega)$ é a função de Fermi.

Com o valores das ocupações *up* e *down*, pode-se encontrar o valor do momento magnético pela expressão:

$$m = n_\uparrow - n_\downarrow. \quad (5.27)$$

O parâmetro de ordem do sistema efetivo será:

$$\Delta_{eff} = -\frac{U^b}{\pi} \int d\omega \text{Im} (g^{12}) f(\omega). \quad (5.28)$$

5.2 Resultados Numéricos

A densidade de estados das equações (5.21) e (5.22) foi obtida do cálculo LAPW para o composto puro. O nível de energia da impureza foi estimado de tal forma que o número de ocupação fosse o correto, ou seja, 5 elétrons para o *Mn*, 6 para o *Fe* e 7 elétrons para o *Co*. Os valores usados foram de 2.15 eV, 1.3 eV e 0.8 eV, respectivamente.

Diversos valores foram testados para o potencial Coulombiano U^c , sendo que o valor que melhor ajustou os valores experimentais para o momento magnético do *Mn* foi $U^c = 3.29$ eV. Este valor é menor que a largura de banda (≈ 9 eV), o que é compatível com a aproximação Hartree-Fock usada na descrição do modelo. Usando esse valor para a interação coulombiana, nós calculamos o parâmetro de ordem efetivo e o momento magnético das impurezas com mudanças no número de ocupação ΔZ aumentando de 1 para 3 elétrons. Estas grandezas foram calculadas para concentrações de $x = 0, 0.01, 0.05$ e 0.1.

Nossos cálculos mostraram que não houve formação de momento magnético para as impurezas de *Fe* e de *Co*. Para o caso de $\Delta Z = 3$, um momento magnético no sítio da impureza foi formado. Os valores de $m(x)$ para as impurezas de transição obtidos com o valor de $U^c = 3.29$ eV estão apresentados na Tabela 5.1. Podemos observar que os valores apresentam a mesma tendência que os resultados experimentais em relação a concentração [24].

x	$m_{Mn}(\mu_B)$	$m_{Fe}(\mu_B)$	$m_{Co}(\mu_B)$
0.00	0.00	0.0	0.0
0.01	0.53	0.0	0.0
0.05	0.86	0.0	0.0
0.10	1.05	0.0	0.0

Tabela 5.1: Valores do momento magnético $m(x)(\mu_B)$ para diferentes concentrações de impurezas adicionadas ao pseudoquaternário $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$.

Quanto às variações no parâmetro de ordem, observamos que tanto para a impureza de *Mn* quanto para a impureza de *Fe* houve um decréscimo no valor dessa grandeza indi-

cando que a temperatura crítica desses sistemas diminui com o aumento da concentração. Para o caso particular do átomo de *Co*, os resultados não apresentam concordância qualitativa com os resultados experimentais, indicando que, neste caso, é necessário a inclusão de outras interações.

Na tabela abaixo estão apresentados os valores obtidos para as variações no parâmetro de ordem efetivo para uma dada concentração de manganês e de ferro. Estes valores são relativos ao valor do parâmetro de ordem para concentração nula, ou seja, é a razão entre $\Delta_M = \Delta_x / \Delta_{x=0}$.

x	Δ_{Mn}	Δ_{Fe}
0.00	1.00	1.00
0.01	0.95	0.58
0.05	0.93	0.51
0.10	0.82	0.38

Tabela 5.2: Variação do parâmetro de ordem efetivo para uma determinada concentração.

Analisando os valores da Tabela 5.2 podemos perceber que o decréscimo do Δ para a impureza de *Fe* é mais acentuada do que para o caso do *Mn*, indicando que a temperatura crítica do sistema $Y(Ni_{(1-x)}Fe_x)_2B_2C$ decresce mais rapidamente do que para o sistema com manganês, o que também está de acordo com os resultados obtidos experimentalmente [25].

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

O propósito do trabalho que realizamos foi descrever o comportamento magnético de impurezas de transição substituídas no sistema $Y(Ni_{(1-x)}M_x)_2B_2C$, bem como estudar os efeitos induzidos por estas impurezas no fenômeno da supercondutividade.

Do cálculo de primeiros princípios do composto puro, usando o método LAPW, verificamos a existência de um pico na densidade de estados desse sistema, tendo este um caráter predominantemente $3d$ proveniente dos átomos de Ni . O sistema supercondutor desordenado foi tratado da forma mais simples possível utilizando o modelo de Hubbard atrativo. A desordem foi descrita através da aproximação do potencial coerente.

Nossos resultados reproduziram corretamente, e de forma qualitativa, o que era esperado, ou seja, aumentando a concentração de Mn , aumenta-se o valor do momento magnético no sítio dessa impureza, enquanto que tal comportamento não se observa para os átomos de Fe e Co . A diferença entre os valores obtidos para $m(x)$ e os resultados encontrados experimentalmente se deve ao fato de que o modelo que utilizamos não leva em consideração a interação da banda $4d$ do Y com a banda $3d$ do Ni . O efeito da banda $4d$ é fundamental para uma descrição mais precisa do fenômeno, como mostrado em [24].

Quanto às variações do parâmetro de ordem, concluímos que para os casos de $M = Mn, Fe$, ocorre uma diminuição do mesmo indicando que a temperatura crítica supercondutora deve cair com o aumento da concentração nominal x , como verificado experimentalmente. Além disso, o decréscimo do parâmetro de ordem é mais acentuado para a impureza de Fe do que para a impureza de Mn , o que também foi observado por

Rocha e colaboradores [25].

Com base nos resultados que obtivemos, é possível concluir que o modelo adotado consegue reproduzir bem os resultados experimentais de uma forma geral, mas não exatamente. Isso é de certa forma compreensível uma vez que estamos negligenciando parte de uma interação que influencia no comportamento desse sistema [24, 44].

Na segunda parte do trabalho, em que estudamos o comportamento magnético do sistema desordenado referido acima, através do método LAPW usando uma supercélula, podemos concluir que a formação de momento magnético, para uma concentração de 25%, é mais favorecida para o átomo de *Mn* do que para os átomos de ferro e cobalto.

Nossos cálculos mostraram que as impurezas de *Mn* e *Fe*, quando colocadas substitucionalmente na subrede do *Ni* para $x = 25\%$, formam momento magnético, sendo que o valor de $m(x)$ para o ferro é bem menor do que o valor obtido para o manganês ($m_{Fe}(x) \approx \frac{1}{3}m_{Mn}(x)$). Como a polarização no sítio do *Co* (≈ 0.1), foi da mesma ordem de grandeza da magnetização nos átomos de *Ni* e bastante pequena comparada à dos elementos acima, concluímos que esta impureza não forma momento neste composto. É importante salientar ainda, que o comportamento magnético destes compostos pode não estar sendo descrito da melhor forma possível, uma vez que estamos tratando sistemas desordenados através de uma supercélula, ou seja, através de uma estrutura ordenada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NAGARAJAN, R. *et al.* Bulk Superconductivity at an Elevated Temperature ($T_c \approx 12K$) in a Nickel Containing Alloy System $Y-Ni-B-C$. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 2, p. 274-277, 1994.
- [2] CAVA, R.J. *et al.* Superconductivity at 23K in yttrium palladium boride carbide. **Nature**, v. 367, n. 6459, p. 146-148, 1994.
- [3] MAZUMDAR, C. *et al.* Superconductivity at 12K in $Y-Ni-B$ system. **Solid State Communications**, v. 87, n. 5, p. 413-416, 1993.
- [4] CAVA, R.J. *et al.* Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds $LnNi_2B_2C$. **Nature**, v. 367, n. 6460, p. 252-253, 1994.
- [5] ROCHA, F.S. *et al.* Some experimental and theoretical studies of the high temperature transport properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ superconductors. **Physica C**, v. 371, n. 1, p. 57-61, 2002.
- [6] EISAKI, H. *et al.* Competition between magnetism and superconductivity in rare-earth nickel boride carbides. **Physical Review B**, v. 50, n. 1, p. 647-650, 1994.
- [7] LYNN, J.W. *et al.* Magnetic order and crystal structure in the superconducting RNi_2B_2C materials. **Physical Review B**, v. 55, n. 10, p. 6584-6598, 1997.
- [8] MAZUMDAR, C.; NAGARAJAN, R. Quaternary borocarbides - A new class of superconductors and materials. **Current Science**, v. 88, n. 1, p. 83-95, 2005.

- [9] MÜLLER, K.H.; NAROZHNYI, V.N. Interaction of superconductivity and magnetism in borocarbide superconductors. **Reports on Progress in Physics**, v. 64, n. 8, p. 943-1008, 2001.
- [10] OLIVEIRA, N.A.; GOMES, A.A. A simple description of the low-temperature magnetic properties of $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ pseudobinaries. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 114, n. 3, p. 283-290, 1992.
- [11] SILVA, C. M. da; BRANDÃO, D. E.; GOMES, A. A. Heusler compounds with Mn : A model for some magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 162, n. 1, p. 107-111, 1996.
- [12] IZAWA, K. *et al.* Gap Function with Point Nodes in Borocarbide Superconductor YNi_2B_2C . **Physical Review Letters**, v. 89, n. 13, p. 137006.1-137006.4, 2002.
- [13] HUANG, C.L. *et al.* Comparative analysis of specific heat of YNi_2B_2C using nodal and two-gap models. **Physical Review B**, v. 73, n. 1, p. 012502.1-012502.4, 2006.
- [14] MARTÍNEZ-SAMPER, P. *et al.* Phonon-mediated anisotropic superconductivity in the Y and Lu nickel borocarbides. **Physical Review B**, v. 67, n. 1, p. 014526.1-014526.5, 2003.
- [15] RAYCHAUDHURI, P. *et al.* Evidence of Gap Anisotropy in Superconducting YNi_2B_2C Using Directional Point-Contact Spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 15, p. 156802.1-156802.4, 2004.
- [16] MUKHOPADHYAY, S. *et al.* Magnetic-field dependence of superconducting energy gaps in YNi_2B_2C : Evidence of multiband superconductivity. **Physical Review B**, v. 72, n. 1, p. 014545.1-014545.5, 2005.
- [17] NAIDYUK, Y.G. *et al.* Point-contact spectroscopy of the borocarbide superconductor YNi_2B_2C . (arXiv: cond-mat/0609769 v1).
- [18] DIVIS, M. *et al.* Rare earth borocarbides: Electronic structure calculations and electric field gradients. **Physical Review B**, v. 62, n. 10, p. 6774-6785, 2000.
- [19] SUH, B.J. *et al.* Absence of antiferromagnetic correlations in YNi_2B_2C . **Physical Review B**, v. 53, n. 10, p. R6022-R6025, 1996.

- [20] MAKI, K.; WON, H.; HAAS, S. Quasiparticle spectrum of the hybrid s+g-wave superconductors YNi_2B_2C and $LuNi_2B_2C$. **Physical Review B**, v. 69, n. 1, p. 012502.1-012502.4, 2004.
- [21] NOHARA, M. *et al.* Quasiparticle Density of States of Clean and Dirty s-Wave Superconductors in the Vortex State. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 68, n. 4, p. 1078-1081, 1999.
- [22] MAKI, K.; THALMEIER, P.; WON, H. Anisotropic s-wave superconductivity in borocarbides $LuNi_2B_2C$ and YNi_2B_2C . **Physical Review B**, v. 65, n. 14, p. 140502.1-140502.4, 2002.
- [23] RAVINDRAN, P.; SANKARALINGAM, S.; ASOKAMANI, R. Electronic structure and phase-stability studies on superconducting YNi_2B_2C , YRh_3B , and nonsuperconducting YNi_4B . **Physical Review B**, v. 52, n. 17, p. 12921-12930, 1995.
- [24] ROCHA, F.S. *et al.* Some experimental and theoretical studies on the Mn magnetic moment in $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$. **The European Physical Journal B**, v. 25, n. 3, p. 307-311, 2002.
- [25] ROCHA, F.S. *et al.* Magnetic and superconducting properties of $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ borocarbides. **Physica C**, v. 363, n. 1, p. 41-48, 2001.
- [26] KUMARY, T.G. *et al.* On unusual temperature of the upper critical field in $YNi_{2-x}Fe_xB_2C$. **Physica C**, v. 291, n. 1-2, p. 41-48, 1997.
- [27] BUD'KO, S.L. *et al.* Effect of the Ni site substitution on superconducting properties of YNi_2B_2C . **Physica C**, v. 243, n. 1-2, p. 183-186, 1995.
- [28] GANGOPADHYAY, A.K.; SCHUETZ, A.J.; SCHILLING, J.S. The effect of alloying on T_c in superconducting $YNi_{2-x}M_xB_2C$ ($M = Co, Cu$). **Physica C**, v. 246, n. 3-4, p. 317-322, 1995.
- [29] SCHMIDT, H.; MÜLLER, M.; BRAUN, H.F. Superconductivity in the pseudoquaternary system $Y(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$. **Physica C**, v. 235-240, n. Part 2, p. 779-780, 1994.

- [30] PALANDI, J. **Introdução ao método do funcional da densidade**. 2004. 34f. Monografia (Exame de qualificação para doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.
- [31] COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. 2002. 64f. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, 2002.
- [32] SANTOS, H. F. *et al.* A bird's-eye view of density-functional theory (Klaus W. Capelle). In: **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2002. cap. 1, p. 1-37.
- [33] VIANNA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria do Funcional da Densidade. In **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. 1.ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. cap.6, p. 213-240.
- [34] HOHENBERG, K.; KHON, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [35] KHON, W.; SHAM, J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [36] PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [37] CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.
- [38] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [39] CASTRO, A. **Cálculo da variação da constante de acoplamento magnético do $YBa_2Cu_3O_7$ com a pressão**. 1999. 95f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999.
- [40] SLATER, J.C. Wave Functions in a Periodic Potential. **Physical Review**, v. 51, n. 10, p. 846-851, 1937.

- [41] ANDERSEN, O.K. Linear methods in band theory. **Physical Review B**, v. 12, n. 8, p. 3060-3083, 1975.
- [42] SJÖSTEDT, E.; NORDSTRÖM, L.; SINGH, D.J. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. **Solid State Communications**, v. 114, n. 1, p. 15-20, 2000.
- [43] GOMES, A.; SILVA, C.A.M. **Introduction to the physics of metallic systems**. 1994. 119f. Monografia (Coleção Galileo: Textos de Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1994.
- [44] GRANADA, C.M.A. **Efeito de impurezas de transição em borocarbeto e antiperovskitas**. 2005. 100f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
- [45] SOVEN, P. Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys. **Physical Review**, v. 156, n. 3, p. 809-813, 1967.
- [46] YONEZAWA, F.; MORIGAKI, K. Coherent Potential Approximation. Basic concepts and applications. **Progress of Theoretical Physical Supplement**, v. 53, n. 53, p. 1-76, 1973.
- [47] VLAMING, R.; VOLLHARDT, D. Controlled mean-field theory for disordered electronic systems: Single-particle properties. **Physical Review B**, v. 45, n. 9, p. 4637-4649, 1992.
- [48] ABRIKOSOV, I.A. *et al.* Total energy calculations of random alloys: Supercell, Connolly-Williams, and CPA methods. **Computational Materials Science**, v. 10, n. 1-4, p. 302-305, 1998.
- [49] ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B. Applicability of the coherent-potential approximation in the theory of random alloys. **Physical Review B**, v. 57, n. 22, p. 14164-14173, 1998.
- [50] MORADIAN, R.; ANNETT, J.F.; GYÖRFFY B.L. Disordered s-, d-, and p-wave superconductors: Exact results in infinite dimensions. **Physical Review B**, v. 62, n. 5, p. 3508-3523, 2000.

- [51] MARTIN, A.M. *et al.* Coherent potential approximation for d-wave superconductivity in disordered systems. **Physical Review B**, v. 60, n. 10, p. 7523-7535, 1999.
- [52] MORADIAN, R. *et al.* Superconducting alloys with weak and strong scattering: Anderson's theorem and a superconductor-insulator transition. **Physical Review B**, v. 63, n. 2, p. 024501.1-024501.10, 2000.
- [53] LITAK, G. *et al.* T_c calculation of disordered superconductor with local electron pairing. **Physica C**, v. 199, n. 1-2, p. 191-200, 1992.
- [54] MICNAS, R.; RANNINGER, J.; ROBASZKIEWICZ, S. Superconductivity in narrow-band systems with local nonretarded attractive interactions. **Reviews of Modern Physics**, v. 62, n. 1, p. 114-165, 1990.
- [55] UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. In: SEARA da ciência/Física - Supercondutividade. Fortaleza: UFC, 2004. Disponível em: <<http://www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/supercondutividade/supercondutividade1.html>>. Acesso em: 10 out. 2006.
- [56] TINKHAM, M. **Introduction To Superconductivity**. New York: McGraw-Hill, 1996. 473 p.
- [57] URBANO, R.R. **Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados: MgB_2 supercondutor, CaB_6 semicondutor e, EuB_6 semi-metálico ferromagnético**. 2004. 129f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [58] ABRIKOSOV, A. A. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. *Soviet Physics JETP*, v. 5, n. 6, p. 1174-1182, 1957.
- [59] ZHOU, S-A. Electrodynamics of Superconductors in Strong Fields. In: **Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. cap.4, p. 315-412.
- [60] MARDER, M. Superconductivity. In: **Condensed Matter Physics**. 1.ed. John Wiley & Sons, 2000. cap.27, p. 783-840.

-
- [61] BARDEEN, J.; COOPER, L.N.; SCHRIEFFER, J.R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, 1957.
- [62] ROCHA, F.S. **Estudo Experimental e Teórico das Propriedades Magnéticas e Supercondutoras dos Compostos Borocarbeto da Série $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ com $x = 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.10$ e 0.15** . 2002. 151f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

APÊNDICE A

SUPERCONDUTIVIDADE

Desde a sua descoberta, os materiais supercondutores têm gerado grande interesse na comunidade científica, tanto para os físicos teóricos, na busca da compreensão desses sistemas, quanto para os experimentais, em virtude das possíveis aplicações tecnológicas que suas propriedades podem proporcionar. Quase um século depois de sua descoberta, este fenômeno está longe de ser um assunto consolidado, uma vez que novos materiais vêm sendo descobertos exibindo características exóticas as quais tem introduzido um problema que até o momento continua em aberto.

Embora as propriedades supercondutoras sejam bem estabelecidas e portanto não necessitam serem reescritas aqui, uma breve revisão acerca do fenômeno da supercondutividade será feita, com o objetivo de dar embasamento teórico para algumas características dos borocarbeto que estão descritas no primeiro Capítulo. Em particular, serão descritos os principais aspectos das teorias fenomenológicas macroscópicas do estado supercondutor assim como os principais resultados da teoria microscópica da supercondutividade. O texto a seguir está baseado nas referências [55–62].

A.1 Um pouco da história dos supercondutores

A supercondutividade foi observada pela primeira vez em 1911 na Holanda pelo físico Heike Kamerlingh Onnes que descobriu que a resistência elétrica do mercúrio sólido caía para um valor muito pequeno quando resfriado abaixo da temperatura de $4.2K$, como mostra a figura original de Onnes A.1. A partir de então, vários outros materiais

foram sendo descobertos com a mesma característica e o fenômeno passou a ser de grande interesse tanto para os físicos experimentais quanto para os físicos teóricos, uma vez que essa nova classe de materiais poderia favorecer uma revolução tecnológica.

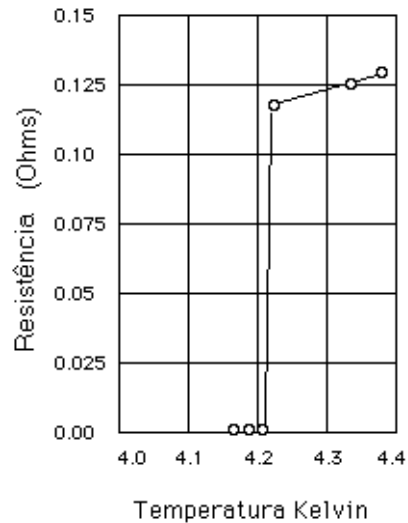


Figura A.1: Fenômeno da supercondutividade descoberto por H. K. Onnes em 1911 num amostra de mercúrio, [55].

H. K. Onnes recebeu o prêmio Nobel em 1913, sendo que nesta ocasião ele já havia descoberto que a supercondutividade era destruída quando o material é submetido à um campo magnético de intensidade maior que um certo valor crítico, chamado de campo magnético crítico H_c . Foi encontrado empiricamente que a dependência de H_c com a temperatura crítica pode ser aproximada por,

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

ilustrada na figura A.2.

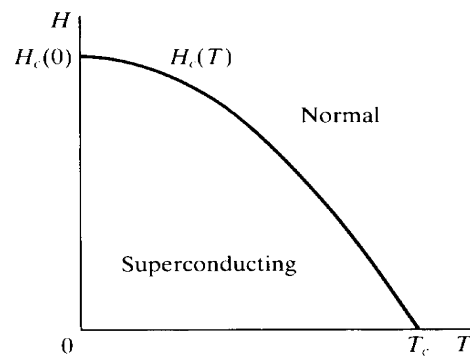


Figura A.2: Dependência do campo crítico com T_c , [56].

Em 1933, W. Meissner e R. Ochsenfeld descobriram que, quando um material supercondutor, na presença de um campo magnético, eram resfriado até $T < T_c$, o campo magnético era expulso de seu interior. Este fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner, em homenagem a seu descobridor. A figura A.3 mostra a expulsão das linhas de campo magnético do interior de um material supercondutor.

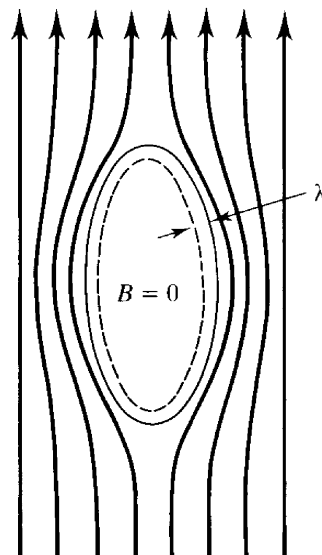


Figura A.3: Expulsão do fluxo magnético do interior de um supercondutor. λ é o comprimento de penetração, tipicamente da ordem de 500 \AA , [56].

Após a descoberta do efeito Meissner, duas teorias fenomenológicas foram propostas: uma pelos físicos ingleses H. e F. London em 1935 e a outra pelos físicos soviéticos V. L. Ginzburg e L. D. Landau em 1950. Embora estas teorias descrevessem o fenômeno, elas

não conseguiam explicar a sua origem e somente em 1957 é que uma teoria microscópica consistente foi formulada. A teoria BCS como é conhecida hoje, foi desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer e suas previsões são bastante satisfatórias. Ainda naquele ano, A. A. Abrikosov, a partir da teoria de Ginzburg-Landau, mostrou que existem dois tipos de materiais supercondutores.

Até 1986, a maior temperatura crítica observada estava como um liga de $Nb - Ge$ com $T_c = 23.3K$. Neste mesmo ano, K. A. Müller e J. G. Bednorz observaram que um composto constituído por $La - Ba - Cu - O$ se tornava supercondutor a $30K$.

Em 1987, os físicos americanos Paul Chu e Maw-Kuen Wu descobriram a supercondutividade no composto $YBa_2Cu_3O_7$ com $T_c = 92K$. Esta descoberta foi muito importante para os pesquisadores atuantes nesta área, uma vez que este fato fornecia uma possibilidade real de aplicação tecnológica, pois era o primeiro material supercondutor com temperatura crítica maior que a temperatura de ebulição do nitrogênio.

A partir de 1987, grande parte da pesquisa na área de supercondutores se voltou para a supercondutividade de alta temperatura crítica tentando encontrar materiais com um T_c ainda mais elevado, sendo que o valor recorde conhecido até hoje é de $138K$ para a cerâmica $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Cu_3O_{8.33}$, composto este sintetizado em 1993.

Em 1994, o grupo de Nagarajan e o grupo de Cava, ambos trabalhando independentemente, descobriram uma nova classe de supercondutores intermetálicos com temperatura crítica entre $8 - 23K$, conhecidos como borocarbeto. Estes materiais possuem a fórmula estequiométrica RM_2B_2C , onde R é terra-rara, Y ou Sc e M é um metal de transição.

Os supercondutores de alta temperatura crítica dominaram a pesquisa na área desde 1987, porém em 2001, a descoberta da supercondutividade no composto metálico MgB_2 , a $39.2K$ fez com que a comunidade científica voltasse novamente a investigar materiais metálicos.

A.2 Teoria de London

A primeira teoria fenomenológica para tentar explicar o fenômeno de resistência nula foi a teoria proposta por H. e F. London em 1935. Nela, o efeito Meissner pode ser descrito de forma quantitativa sendo que ela é capaz de descrever a eletrodinâmica dos supercondutores a partir das Leis de Maxwell. Esta teoria supunha que para tempe-

raturas menores que a temperatura crítica T_c , parte dos elétrons dentro do material se comporta de forma “anômala” comparada aos demais e que são esses elétrons, chamados de superelétrons, os responsáveis pelo comportamento supercondutor. Da densidade total de elétrons n , há uma fração n_s de superelétrons os quais não são espalhados pelas imperfeições da rede cristalina e portanto, não contribuem para a resistividade. Os superelétrons quando submetidos à ação de um campo elétrico são acelerados sem dissipar energia de acordo com a 2ª lei de Newton,

$$m^* \left(\frac{d\vec{v}_s}{dt} \right) = e^* \vec{E}, \quad (\text{A.2})$$

onde $m^* = 2m$ (com m sendo a massa do elétron), $e^* = 2e$ (com e sendo a carga elementar) e \vec{v}_s são respectivamente, a massa, a carga e a velocidade dos superelétrons. A densidade de corrente desses “superportadores” será,

$$\vec{j}_s = n_s e^* \vec{v}_s. \quad (\text{A.3})$$

Derivando em relação ao tempo a expressão acima e comparando com a equação (A.2), obtém-se a 1ª equação de London,

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E}. \quad (\text{A.4})$$

Esta equação descreve a propriedade de resistência nula. Tomando o rotacional dessa equação e fazendo uso das Leis de Faraday-Lenz, $\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$ e de Ampère, $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s$ chega-se,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\left(\frac{1}{\mu_0} \right) (\nabla \times \nabla \times \vec{B}) + \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} \right) = 0. \quad (\text{A.5})$$

Para a obtenção do efeito Meissner a partir da expressão (A.5), London considerou que o termo entre parênteses deve ser nulo, assim chega-se a 2ª equação de London,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} + \frac{\mu_0 n_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} = 0. \quad (\text{A.6})$$

Utilizando a identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B} + \nabla(\nabla \cdot \vec{B})$ e sabendo da inexistência de monopólos magnéticos, vem

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = 0, \quad (\text{A.7})$$

onde

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}} \right)^{1/2}. \quad (\text{A.8})$$

é o chamado comprimento de penetração de London, que é um parâmetro que mede o quanto a indução magnética penetrou na amostra.

Considerando o caso unidimensional, a equação (A.7) se reduz a

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} B, \quad (\text{A.9})$$

cuja solução é do tipo

$$B = B_0 e^{-x/\lambda_L}. \quad (\text{A.10})$$

A expressão acima deixa mais claro a previsão do efeito Meissner. Como pode ser visto, a indução magnética diminui exponencialmente indicando que \vec{B} cai a zero no interior do material.

A.3 Teoria de Ginzburg-Landau (GL)

A teoria GL, proposta em 1950, é considerada a melhor e mais bem sucedida teoria fenomenológica macroscópica para a descrição da supercondutividade. Ela foi desenvolvida a partir dos trabalhos anteriores de Landau acerca do estudo de transições de fase de segunda ordem. Esta teoria apresenta uma avanço em relação a teoria de London, uma vez que utiliza fundamentos quânticos para descrever os efeitos de um campo magnético. Ginzburg e Landau mantiveram a idéia de London de que um supercondutor contém uma densidade de superelétrons n_s e uma densidade de elétrons normais, $n - n_s$. A inovação agora se deve ao fato de que o comportamento desses superelétrons pode ser descrito por uma “função de onda efetiva complexa Ψ ”, tal que $|\Psi|^2 = n_s$. Considerando a hipótese de que a transição do estado normal para o estado supercondutor seja uma transição de 2ª ordem, $\Psi \neq 0$ no estado supercondutor e zero no estado normal. Assim, Ψ é o parâmetro de ordem da transição, existindo abaixo de T_c e indo a zero acima da temperatura crítica.

A descrição termodinâmica do sistema é feita expandindo-se a energia livre do estado supercondutor em potências de Ψ . Esta expansão para T perto de T_c onde Ψ é pequena, é dada por,

$$f_s(|\Psi|, T) = f_n(T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{B^2}{2\mu_0}, \quad (\text{A.11})$$

onde f_s é a energia livre por unidade de volume do estado supercondutor, f_n é a energia livre por unidade de volume do estado normal, α e β são parâmetros fenomenológicos, \vec{A} é o potencial vetor e \vec{B} é a indução magnética. Nesta expansão, o termo proporcional a $|\Psi|$ não está presente porque ele impede que o estado com parâmetro de ordem nulo seja um estado de equilíbrio. O termo cúbico é importante para transições de fase de primeira ordem, o que não é caso da transição supercondutora. Por outro lado, o termo $|\nabla\Psi|^2$ foi introduzido para descrever a variação espacial de Ψ .

A.3.1 Equações de Ginzburg-Landau

O problema central da abordagem de GL é encontrar as funções Ψ e \vec{A} que minimizem a energia livre. Para realizar este processo de minimização, devemos considerar o funcional da densidade de energia livre e em seguida aplicar o método variacional com relação ao parâmetro de ordem e ao potencial vetor. Este procedimento permite obter duas equações diferenciais acopladas que devem ser resolvidas simultaneamente. Tais equações ficaram conhecidas como as equações de Ginzburg-Landau, e são dadas por,

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (\text{A.12})$$

e

$$\vec{j}_s = \frac{e^* \hbar}{2im^*} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \Psi \Psi^* \vec{A}. \quad (\text{A.13})$$

Considerando casos mais simples podemos obter grandezas que caracterizam o estado supercondutor a partir das equações (A.12) e (A.13). Primeiramente, vamos analisar o problema mais simples possível, ou seja, um sistema na ausência de campos magnéticos aplicados cujo parâmetro de ordem não varia com a posição. Sendo assim, a expressão (A.12) passa a ser,

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0, \quad (\text{A.14})$$

cujas soluções são:

$$|\Psi|^2 = 0 \quad \text{e} \quad |\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (\text{A.15})$$

O tipo de solução que procuramos é a que fornece $\Psi = 0$ para $T > T_c$ e $\Psi \neq 0$ para $T < T_c$. Assim, $-\alpha/\beta$ deve ser positivo abaixo de T_c , nulo em $T = T_c$ e negativo acima de T_c (solução sem significado físico). Isto requer que α mude de sinal em T_c , já que β por definição é uma constante positiva. Acima da temperatura de transição, α deve ser positivo para que o mínimo da energia livre ocorra em $|\Psi|^2 = 0$, que corresponde ao estado normal. Abaixo de T_c , α deve ser negativo para que uma solução com $|\Psi|^2 \neq 0$ favoreça a energia livre do estado supercondutor em relação à do estado normal.

Para isso, o parâmetro α é expandido em torno de T_c conservando-se apenas o termo de mais baixa ordem, ou seja,

$$\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c), \quad (\text{A.16})$$

com $\alpha_0 > 0$.

Assim se reescrevermos o comprimento de penetração de London em termos da densidade de superelétrons da teoria GL, levando em consideração que α é dado por (A.16), notamos que este parâmetro diverge em T_c de acordo com a expressão,

$$\lambda_L(T) \approx (T_c - T)^{-1/2}. \quad (\text{A.17})$$

Substituindo o valor do parâmetro de ordem para $T < T_c$, a diferença entre as energias livres, $f_s - f_n$, será,

$$f_s - f_n = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (\text{A.18})$$

ou

$$f_s - f_n = -\frac{\alpha_0^2}{2\beta}(T - T_c)^2. \quad (\text{A.19})$$

Da termodinâmica do estado supercondutor sabe-se que,

$$f_s - f_n = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2}. \quad (\text{A.20})$$

Assim, o campo magnético crítico pode ser escrito em termos de α e β , ou seja,

$$H_c^2 = \frac{\alpha^2}{\mu_0\beta} = \frac{\alpha_0^2}{\mu_0\beta}(T - T_c)^2. \quad (\text{A.21})$$

Comprimento de coerência

Agora vamos analisar um sistema sem a presença de um campo externo porém admitindo que $\nabla\Psi \neq 0$. A equação (A.12) torna-se,

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \Psi = 0 \quad (\text{A.22})$$

ou

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha} \nabla^2 + \frac{\beta}{\alpha} |\Psi|^2 + 1 \right) \Psi = 0. \quad (\text{A.23})$$

Supondo que $\Psi = \Psi_0 g$, onde g é uma função real e $|\Psi_0|^2 = -\alpha/\beta > 0$. Tratando o problema em uma dimensão, a equação (A.23) pode ser escrita da seguinte maneira,

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2g}{dx^2} - g^3 + g = 0. \quad (\text{A.24})$$

Definindo o coeficiente do primeiro termo como,

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}, \quad (\text{A.25})$$

e reescrevendo a equação (A.24) em termos de $\xi(T)$, vem,

$$\xi^2(T) \frac{d^2g}{dx^2} - g^3 + g = 0. \quad (\text{A.26})$$

Supondo que $g(x) = 1 + \phi(x)$, onde $\phi(x) \ll 1$, obtemos uma forma linear para a expressão acima, ou seja,

$$\xi^2(T) \frac{d^2\phi}{dx^2} - (1 + 3\phi + \dots) + (1 + \phi) = 0, \quad (\text{A.27})$$

cuja solução é do tipo,

$$\phi(x) \approx e^{\pm\sqrt{2}\frac{x}{\xi}}. \quad (\text{A.28})$$

Como podemos perceber, o parâmetro de ordem decai num comprimento característico da ordem de ξ , o qual fornece a escala de variação espacial do parâmetro de ordem Ψ . Este comprimento é chamado de comprimento de coerência e é uma grandeza fundamental dentro da teoria GL.

Se substituirmos o valor de α dado pela expressão (A.16) na equação de $\xi(T)$ também podemos verificar que esta grandeza diverge em T_c da mesma forma que o parâmetro $\lambda_L(T)$.

Comprimento de penetração

Para determinar o comprimento de penetração dentro da teoria de Ginzburg-Landau vamos escrever a expressão (A.13) supondo agora que o sistema está sujeito à aplicação de um campo magnético, porém o parâmetro de ordem não varia com a posição. Sendo assim teremos,

$$\vec{j}_s = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B} = -\frac{e^{*2}}{m^*} \Psi \Psi^* \vec{A}. \quad (\text{A.29})$$

Tomando o produto vetorial da expressão acima e utilizando a definição do potencial vetor, obtém-se,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = -\frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} |\Psi|^2 \vec{B} = -\lambda_L^{-2} \vec{B}. \quad (\text{A.30})$$

Esta equação é idêntica a equação de London dada pela expressão (A.6). O parâmetro λ_L nesse caso é,

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{|\Psi|^2 \mu_0 e^{*2}} \right)^{1/2}, \quad (\text{A.31})$$

que é semelhante ao comprimento de penetração de London, uma vez que dentro do formalismo de Ginzburg-Landau $|\Psi|^2 = n_s$.

Parâmetro κ

Outro resultado importante da teoria de Ginzburg-Landau é o cálculo da energia de superfície, que corresponde à energia extra existente na interface entre uma região normal e uma região supercondutora da amostra. Esta energia pode ser analisada em

termos de um outro parâmetro muito importante na teoria GL que é definido como a razão entre o comprimento de penetração e o comprimento de coerência, chamado de parâmetro κ , ou seja,

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} = \frac{m^*}{e^* \hbar} \left(\frac{2\beta}{\mu_0} \right)^{1/2}. \quad (\text{A.32})$$

Para mostrar a importância deste parâmetro, vamos considerar uma amostra supercondutora em um campo magnético maior do que H_c , tal que a supercondutividade é destruída em $\Psi = 0$. Agora, vamos diminuir o valor desse campo e examinar a estabilidade linear deste estado, expandindo as equações de Ginzburg-Landau em primeira ordem em Ψ . Fazendo isto, podemos ver a corrente dos superelétrons se anula nesta ordem e dessa forma pode-se tomar \vec{A} como o potencial vetor associado à um campo uniforme aplicado em uma única direção. A equação (A.12) em 1ª ordem é,

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right)^2 \Psi = -\alpha \Psi. \quad (\text{A.33})$$

Esta equação é idêntica à equação de Schrödinger de uma partícula livre de massa $2m$ e carga $2e$ que se move na presença de um campo magnético uniforme. Assim, a solução desta equação é dada por,

$$|\alpha| = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 + \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e^* \mu_0 H}{m^*}. \quad (\text{A.34})$$

Define-se H_{c2} como sendo o maior valor de H tal que a solução de (A.33) seja diferente de zero. O autovalor de menor energia corresponde a $k_z = 0$ e $n = 0$, ou seja,

$$|\alpha| = \frac{\hbar e^* \mu_0 H_{c2}}{2m^*}. \quad (\text{A.35})$$

Combinando as equações (A.21), (A.32) e (A.35) temos a seguinte relação,

$$\frac{H_{c2}}{H_c} = \sqrt{2} \kappa. \quad (\text{A.36})$$

Através da expressão acima pode-se ver que o valor $\kappa = 1/\sqrt{2}$ divide os supercondutores em dois tipos. Se $\kappa > 1/\sqrt{2}$, $H_{c2} > H_c$ e energia de superfície é negativa. A energia de superfície negativa favorece a penetração do fluxo magnético no supercondutor

formando regiões no interior da amostra que se encontram no estado normal e outras no estado supercondutor, ou seja, ocorre a formação de um estado misto, chamado de estado de vórtices. Se $\kappa < 1/\sqrt{2}$, $H_{c2} < H_c$ e a energia de superfície é positiva e então não ocorre a formação desse estado misto. Materiais em que o estado de vórtices é observado são chamados supercondutores do tipo II; aqueles que não formam tal estado são ditos do tipo I.

A.4 Supercondutores do tipo I e tipo II

Conforme previsto pela teoria de GL, os materiais supercondutores são classificados em dois grupos: supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II. Esta classificação é feita levando em consideração duas grandezas: a energia de superfície conforme descrita na secção anterior e os valores do livre caminho médio l dos elétrons de condução na fase normal. Os metais puros apresentam grandes valores de l , sendo classificados como supercondutores do tipo I, enquanto que sistemas com baixo valor de l são materiais do tipo II.

Existem materiais que apresentam um livre caminho médio grande e mesmo assim são considerados supercondutores do tipo II. Estes são chamados de tipo II intrínsecos. É o caso dos metais Vanádio, Tecnécio e Nióbio.

A.4.1 Supercondutores do tipo I

Os supercondutores do tipo I são formados principalmente por metais e por algumas ligas possuindo um T_c extremamente baixo. Foram os primeiros a serem descobertos sendo que a transição do estado normal para o estado supercondutor acontece de forma abrupta.

Quando um material deste tipo é submetido a um campo magnético relativamente fraco, observa-se o aparecimento do efeito Meissner. Se aumentar os valores deste campo até um valor crítico, este efeito é suprimido e a supercondutividade desaparece.

A.4.2 Supercondutores do tipo II

Os supercondutores do tipo II, em geral são formados por ligas e outros compostos. As temperaturas críticas associadas a eles são mais altas do que as dos supercondutores do tipo I, sendo que a queda de T_c neste caso ocorre gradualmente. Além disso, o efeito Meissner não é perfeito, ou seja, o material permite a penetração de campos magnéticos em seu interior. Isto acontece porque esses sistemas apresentam dois campos magnéticos críticos H_{c1} e H_{c2} conforme foi visto na seção anterior.

Para campos abaixo de H_{c1} , o campo magnético é expelido da amostra assim como ocorre nos supercondutores do tipo I. Quando $H_{c1} < H < H_{c2}$, o fluxo penetra parcialmente na amostra, porém permite que o material mantenha suas propriedades supercondutoras. Neste estágio, o efeito Meissner é incompleto e se estabelece no material o estado de vórtices. Quando H atingir o valor de H_{c2} , o material deixa de ser supercondutor. Os valores de H_{c2} são muito maiores que os valores de H_{c1} sendo ambos dependentes da temperatura e anulando-se em T_c . A figura A.4 mostra as diferenças nas propriedades magnéticas dos dois tipos de supercondutores na presença de uma campo magnético externo.

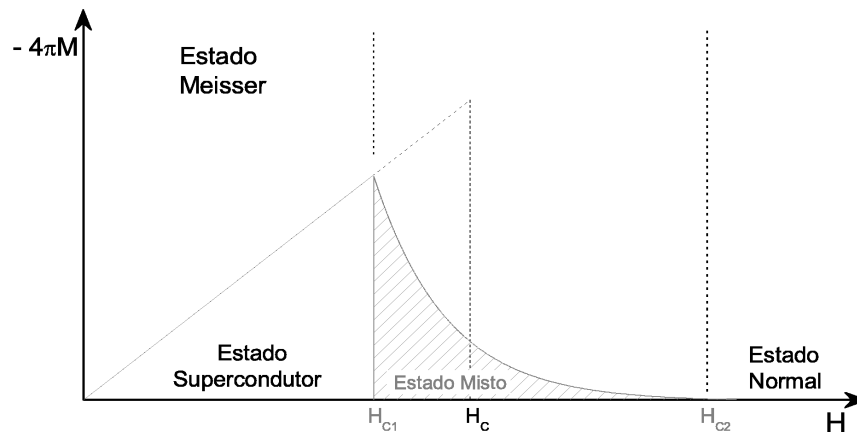


Figura A.4: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II, [57].

A. A. Abrikosov [58] em 1957, a partir da teoria de GL, descreveu como o campo magnético se distribui no interior de um supercondutor no estado misto. Ele mostrou que neste estado, ocorre a formação de um arranjo de filamentos cilíndricos, cujo raio tem raio igual ao comprimento de coerência ξ . Tais filamentos são paralelos ao campo

magnético aplicado, no interior dos quais a supercondutividade é suprimida. O estado misto pode ser visto na figura A.5.

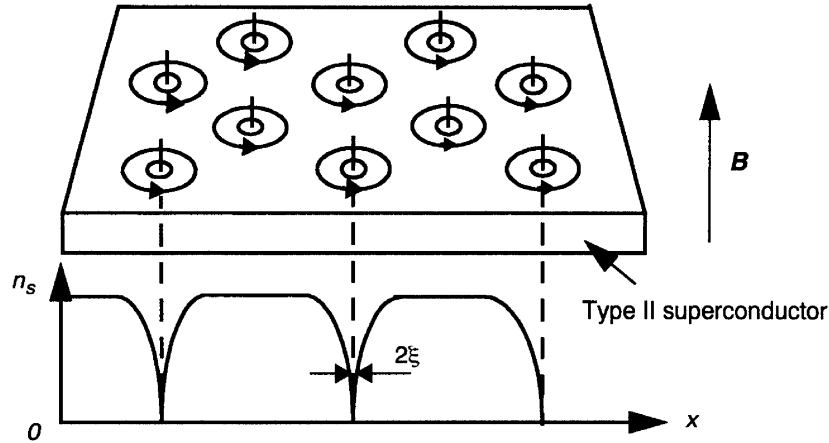


Figura A.5: Estado misto de um supercondutor do tipo II. O gráfico mostra a variação da densidade de portadores de carga em função da posição, [59].

Ao redor dos caroços normais existem as chamadas correntes de blindagem cujo raio é da ordem do comprimento de penetração de London, que é considerado o próprio raio do vórtice. O fluxo magnético no interior do vórtice decai gradualmente na direção radial até se anular, enquanto que a densidade dos superelétrons aumenta a partir do interior como pode ser visualizado na figura abaixo.

Em cada vórtice passa exatamente um quantum de fluxo magnético, dado por $\Phi = h/2e$. A distância que separa os vórtices é de $d \approx 1/\sqrt{n}$, onde n é o número de vórtices presente na amostra. Se tomarmos campos maiores que campo crítico inferior, d é grande pois há poucos vórtices e estes não estão interagindo uns com os outros. Ao aumentarmos o valor do campo aplicado, cresce o número de vórtices no material e a separação entre eles torna-se comparável a λ_L . A partir deste momento, a interação entre eles se torna importante de modo que se $d \approx \xi$, os caroços que estão na fase normal começam a se sobrepor acabando gradualmente com a fase supercondutora.

Em um supercondutor homogêneo e infinito, os vórtices formam uma rede hexagonal, também conhecida como rede de Abrikosov. A figura A.6 mostra uma imagem de microscopia de tunelamento da rede de Abrikosov para uma amostra de $NbSe_2$.

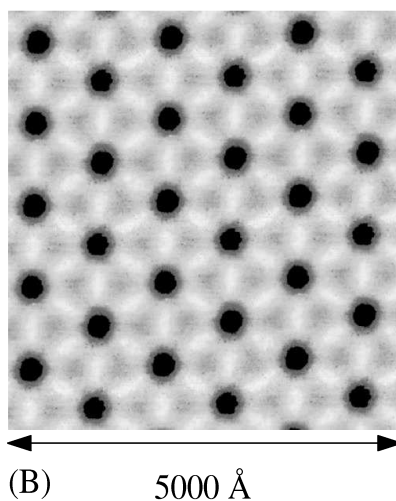


Figura A.6: Imagem da rede de Abrikosov do $NbSe_2$ obtida por microscopia de tunelamento, [60].

A.5 Teoria BCS

A teoria BCS, desenvolvida em 1957, foi a primeira teoria a explicar de maneira satisfatória o fenômeno da supercondutividade. Ao contrário das teorias descritas acima, esta apresenta uma abordagem microscópica para explicar o fenômeno. O primeiro conceito importante na teoria BCS são pares de elétrons, conhecidos como pares de Cooper. Esses pares eletrônicos se formam através de interações com as vibrações da rede cristalina, os fônons. Quando um elétron e_1 desloca-se numa rede cristalina ($T < T_c$), os íons da rede ao seu redor são atraídos devido a interação eletrostática. A concentração de cargas positivas pode provocar a atração de um outro elétron e_2 fazendo com que haja uma atração efetiva entre esses elétrons. Esta interação efetiva ocorre somente para elétrons que tiverem energia próxima da energia de Fermi.

A observação experimental de que a temperatura crítica de diferentes isótopos de um mesmo elemento diminuía com o aumento da massa atômica foi determinante para o desenvolvimento dessa teoria, pois apresentava evidências de que a rede cristalina desempenhava um papel fundamental no mecanismo da supercondutividade.

Os elétrons que formam um par de Cooper se movimentam em sentido contrário e apresentam spins opostos. Dessa forma, se comportam como bósons de spin nulo e portanto, não obedecem ao princípio de exclusão de Pauli podendo todos os pares estarem no mesmo nível de energia.

A aplicação de um campo magnético no material, bem como o aumento da temperatura podem destruir o estado supercondutor. Quando aumentamos a temperatura do material, a energia térmica faz com que a rede cristalina seja perturbada resultando numa diminuição da energia de ligação dos pares. Essa energia de ligação é o parâmetro de ordem supercondutor.

A destruição da supercondutividade pela aplicação de um campo magnético pode ser explicada levando em consideração de que o par é formado por dois elétrons de spins opostos. Então, como o campo tende a alinhar os spins em sua direção, o aumento deste pode provocar a quebra dos pares e dessa forma, a destruição do fenômeno.

A energia do par de Cooper é um pouco menor do que a energia desses elétrons independentes, isto quer dizer que existe um *gap* de energia separando os elétrons “normais” dos elétrons emparelhados. O fato desses pares se deslocarem pela rede cristalina sem perder energia está associado justamente com esse *gap*. Quando um elétron num condutor normal, interage com os átomos da rede, ocorre uma troca de energia. Geralmente ele transfere parte de sua energia cinética provocando um aquecimento desse material, o chamado efeito Joule. No entanto, os pares de Cooper só irão interagir com os íons se a energia trocada nesse processo for maior que a energia do *gap*, e sendo assim sob certas condições, como baixas temperaturas e sem campos magnéticos, eles podem se movimentar sem perder energia, o que explica o fato de correntes elétricas se manterem por um tempo indeterminado em materiais supercondutores.

Como o formalismo matemático dessa teoria é bastante complexo, somente os aspectos mais relevantes serão discutidos aqui.

O hamiltoniano do sistema supercondutor na teoria BCS é dado por,

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{k}'\downarrow} \hat{c}_{\vec{k}'\uparrow}, \quad (\text{A.37})$$

onde o primeiro termo descreve a energia de um elétron na ausência de interação enquanto que o segundo, a criação e destruição de pares. \vec{k} e \vec{k}' são os vetores de onda associados aos elétrons formadores dos pares de Cooper. $\hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger, \hat{c}_{\vec{k}\sigma}$ são os operadores criação e destruição de elétrons com vetor de onda \vec{k} e spin σ , respectivamente. O elemento de matriz $V_{\vec{k}, \vec{k}'}$ expressa a amplitude de probabilidade do processo de interação ocorrer.

Supondo que a função de onda que descreve os pares eletrônicos seja do tipo,

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{k}} \left(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle, \quad (\text{A.38})$$

onde $|\text{vac}\rangle$ representa o estado de vácuo onde não há partículas presentes. $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ devem obedecer à condição de normalização,

$$u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1. \quad (\text{A.39})$$

Escrevendo o valor esperado do hamiltoniano (A.37) com relação a função de onda dada pela expressão (A.38), obtém-se,

$$\langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{BCS} - \mu \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\vec{k}} \zeta_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'}, \quad (\text{A.40})$$

onde μ é o potencial químico ou energia de Fermi e \hat{N} é o operador número de ocupação. $\zeta_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} - \mu$ mede as energias de partículas únicas com relação ao potencial químico.

O valor esperado dado por (A.40) deve ser minimizado respeitando a condição de normalização (A.39). Por questão de simplicidade, vamos supor que $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ são reais. Assim, podemos fazer uma troca de variáveis que continue obedecendo este vínculo, ou seja,

$$u_{\vec{k}} = \text{sen} \theta_{\vec{k}} \quad \text{e} \quad v_{\vec{k}} = \text{cos} \theta_{\vec{k}}. \quad (\text{A.41})$$

Reescrevendo (A.40) em termos da variável $\theta_{\vec{k}}$,

$$\langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{BCS} - \mu \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\vec{k}} \zeta_{\vec{k}} \text{cos}^2 \theta_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \text{sen} \theta_{\vec{k}} \text{cos} \theta_{\vec{k}} \text{sen} \theta_{\vec{k}'} \text{cos} \theta_{\vec{k}'}. \quad (\text{A.42})$$

Utilizando as identidades trigonométricas $\text{cos}^2 a = 1 + \text{cos} 2a / 2$ e $\text{sen} 2a = 2 \text{sen} a \text{cos} a$, a expressão acima torna-se,

$$\langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{BCS} - \mu \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = \sum_{\vec{k}} \zeta_{\vec{k}} (1 + \text{cos} 2\theta_{\vec{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}'}. \quad (\text{A.43})$$

Minimizando (A.43) com relação a $\theta_{\vec{k}}$ obtém-se,

$$-2 \sum_{\vec{k}} \zeta_{\vec{k}} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \cos 2\theta_{\vec{k}} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}'} = 0. \quad (\text{A.44})$$

Para cada valor de \vec{k} , obtemos uma relação do tipo,

$$-2\zeta_{\vec{k}} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \cos 2\theta_{\vec{k}} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}'} = 0. \quad (\text{A.45})$$

Assim, chega-se,

$$\tan 2\theta_{\vec{k}} = \frac{\sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}'}}{2\zeta_{\vec{k}}}. \quad (\text{A.46})$$

Definindo as grandezas,

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \text{sen} 2\theta_{\vec{k}'} \quad (\text{A.47})$$

e

$$E_{\vec{k}} = (\Delta_{\vec{k}}^2 + \zeta_{\vec{k}}^2)^{1/2}. \quad (\text{A.48})$$

podemos reescrever a equação (A.46) como

$$\tan 2\theta_{\vec{k}} = -\frac{\Delta_{\vec{k}}}{\zeta_{\vec{k}}}. \quad (\text{A.49})$$

Isolando $\zeta_{\vec{k}}$ nesta equação e substituindo em (A.48) obtemos,

$$\text{sen} 2\theta_{\vec{k}} = \left(\frac{\Delta_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right). \quad (\text{A.50})$$

Utilizando a expressão acima na equação (A.47) obtemos uma condição de auto-consistência para $\Delta_{\vec{k}}$, ou seja,

$$\Delta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\Delta_{\vec{k}'}}{E_{\vec{k}'}}. \quad (\text{A.51})$$

Substituindo a definição de $E_{\vec{k}}$ dada por (A.48) na equação acima, obtém-se,

$$\Delta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\Delta_{\vec{k}'}}{(\Delta_{\vec{k}'}^2 + \zeta_{\vec{k}'}^2)^{1/2}}. \quad (\text{A.52})$$

Esta equação é uma equação integral não linear uma vez que $\Delta_{\vec{k}'}$ está no denominador. A solução trivial seria que $\Delta_{\vec{k}} = 0$ para todo valor de \vec{k} . A solução que buscamos para a supercondutividade, no entanto, é uma solução não trivial da expressão acima que leve à um mínimo em energia.

Para interações gerais, a equação (A.52) deve ser resolvida numericamente. No modelo BCS, os elementos de matrix $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ são aproximados por uma constante em uma região próxima da energia de Fermi sendo nulo em outro lugares, ou seja,

$$V_{\vec{k},\vec{k}'} = \begin{cases} -V & \text{se } |\zeta_{\vec{k}}|e|\zeta_{\vec{k}'}| \leq \hbar\omega_c \\ 0 & \text{em outros lugares,} \end{cases} \quad (\text{A.53})$$

onde V é uma constante positiva. A frequência de corte ω_c é a frequência de fônons de Debye ω_D .

Da definição para a quantidade $\Delta_{\vec{k}}$ em (A.47), podemos ver que esta grandeza, depois da aproximação para o potencial de interação passa a ser,

$$\Delta_{\vec{k}} = \begin{cases} \Delta & \text{para } |\zeta_{\vec{k}}| < \hbar\omega_c \\ 0 & \text{para } |\zeta_{\vec{k}}| > \hbar\omega_c. \end{cases} \quad (\text{A.54})$$

Dessa forma, $\Delta_{\vec{k}}$ passa a ser independente de \vec{k} e podemos cancelar esta grandeza nos dois lados da equação (A.52) obtendo uma expressão bem mais simples,

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{(\Delta^2 + \zeta_{\vec{k}'}^2)^{1/2}}. \quad (\text{A.55})$$

Substituindo uma soma no espaço recíproco por uma integral em energia, obtemos,

$$\frac{1}{V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{N(\zeta)d\zeta}{(\Delta^2 + \zeta^2)^{1/2}}. \quad (\text{A.56})$$

Supondo que a densidade de estados varia lentamente com a energia nas proximidades do nível de Fermi ($\zeta = 0$),

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{d\zeta}{(\Delta^2 + \zeta^2)^{1/2}}, \quad (\text{A.57})$$

cuja solução é

$$\frac{1}{N(0)V} = \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_c}{\Delta}. \quad (\text{A.58})$$

Isolando Δ , obtém-se,

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_c}{\sinh\left(\frac{1}{N(0)V}\right)}, \quad (\text{A.59})$$

onde $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi.

Esta expressão é a equação para o *gap* supercondutor.

No limite de acoplamento fraco, em que $N(0)V \ll 1$, podemos usar a definição $\sinh x = e^x - e^{-x}/2$ para mostrar que o *gap* neste caso passa a ser,

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V}. \quad (\text{A.60})$$

Até agora, temos tratado o fenômeno para $T = 0$. A generalização do problema para temperaturas não nulas é feita utilizando a distribuição de Fermi-Dirac, ou seja,

$$f(E_{\vec{k}}) = \frac{1}{e^{\beta E_{\vec{k}}} + 1}, \quad (\text{A.61})$$

onde $\beta = k_B T$ e k_B é a constante de Boltzmann.

Assim, a expressão equivalente à equação (A.55) é

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{(\Delta^2 + \zeta_{\vec{k}'}^2)^{1/2}} \tanh\left(\frac{\beta(\Delta^2 + \zeta_{\vec{k}'}^2)^{1/2}}{2}\right) \quad (\text{A.62})$$

ou

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh[(\beta(\Delta^2 + \zeta^2)^{1/2}/2] d\zeta}{(\Delta^2 + \zeta^2)^{1/2}}. \quad (\text{A.63})$$

Podemos estimar T_c fazendo $\Delta = 0$ na expressão. Realizando este procedimento e fazendo uma troca de variáveis, obtém-se,

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c/2k_B T_c} \frac{\tanh(x) dx}{x} = \ln\left(1.13 \frac{\hbar\omega_c}{k_B T_c}\right). \quad (\text{A.64})$$

Assim,

$$k_B T_c = 1.13 \hbar\omega_c e^{-1/N(0)V}. \quad (\text{A.65})$$

Se compararmos este resultado com a expressão para o *gap* dado por (A.60) obtemos uma relação do tipo,

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 3.52. \quad (\text{A.66})$$

Este resultado é importante pois independe de qualquer parâmetro e do material envolvido. Além disso, serve como um teste para a teoria BCS no limite de acoplamento fraco.

A equação para $\Delta(T)$ pode ser encontrada resolvendo numericamente a (A.63). Para o regime de acoplamento fraco, onde $\hbar\omega_c/k_B T_c \gg 1$, $\Delta(T)/\Delta(0)$ é uma função universal de T/T_c que decresce de 1 a $T = 0$ para zero em T_c . Perto de $T = 0$, $e^{-\Delta/k_B T} \approx 0$ e a tangente hiperbólica é aproximadamente unitária. Conseqüentemente, $\Delta(T)$ tende para uma constante no limite de baixas temperaturas. Por outro lado, perto de T_c , $\Delta(T)$ vai a zero com,

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \quad (\text{A.67})$$

A figura abaixo mostra o comportamento de $\Delta(T)/\Delta(0)$ com a T/T_c , ou seja,

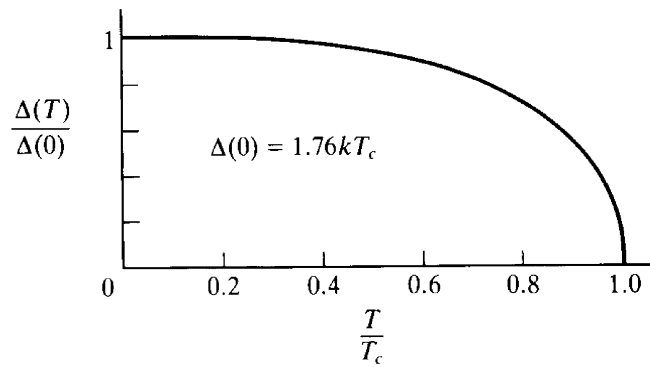


Figura A.7: Dependência do *gap* com a temperatura na teoria BCS, [56].

É importante ressaltar que a teoria BCS é válida somente para supercondutores que apresentam um *gap* supercondutor esférico, também chamado de supercondutor *s-wave*. Isto quer dizer que o *gap* deve ter o mesmo valor em qualquer direção o que significa que ele não deve depender de \vec{k} .