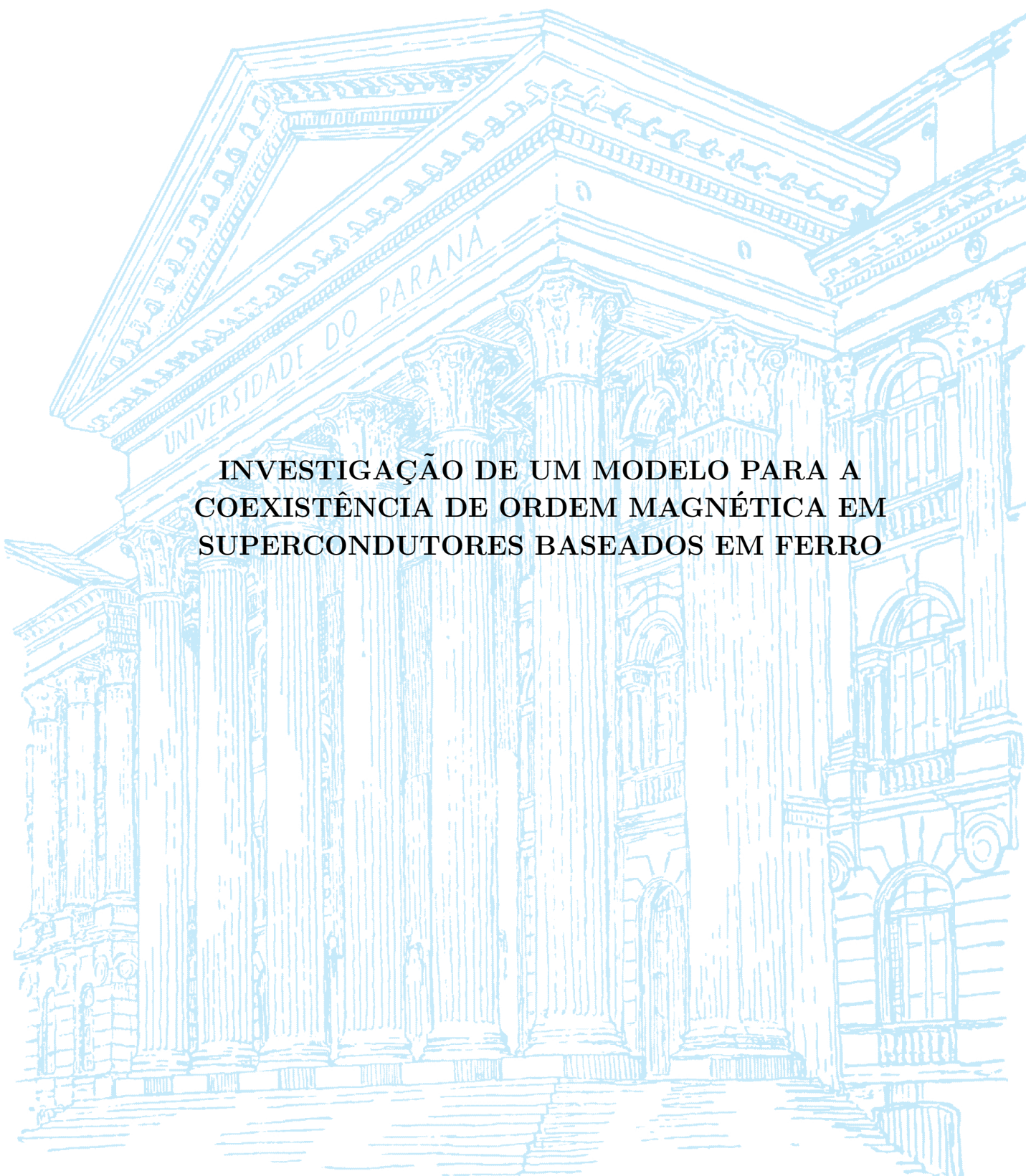


FILLIPI KLOS RODRIGUES DE CAMPOS



**INVESTIGAÇÃO DE UM MODELO PARA A
COEXISTÊNCIA DE ORDEM MAGNÉTICA EM
SUPERCONDUTORES BASEADOS EM FERRO**

CURITIBA

OUTUBRO 2017

FILLIPI KLOS RODRIGUES DE CAMPOS

**INVESTIGAÇÃO DE UM MODELO PARA A
COEXISTÊNCIA DE ORDEM MAGNÉTICA EM
SUPERCONDUTORES BASEADOS EM FERRO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Dartora

**CURITIBA
OUTUBRO 2017**

C198i

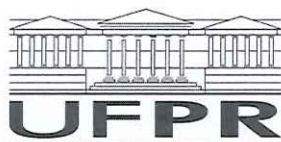
Campos, Fillipi Klos Rodrigues de
Investigação de um modelo para a coexistência de ordem magnética em
supercondutores baseados em ferro / Fillipi Klos Rodrigues de Campos. –
Curitiba, 2017.
132 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: César Augusto Dartora .
Bibliografia: p. 108-115.

1. Supercondutores. 2. Férmions. 3. Magnetismo. 4. Ferromagnetismo. I.
Universidade Federal do Paraná. II.Dartora, César Augusto. III. Título.

CDD: 537.623



ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e sete de Outubro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Sala PL07, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **FILLIPI KLOS RODRIGUES DE CAMPOS** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **INVESTIGAÇÃO DE UM MODELO PARA A COEXISTÊNCIA DE ORDEM MAGNÉTICA EM SUPERCONDUTORES BASEADOS EM FERRO**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: CÉSAR AUGUSTO DARTORA (UFPR), DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR (UFPR), CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO (UFPR), KLEBER ZUZA NOBREGA (IFMA/MC), RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, CÉSAR AUGUSTO DARTORA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 27 de Outubro de 2017.

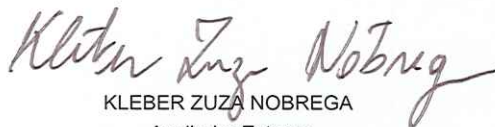

CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Presidente da Banca Examinadora



DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno



CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO
Avaliador Interno



KLEBER ZUZA NOBREGA
Avaliador Externo


RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI
Avaliador Externo



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **FILLIPI KLOS RODRIGUES DE CAMPOS**, intitulada: "**INVESTIGAÇÃO DE UM MODELO PARA A COEXISTÊNCIA DE ORDEM MAGNÉTICA EM SUPERCONDUTORES BASEADOS EM FERRO**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.
A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo Colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Outubro de 2017.

CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO
Avaliador Interno (UFPR)

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno (UFPR)

KLEBER ZUZA NOBREGA
Avaliador Externo (IFMA/MG)

RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI
Avaliador Externo (UTFPR)

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Camila, meus Pais Josué e Isabel, minha irmã Allini e, especialmente, a meu Avô Aguenoni, para quem eu sempre fui “Seu Dotô”...

Agradecimentos

Ao professor Dr. César Dartora, pela orientação, apoio e confiança;

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pela oportunidade de realizar o doutorado;

Aos meus colegas Fernando Zanella e Miguel Jimenez pelas dicas;

Aos professores das bancas de defesa de projeto, qualificação e defesa;

À minha esposa Camila, meus pais, amigos e família, por sempre entenderem as minhas ausências;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e divulgação deste trabalho.

Epígrafe

Nunca carrego informações em minha mente estando esta disponível prontamente em livros.

O valor de uma educação universitária não é a aprendizagem de muitos fatos, mas o treinamento da mente para pensar.

- Albert Einstein

Ando devagar porque já tive pressa e levo esse sorriso porque já chorei demais.

Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe, só levo a certeza de que muito pouco sei ou nada sei (...)

Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender a marcha e ir tocando em frente (...)

Cada um de nós compõe a sua história, cada ser em si carrega o dom de ser capaz e ser feliz.

- Almir Sater

Raramente estou mais feliz do que quando passo um dia inteiro programando o meu computador para fazer automaticamente uma tarefa que de outra forma demoraria uns bons dez segundos para fazer à mão.

- Douglas Adams

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Anulação da resistividade e correntes persistentes	17
1.2	O Efeito Meissner (Diamagnetismo Ideal)	20
1.3	Campo Magnético Crítico	22
1.4	Supercondutores não convencionais e Supercondutividade de Altas Temperaturas (HTSC)	24
1.5	Aplicações dos Supercondutores	26
1.6	Justificativa e Objetivos	26
1.7	Estrutura da Tese	28
2	Fundamentação Teórica	30
2.1	Supercondutores Baseados em Ferro	30
2.1.1	Estrutura Cristalina dos IBSC	33
2.1.2	Otimização da temperatura crítica nos IBSC através de dopagem e/ou aplicação de pressão	35
2.1.3	Alternância de fase dos IBSC	37
2.1.4	Estrutura de Banda dos IBSC	39
2.2	Segunda Quantização	42
2.3	Aspectos Termodinâmicos da Supercondutividade	45
2.3.1	Valor Médio Sobre Estados Quânticos	46
2.3.2	Sistemas de partículas idênticas	47
2.4	Análise de Fourier	49
2.5	Modelo do Gás de Elétrons Livres	51

2.6	Modelo de Hubbard	52
2.7	Estados de Singlete e Tripleto de Dois Elétrons	53
2.8	Modelo de Heisenberg	55
2.9	Excitações Elementares	57
2.9.1	Fônons	58
2.9.1.1	Fônons Acústicos e Fônons Ópticos	60
2.9.2	Mágnons	61
3	Modelos Convencionais de Supercondutividade	64
3.1	Equações de London	65
3.1.1	Equações de London e o efeito Meissner	67
3.2	Teoria de Ginzburg-Landau	69
3.2.1	Teoria de Landau das Transições de Fase	69
3.2.2	Equações de Ginzburg-Landau	70
3.3	Pares de Cooper e a Teoria BCS	73
4	Análise clássica da coexistência de ordem magnética com supercondutividade	80
4.1	Análise gráfica do resultado	83
5	Modelo Microscópico da Coexistência de Ferromagnetismo e de Supercondutividade Mediada por Fônons e Mágnons	87
5.1	Transformação do Hamiltoniano do Espaço das Posições Para o Espaço dos Momentos	88
5.2	Hamiltoniano com interação elétron-fônon e elétron-mágnon	91
5.3	Análise gráfica dos coeficientes	103
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	106
	Referências	108

Apêndice A - Estruturas Cristalinas 116

Anexo A - Artigos publicados..... 120

Lista de Figuras

Figura 1	Resistividade <i>versus</i> temperatura em um supercondutor	18
Figura 2	Efeito Meissner em um supercondutor	21
Figura 3	Campo magnético crítico <i>versus</i> temperatura crítica	22
Figura 4	A Magnetização <i>versus</i> campo aplicado em supercondutores tipo I e II	23
Figura 5	Representação esquemática de uma fase de Shubnikov.	24
Figura 6	Publicações no repositório de artigos científicos arXiv	32
Figura 7	Rede Ferro-Pnictogênio/Calcogênio.	34
Figura 8	Estrutura Cristalina do LaFeAsO.	35
Figura 9	Estrutura Cristalina do BaFe ₂ As ₂	35
Figura 10	Diagrama de fase esquemático dos IBSC 1111 e 122	38
Figura 11	Representação da célula unitária na camada FeAs	40
Figura 12	Superfícies de Fermi para IBSC	41
Figura 13	Representação esquemática de oscilações dos íons na rede cristalina ...	58

Figura 14	Diferença de oscilação de fônons acústicos e fônons ópticos.	61
Figura 15	Representação esquemática de uma onda de spin	62
Figura 16	Variação do campo magnético dentro de um supercondutor.	68
Figura 17	Representação de interações elétron-fônon por diagramas de Feynman.	74
Figura 18	Representação da formação do par de Cooper por diagramas de Feynman.	76
Figura 19	Campo/Potencial magnético dentro de um IBSC devido a um campo externo	84
Figura 20	Campo/Potencial magnético dentro de um IBSC devido à magnetização interna.	85
Figura 21	Campo/Potencial magnético dentro de um IBSC	86
Figura 22	Emissão/absorção de fônons e mágnons por elétrons	92
Figura 23	Diagramas de formação dos Pares de Cooper	94
Figura 24	Representação de um vetor momento na superfície de Fermi	95
Figura 25	Representação gráfica dos momentos do mágnon (\mathbf{g}) e do fônon (\mathbf{q}) ..	96
Figura 26	Pseudo-spins próximos do nível do Fermi.	100

Figura 27	Energia de Interação via Mágns	103
Figura 28	Energia de Interação via Mágns em função da magnetização	105
Figura 29	Redes Cristalinas.	117
Figura 30	Células unitárias na rede triangular.	118
Figura 31	Primeira zona de Brillouin para o sistema tetragonal simples e quadrado (2D)	119

Lista de Tabelas

Tabela 1	Alguns materiais e suas respectivas temperaturas críticas a 1 atm	17
Tabela 2	Supercondutores de Altas Temperaturas e suas respectivas temperaturas críticas	25
Tabela 3	Características de fases parentais dos IBSC	33
Tabela 4	Temperaturas Críticas de IBSC após otimização através de dopagem ou aplicação de pressão	37

Resumo

Desde sua descoberta por Kamerlingh Onnes em 1911, a supercondutividade vem sendo um dos principais temas de estudo na Física do Estado Sólido. Embora tenha perdido um pouco o foco na segunda metade do Século XX, o advento dos supercondutores de altas temperaturas nos anos 1980 deram um novo fôlego ao tema, que vem sendo constantemente retomado pela frequente descoberta de novos materiais. Em 2008 foi aberta nova sub-área: a dos Supercondutores baseados em Ferro (ou IBSC - do inglês *Iron-Based Superconductor*), onde camadas compostas por ferro e um pnictogênio (em geral, fósforo ou arsênio) são intercaladas por camadas de bloqueio diferenciativas. Embora tenham sido estudados exaustivamente nos últimos anos, não há um modelo plenamente aceito que associe a supercondutividade do IBSC aos efeitos magnéticos do Ferro. Para tal, neste trabalho será apresentado, além de uma discussão de caráter clássico baseado nas Equações de Maxwell, um modelo microscópico para IBSCs para o caso do ordenamento ferromagnético, descrita pelo acoplamento elétron-mágnon através de um Hamiltoniano t - J , que associa o modelo de BCS ao modelo de Heisenberg. É mostrada a transformação do espaço das posições para o espaço dos momentos do Hamiltoniano, em termos de interações elétron-elétron via fônons e mágnons, devido às características magnéticas do IBSC. Posteriormente, é realizada a diagonalização do Hamiltoniano no espaço dos momentos, via transformação de similaridade.

Palavras-chave: Supercondutores; Supercondutores Baseados em Ferro; Sistemas férmion-bóson; Transformação de Similaridade; Segunda Quantização.

Abstract

Since its discovery by Kamerlingh Onnes in 1911, superconductivity has been a major subject of study in Solid State Physics. Although it lost some focus in the second half of the 20th century, the advent of high-temperature superconductors in the 1980s gave a new life into the subject, which has been steadily resumed by the frequent discovery of new materials. In 2008 a new sub-area was opened: the Iron-Based Superconductors (IBSC), where layers composed of iron and a pnictide (in general, phosphorus or arsenic) are interspersed by particular Blocking Layers. Although they have been extensively studied in recent years, there is no fully accepted model that associates IBSC superconductivity with the magnetic effects of iron. For this, in this work, besides a discussion at the classical character based on the Maxwell Equations, a microscopic model for IBSCs will be presented for the case of the ferromagnetic arrangement, described by the electron-magnon coupling through a t-J Hamiltonian, which associates the model of BCS to the Heisenberg model. It is shown the transformation of the space of positions into the space of Hamiltonian moments, which proposes electron-electron interactions via phonons and magnons, due to the magnetic characteristics of the IBSC. Later, the diagonalization of the Hamiltonian in the space of the moments is carried out, through transformation of similarity.

Key-words: Superconductors; Iron-Based Superconductors; Fermion-Boson Systems; Similarity Transformation; Second Quantization.

1 Introdução

Em 1908 Heike Kammerlingh-Onnes abriu as portas do estudo de Física de Baixas Temperaturas através da liquefação do Hélio em seu laboratório na Universidade de Leiden. A partir disso, em 1911, descobriu, que a resistividade do mercúrio caía abruptamente até zero quando submetido a uma temperatura abaixo de 4,15 K (-269° C)(ONNES, 1911). O efeito, denominado Supercondutividade, lhe rendeu o prêmio Nobel em 1913 (BROOKS; SCHREFFER, 2007).

A ocorrência do fenômeno da supercondutividade não é rara nos elementos puros, uma vez que mais da metade dos membros da tabela periódica possuem essa propriedade (NARLIKAR, 2005). Além dos elementos puros, quase todas as categorias de materiais possuem exemplares desse fenômeno, incluindo ligas e compostos metálicos, cerâmicas e polímeros. A Tabela 1 apresenta alguns materiais supercondutores e suas temperaturas críticas à pressão ambiente, podendo ter o valor ampliado se o material for submetido a altas pressões (da ordem de dezenas de GPa). Observa-se que o estudo e o desenvolvimento de cerâmicas cada vez mais específicas leva a materiais com temperaturas críticas mais altas.

A supercondutividade é uma fase da matéria que atribui ao material duas propriedades bem características: resistividade elétrica nula e o efeito Meissner (ou diamagnetismo ideal). Tais efeitos se apresentam quando o material em questão é resfriado abaixo de uma temperatura específica: a *temperatura crítica* (T_c). A altas temperaturas, metais supercondutores comportam-se de forma usual, apresentando diversos valores de resistividades e alguns supercondutores podem se mostrar até mesmo isolantes nesta fase. Paradoxalmente, metais como tântalo, titânio, chumbo e estanho são supercondutores, enquanto que ouro, cobre e prata, melhores condutores à temperatura ambiente, não apresentam a supercondutividade. Entretanto, há de se considerar a possibilidade de tais metais apresentarem uma T_c muito próxima de zero, limitado pela dificuldade (ou

Tabela 1: Alguns materiais e suas respectivas temperaturas críticas a 1 atm

Material	T_c (K)
Elementos Puros	
Al	1,2
Sn	3,7
Hg	4,2
Pb	7,2
Nb	9,3
Ligas	
Nb-47wt.%Ti	10,5
Nb ₃ Sn	18
Compostos	
Nb ₃ Sn	18,4
Nb ₃ Ge	23,2
MgB ₂	40
Cerâmicas	
La ₂ Ba ₂ Cu ₁ O ₄	35
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O ₇	92
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₁	110
Th ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁	125

(HANSEN, 2006)(LARBALESTIER; LEE, 1995)

(MATTHIAS; GEBALLE; COMPTON, 1963)

impossibilidade) de avaliá-los a esta temperatura. Desta forma, torna-se inconclusivo afirmar que tais metais não sejam propriamente supercondutores.

1.1 Anulação da resistividade e correntes persistentes

A mudança súbita na resistividade com a transição na temperatura crítica representa uma transição de fase termodinâmica. Desta forma, as propriedades das fases separadas pela transição podem ser completamente diferentes. Neste caso, as duas fases distintas são conhecidas como “estado normal”, cujo comportamento do material é similar a qualquer outro (considerando que metais e cerâmicos possuem características destoantes entre si) e “estado supercondutor”, que contempla diversos efeitos singulares que serão abordados na sequência.

Em condutores convencionais, mesmo em elementos ou ligas com as condutividades mais altas, há um impedimento à passagem de corrente elétrica intrínseco

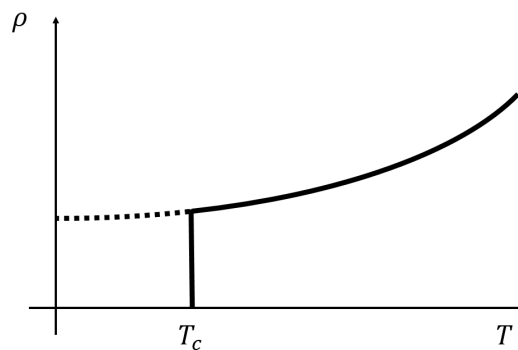
à temperatura ambiente, quantificado pela resistividade elétrica. Pela teoria de Drude a resistividade é dada por (ANNET, 2003)

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \tau^{-1}, \quad (1.1)$$

onde m , n e e são, respectivamente, a massa, a concentração (da teoria de bandas) e a carga dos elétrons de condução do material. O termo τ^{-1} é a taxa de espalhamento dos elétrons, inverso do tempo médio de colisão dos mesmos e depende da temperatura por estar intimamente vinculado à vibração da rede cristalina. Assim, quando a temperatura de um metal é reduzida, a condutividade ($\varsigma = \rho^{-1}$) tende a aumentar, uma vez que as vibrações térmicas dos átomos diminui e os elétrons de condução tem seu tempo médio de colisão igualmente diminuídos. Entretanto, mesmo em $T = 0$ K, qualquer metal apresentaria uma resistividade residual.

À temperatura crítica (T_c) o material atravessa a transição de fase de estado normal para um estado supercondutor e a resistividade elétrica cai bruscamente quando o mesmo é resfriado a uma temperatura suficientemente baixa, como pode ser observado na Figura 1. Apontada como característica chave do estado supercondutor, a resistividade é exatamente zero quando $T < T_c$, ou seja, pode-se afirmar que $\rho = 0$ (ou que a condutividade ς é infinita), seguindo a linha cheia. Um metal considerado não-supercondutor (tal como ouro ou cobre) seguiria a linha pontilhada e sua resistividade possuiria um valor finito para $T = 0$. Um supercondutor, todavia, também poderia seguir a linha pontilhada caso fosse submetido a um campo magnético suficientemente intenso, efeito a ser discutido nas próximas seções.

Figura 1: Resistividade *versus* temperatura em um supercondutor



A resistividade em um supercondutor cai abruptamente a zero quando atinge uma temperatura crítica (T_c).

Linha cheia: material supercondutor; linha pontilhada: não-supercondutor.

Uma das formas mais conhecidas de comprovar a anulação efetiva da resistividade

é a construção de um anel no estado supercondutor com uma corrente persistente fluindo. Neste caso, não poderia haver dissipação e, por consequência, a energia armazenada no campo magnético gerado permaneceria constante. De modo a ilustrar tais correntes persistentes, considera-se a Lei de Ohm para condutores convencionais na forma

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}, \quad (1.2)$$

onde a corrente \mathbf{J} relaciona-se linearmente com o campo elétrico aplicado \mathbf{E} através da resistividade do material ρ . Uma vez que a resistividade é nula nos supercondutores, obtém-se

$$\mathbf{E} = 0, \quad (1.3)$$

em todos os pontos no interior do supercondutor. Desta forma, a corrente \mathbf{J} pode ter valores finitos e a corrente passa a fluir nesse estado sem a necessidade de um campo elétrico.

Partindo da Lei de Faraday

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.4)$$

considera-se a definição de fluxo magnético

$$\Phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}, \quad (1.5)$$

onde \mathbf{S} é um vetor perpendicular ao plano do anel e com o módulo numericamente igual à sua área e aplica-se o teorema de Stokes

$$\int (\nabla \times \mathbf{E}) d\mathbf{S} = \oint \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \quad (1.6)$$

onde o rotacional de um campo elétrico \mathbf{E} em uma superfície \mathbf{S} se relacionam com uma curva fechada atravessada por \mathbf{E} , obtendo-se assim

$$\frac{d\Phi}{dt} = - \oint \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}, \quad (1.7)$$

onde a integral de linha é tomada no caminho fechado ao longo do anel, dentro do supercondutor. Assim, observa-se que

$$\frac{d\Phi}{dt} = 0, \quad (1.8)$$

e, portanto, o fluxo magnético dentro do anel permanece constante ao longo do tempo (ANNET, 2003). É fato experimental que, uma vez induzidas, as correntes em anéis

supercondutores não demonstraram decréscimo mensurável em seu valor por mais de um ano e não tendem a demonstrar com um limite inferior de 10^5 anos (TINKHAM, 1996), (KITTEL, 2005), conforme decaimento característico estabelecido utilizando ressonância nuclear.

Experimentos realizados com metais supercondutores, tais como alumínio, chumbo e mercúrio, quando abaixo da temperatura crítica, mostraram que as resistividades não apresentam valores maiores que $10^{-25} \Omega \cdot \text{m}$. Mesmo sendo um teto de resistividades, este valor é considerado desprezível, se comparado às resistividades de bons condutores à temperatura ambiente, como o cobre ($1,68 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) ou a prata ($1,59 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) (GINZBURG; ANDRYUSHIN, 2004).

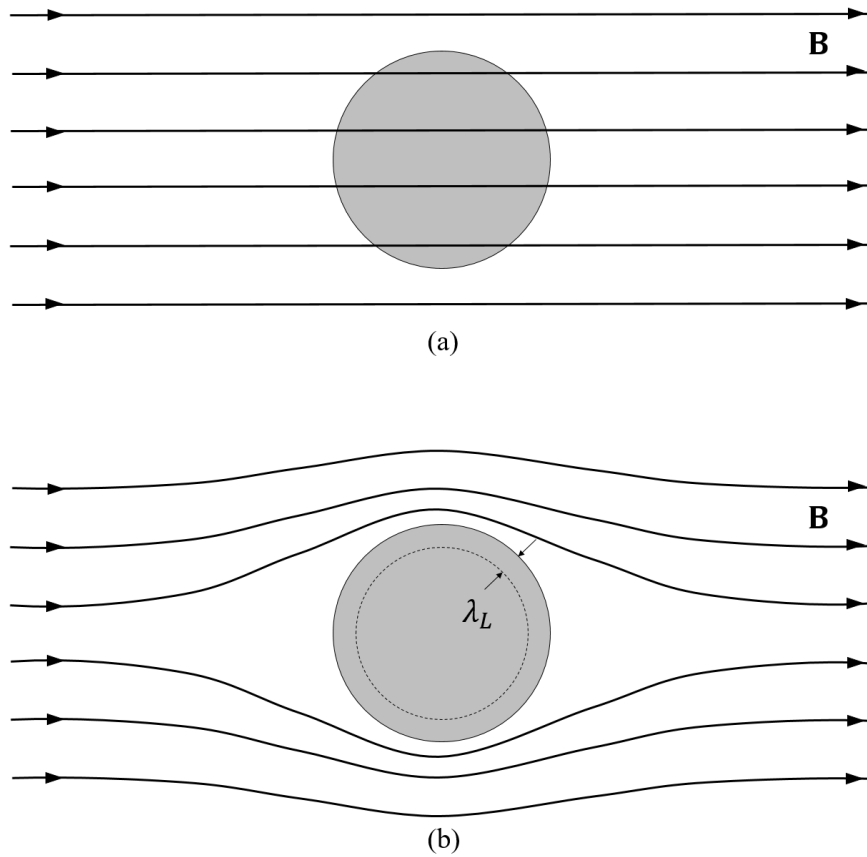
1.2 O Efeito Meissner (Diamagnetismo Ideal)

Além da anulação de resistividade, a supercondutividade apresenta um outro efeito representativo: o diamagnetismo ideal, também conhecido como *Efeito Meissner*. Descoberto experimentalmente em 1933, mesmo sem base teórica, é a eliminação do campo magnético (\mathbf{B}) de dentro do material na transição de fase para o estado supercondutor, expelindo \mathbf{B} internamente e distorcendo-o nas vizinhanças. Todavia, há uma pequena distância que o campo penetra no material, denominada *comprimento de penetração* (λ_L). Uma representação gráfica pode ser vista na Figura 2 (SHEAHEN, 2002).

Essa “expulsão” deve ser diferenciada de uma não-permissão de entrada de um campo presente em qualquer metal com condutividade infinita, ou condutor perfeito. Se um campo magnético já está presente e um material é resfriado abaixo da T_c , tornando-se um supercondutor, o campo magnético é expelido. Se o mesmo ocorre com um condutor perfeito, não há expulsão do campo a baixas temperaturas, de modo que é necessário um modelo totalmente diferente de um condutor perfeito que descreva o supercondutor.

Há ainda outros efeitos da supercondutividade sendo observados através de experimentos mais acurados nas últimas décadas. A *quantização do fluxo magnético* ocorre devido à geração de *quanta* de fluxo magnético $\Phi = n\Phi_0$ onde $\Phi_0 = \pi\hbar/e$, quando um fraco campo magnético é aplicado a um anel supercondutor na sua transição abaixo da temperatura crítica e parte do fluxo magnético fica “aprisionado” devido a uma

Figura 2: Efeito Meissner em um supercondutor



O Supercondutor (círculo destacado) com $T > T_c$ (a) e com $T < T_c$ distorcendo nas linhas de campo magnético (\mathbf{B}) (b).
 No estado supercondutor (b) há um comprimento de penetração λ_L onde a intensidade de campo magnético decai exponencialmente dentro do material.

supercorrente gerada no anel.

O *efeito isótopo* relaciona a massa M dos íons da rede cristalina com a temperatura crítica T_c , sendo

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha} \quad (1.9)$$

com $\alpha \approx 1/2$, indicando que a vibração da rede tem um papel importante na ocorrência da supercondutividade. Há também o Efeito Josephson, onde uma junção formada por um óxido com espessura da ordem de 10 \AA inserido entre dois supercondutores não apresenta perda de energia quando submetido a uma corrente perpendicular a essa junção (FUJITA; GODOY, 2002).

1.3 Campo Magnético Crítico

Há um limite intrínseco de aplicação de um campo magnético externo sem alteração das características principais dos supercondutores. A qualquer temperatura (abaixo da temperatura crítica T_c , de modo que o supercondutor apresente seus efeitos) há um campo magnético intenso o suficiente que supera o efeito Meissner e elimina a supercondutividade, sendo conhecido como *Campo Magnético Crítico* (B_c).

A relação entre o campo magnético e temperatura pode ser observada na Figura 3 para dois tipos de supercondutores diferentes. Há de se observar também que em ambos os casos há um campo magnético crítico mínimo (B_{c0} ou B_{c2}) que elimina totalmente a fase supercondutora independente da temperatura, além da própria temperatura crítica, acima da qual não há supercondutividade.

Figura 3: Campo magnético crítico *versus* temperatura crítica

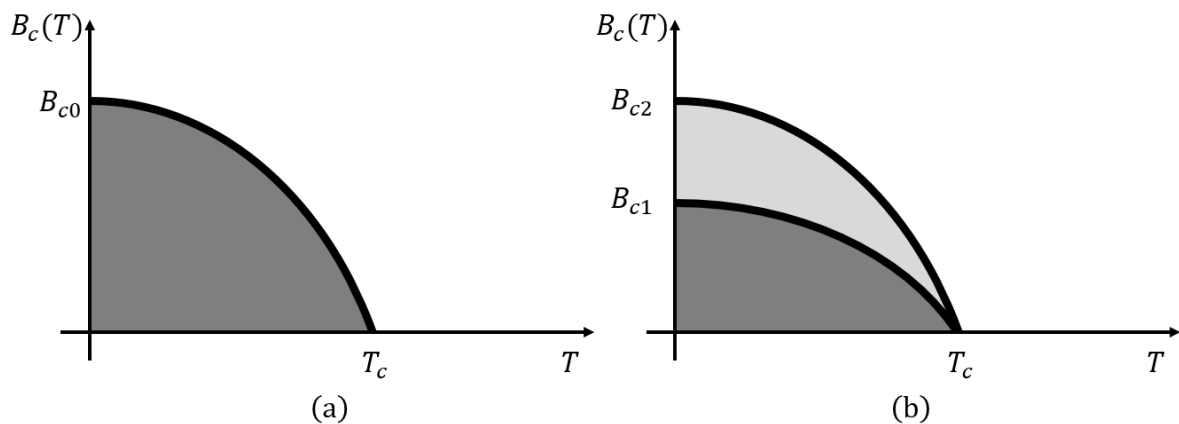


Diagrama de fase com a curva de transição de fase de $B_c \times T$ nos SC do tipo I (a) e do tipo II (b)

A área destacada escura representa o estado supercondutor nas figuras (a) e (b). A área destacada mais clara em (b) representa a fase de Shubnikov. Fora das curvas nas figuras, o material está no estado normal.

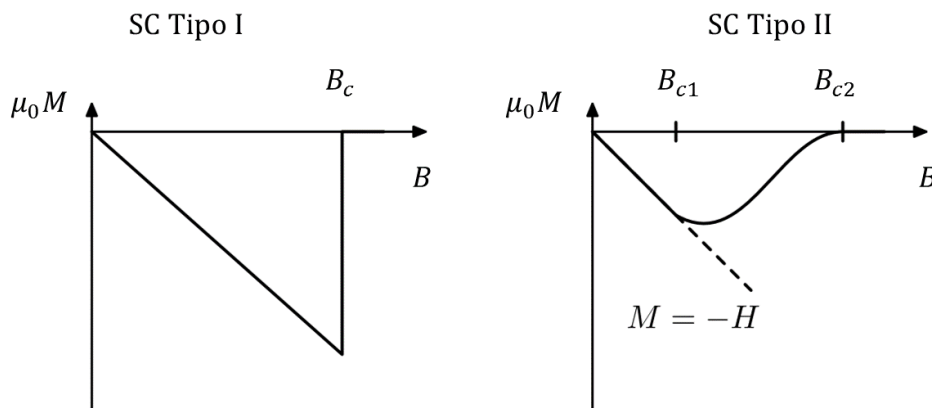
A diferença de comportamento mostrada nos diagramas de fase na Figura 3 permite realizar uma das classificações mais tradicionais dos supercondutores: os do tipo I (a) e do tipo II (b). Alguns supercondutores, como o mercúrio e o chumbo, são classificados como supercondutores do tipo I, pois expõem o campo magnético até um valor máximo B_{c0} , chamado de campo magnético crítico da forma convencional e, quando sujeito a campos mais intensos, a supercondutividade é eliminada e o material volta ao seu estado de condução. Neste caso, o campo crítico depende da temperatura e se anula

na temperatura crítica T_c .

Já os supercondutores do tipo II apresentam as características básicas de um supercondutor do tipo I para um primeiro campo magnético crítico menos intenso B_{c1} , mas a supercondutividade desaparece somente para campos maiores do que um segundo campo magnético crítico B_{c2} , em geral, muito maior do que B_{c1} . Quando o campo magnético aplicado está entre B_{c1} e B_{c2} o material apresenta um estado misturado, com características dos estados supercondutor e normal em conjunto conhecido como *fase de Shubnikov*.

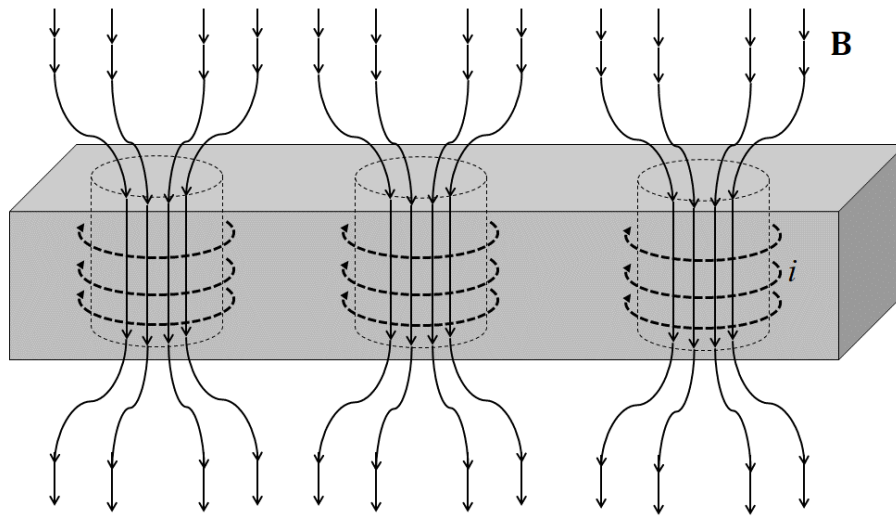
Este comportamento pode ser encontrado em tanto em supercondutores convencionais como em supercondutores de altas temperaturas e causa alterações na magnetização do material, como ilustrado na Figura 4. Para SC do tipo I o efeito Meissner acompanha a supercondutividade e ambos são destruídos acima do campo magnético crítico (B_c). Para os materiais do tipo II entre B_{c1} e B_{c2} são formados vórtices permissivos ao campo, mas o material continua supercondutor. Na fase de Shubnikov o campo magnético penetra somente parcialmente no material. Isso ocorre porque correntes de blindagem em forma de vórtices passam através do supercondutor e concentram as linhas de campo magnético, conforme ilustra a Figura 5 (BUCKEL; KLEINER, 2004).

Figura 4: A Magnetização *versus* campo aplicado em supercondutores tipo I e II



Adaptado (ANNET, 2003)

Figura 5: Representação esquemática de uma fase de Shubnikov.



Os campos magnéticos (linhas cheias) se concentram dentro dos vórtices de corrente (linhas tracejadas).

O bloco cinza ilustra um supercondutor do tipo II.

1.4 Supercondutores não convencionais e Supercondutividade de Altas Temperaturas (HTSC)

Devido a ricas e diversas aplicações tecnológicas, há uma busca contínua de materiais supercondutores com temperaturas críticas mais altas. Em linhas de transmissão de altas tensões, por exemplo, perdas por resistência ôhmica consomem próximo de 1% de potência para cada 100 km (TAYLOR; HEINOEN, 2002).

Os supercondutores “clássicos” discutidos em seções anteriores consistem em elementos, ligas de compostos intermetálicos e compostos iônicos que podem ser bem explicados pelas teorias mais usuais como a teoria BCS e as equações de London. Entretanto, há outra classe de elementos que possuem propriedades divergentes dos resultados convencionais e necessitam de modelos específicos. Tais supercondutores são classificados como não-convencionais, justamente por não serem explicados pelas teorias mais tradicionais.

Até meados dos anos 80, o material com maior temperatura crítica encontrado, o Nióbio-Germânio Nb_3Ge , possuía $T_c = 23$ K. Em 1986 Bednorz e Müller descobriram que o material $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ se torna supercondutor com uma temperatura crítica máxima de 38 K para $x \approx 0,15$ (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). Apenas alguns meses

depois, o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ apresentou $T_c = 92$ K, abrindo a era dos supercondutores de altas temperaturas. Os descobridores receberam o prêmio nobel de física em 1987, aproximadamente um ano depois da publicação de seus resultados (ANNET, 2003).

Conhecidos também como HTSC (do inglês: “*High Temperature Superconductor*”) ou denotados por High- T_c , os Supercondutores de Altas temperaturas compreendem diversos materiais, com destaque para óxidos de cobre, com altas temperaturas de transição e campos magnéticos igualmente elevados. Alguns HTSC são mostrados na Tabela 2 (KITTEL, 2005).

Tabela 2: Supercondutores de Altas Temperaturas e suas respectivas temperaturas críticas

Material	T_c (K)
$\text{BaPb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{O}_3$	12
$\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$	36
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	90
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	120
$\text{Hg}_{0,3}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$	138

Adaptado (KITTEL, 2005)

Dentre os supercondutores não convencionais recentemente estudados, os *cupratos* merecem destaque, pois são uma das classes mais básicas de materiais dos supercondutores de altas temperaturas. São compostos por camadas de CuO_2 separadas por íons de terras raras pesadas, como o lantânio. Cabe aqui também mencionar os supercondutores baseados em Ferro, que foram uma sequência natural de estudos após a descoberta dos cupratos. Entretanto, por serem foco principal do trabalho, serão nesta seção meramente citados como estruturalmente próximos dos cupratos e desenvolvidos em seções posteriores.

Há ainda outros tipos de materiais supercondutores interessantes. Alguns, inclusive, possuem propriedades exóticas pouco entendidas e sob investigação ativa. Tal classe incluem alguns materiais supercondutores baseados em óxidos, supercondutores orgânicos, supercondutores de fulereno baseados no C_{60} e supercondutores de “férmions pesados” (tipicamente compostos contendo Urânio ($Z = 92$) ou Cério ($Z = 58$)) que são dominados por intensos efeitos de interação elétron-elétron. Ainda existem supercondutores com outras propriedades surpreendentes, como coexistência de magnetismo e supercondutividade ou evidências de fases supercondutoras exóticas (ANNET, 2003).

1.5 Aplicações dos Supercondutores

A supercondutividade é, certamente, um campo de estudos multidisciplinar, pois envolve trabalhos nas áreas de Física, Engenharia Mecânica, Engenharia Elétrica, Cerâmicas e Metalurgia. A supercondutividade, assim, se estende por quase todo o âmbito da ciência dos materiais (SHEAHEN, 2002). Dentre as aplicações atuais, podem ser citados:

- os super-ímãs;
- a Ressonância Magnética Nuclear (MRI) e;
- os equipamentos de medição de alta sensibilidade, como o SQUID (*superconducting quantum interference device* - dispositivo supercondutores de interferência quântica).

E as aplicações possíveis em estudo dos supercondutores compreendem:

- a geração de energia elétrica através de bobinas supercondutoras em turbinas geradoras;
- a utilização em linhas de transmissão de energia elétrica sem perdas;
- a implementação de motores elétricos com alta eficiência;
- os sistemas de armazenamento de energia elétrica;
- a fabricação de antenas com materiais supercondutores (HANSEN, 2006) e;
- a utilização em trens e outros veículos a partir da levitação magnética.

1.6 Justificativa e Objetivos

Diversas publicações na área dos supercondutores (OSBORN, *et al.*, 2009, BOERI; DOLGOV; GOLUBOV, 2008) têm apontado que o acoplamento de elétrons via fônons em supercondutores baseados em ferro é mais fraco comparado a supercondutores

convencionais para temperaturas críticas superiores a 20 K. Há, no entanto, diversos trabalhos experimentais (LIU, *et al.*, 2009, STEWART, 2011) que sugerem um pequeno papel dos fônons através de um efeito isótopo seletivo (que ocorre somente para alterações de isótopos de ferro, por exemplo). Deste modo, compreende-se que, embora exista, o acoplamento elétron-elétron via fônons não desempenha papel principal no pareamento dos supercondutores baseados em ferro.

Assim, devido a deficiências nessa área (MANNELLA, 2014), o objetivo geral do trabalho será buscar uma modelagem teórica para explicar a coexistência de efeitos supercondutores e ordem magnética, supostamente presentes nos supercondutores baseados em ferro. Além disso, englobando os objetivos específicos, verificar as implicações de efeitos combinados de fônons e mágnons nas propriedades supercondutoras.

Para tal, visa-se determinar uma solução, sempre dando preferência para o ponto de vista analítico, para o sistema a partir do Hamiltoniano, que pode ser dividido em 6 termos

$$H = H_{(I)} + H_{(II)} + H_{(III)} + H_{(IV)} + H_{(V)} + H_{(VI)} \quad (1.10)$$

onde o primeiro termo

$$H_{(I)} = \sum_i \mathcal{E}_{0,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (1.11)$$

é a soma da energia dos elétrons em cada sítio (ou íon), sendo $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$ operadores de criação (aniquilação) de elétrons no sítio i com spin σ e $\mathcal{E}_{0,\sigma}$ a energia de cada elétron. O segundo termo

$$H_{(II)} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (1.12)$$

corresponde à energia cinética e descreve a transição dos elétrons da rede através de “saltos” entre íons vizinhos (do Modelo de Hubbard), sendo t_{ij} a energia de transição, também conhecido como parâmetro de *hopping*; o terceiro termo

$$H_{(III)} = - \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \mathcal{J}_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{j\sigma}) \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.13)$$

diz respeito à interação elétron-mágnon, sendo \mathcal{J}_{ij} a energia de interação de um elétron (com spin simbolizado por $\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}$) e da rede (dada pelo operador de spin \mathbf{S}_j); o quarto termo

$$H_{(IV)} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.14)$$

acrescenta a magnetização do sistema, dado pelo Modelo de Heisenberg para o ferromagnetismo (STEIN-BARANA, *et al.*, 2004; ASHCROFT; MERMIN, 1976), também com uma

energia de interação entre sítios J_{ij} ; o quinto termo

$$H_{(V)} = \sum_{\langle ij \rangle} U_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (1.15)$$

adiciona a repulsão devido às forças de Coulomb, também presente no modelo de Hubbard (KITTEL, 1987) com um coeficiente de energia U_{ij} ; e finalmente, o sexto termo

$$H_{(VI)} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} D c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (1.16)$$

ilustra a interação elétron-fônon, sendo D a constante de energia que acopla a interação e $a_{\mathbf{q}}(a_{-\mathbf{q}}^\dagger)$ operadores de aniquilação (criação) de fônons de momento \mathbf{q} ($-\mathbf{q}$) (KITTEL, 1987).

A partir da diagonalização do Hamiltoniano espera-se compreender o mecanismo de troca de mágnons, os possíveis formadores dos Pares de Cooper.

1.7 Estrutura da Tese

Este trabalho foi separado de modo a contemplar uma introdução teórica, situando o leitor nos princípios básicos da supercondutividade e, subsequentemente, mostrando os cálculos realizados para descrever os estados supercondutores dos IBSC. A tese é constituída de seis capítulos. Como pôde-se observar, no Capítulo 1 foram realizadas considerações gerais da supercondutividade, apresentando os principais efeitos e aplicações.

No Capítulo 2 serão apresentados conceitos básicos dos supercondutores baseados em ferro, como a estrutura cristalina e de bandas, além de alguns princípios básicos de Termodinâmica, Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido necessários para compreensão da Supercondutividade.

No Capítulo 3 serão desenvolvidos os modelos mais tradicionais de supercondutividade, que serão posteriormente usados como base de construção dos modelos de supercondutividade não convencional.

Em seguida, nos capítulos Capítulo 4 e 5 serão apresentados, respectivamente, um modelo clássico e um modelo microscópico para supercondutores baseados em ferro.

Por fim, no Capítulo 6 será realizada a conclusão do trabalho, com uma discussão a respeito da possibilidade de aplicação do modelo em uma análise numérica.

2 Fundamentação Teórica

O magnetismo foi historicamente tomado como um efeito incompatível com a supercondutividade, uma vez que os campos magnéticos intensos desestruturam os elementos básicos da supercondutividade e destroem-na. A formação do Par de Cooper, composto por dois elétrons, é requisito básico da transição para o estado supercondutor, enquanto que o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo ocorrem devido a um ordenamento de spin de longo alcance. O Fe, por exemplo, torna-se supercondutor somente a temperaturas abaixo de 2 K quando submetido a pressões entre 15 e 30 GPa. Isso ocorre porque há uma transição de fase estrutural à pressão de 10 GPa, que torna o ferro não-magnético. (SHIMIZU, *et al.*, 2001)

Entretanto, a descoberta da supercondutividade em compostos com ferro em sua composição, associado a pnictogênios (elementos da família do Nitrogênio: N, P, As, Sb, Bi e possivelmente o recém batizado moscóvio - Mc) e calcogênios (elementos da família do Oxigênio: O, S, Se, Te, Po, Lv), abriu uma nova área de estudos na Física do Estado Sólido recentemente (KOSHELEV, 2012). Os Supercondutores Baseados em Ferro (IBSC - do inglês: *Iron Based SuperConductor*) possuem diversas propriedades pouco comuns a outros supercondutores, tais como resistência a impurezas (HUANG; *et al.*, 2015, SEO; SAU; TEWARI, 2017), alto campo crítico máximo (ZHANG; *et al.*, 2011) e natureza favorável de contorno de grãos (KATASE; *et al.*, 2011, HOSONO; *et al.*, 2017), todas vantajosas para uso em fios (HOSONO; KUROKI, 2015).

2.1 Supercondutores Baseados em Ferro

Embora as primeiras publicações de IBSC datem de 2006, com a descoberta do

LaFePO com temperatura crítica $T_c = 4$ K (KAMIHARA, *et al.*, 2006), o ano de 2008 é comumente classificado como revolucionário na área de estudos de supercondutividade. Este ano foi marcado pela publicação do trabalho que consolidou os supercondutores nos quais o ferro participa da condução: o LaFeAsO dopado com flúor atingia uma temperatura crítica de 26 K, com valor mais próximo de outros supercondutores cerâmicos (KAMIHARA *et al.*, 2008, HOSONO; KUROKI, 2015).

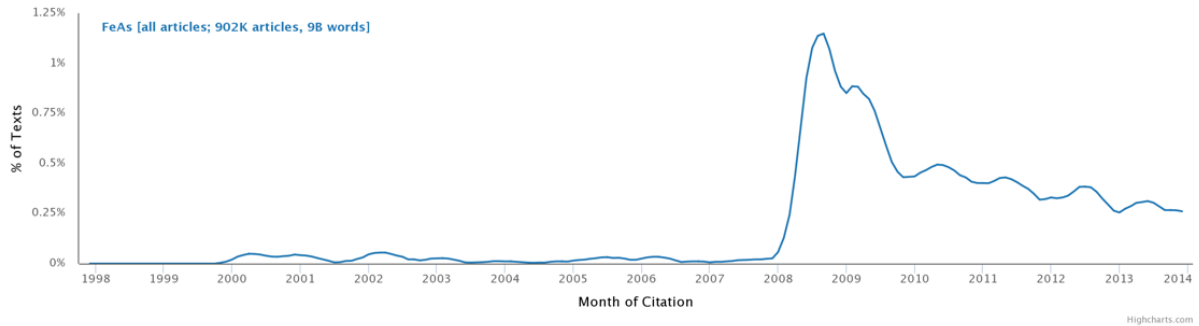
Houve, assim, um aumento sensível do número de publicações na área de supercondutividade e de compostos FeAs, como mostra a relação de porcentagem de ocorrências do termo *versus* data de publicação nos gráficos da Figura 6. Um dos aspectos mais interessantes que elevaram tal interesse foi, além da possibilidade do aumento das temperaturas críticas e do estabelecimento de uma nova classe de supercondutores de altas temperaturas, o de que o mecanismo de pareamento supercondutor poderia estar relacionado à coexistência de magnetismo. Deste modo, além dos fônons, outros tipos de *quasipartículas* poderiam mediar o acoplamento do elétrons nos pares de Cooper, como o mágnon, ponto fundamental deste trabalho. Tal mecanismo de pareamento possibilitaria temperaturas críticas ainda mais altas, uma vez que T_c seria proporcional a características com escalas de energia significativamente maiores que a dependência dos fônons, proveniente do modelo BCS (STEWART, 2011).

Além da quebra do antagonismo entre magnetismo e supercondutividade, outro impacto gerado pela descoberta dos IBSC foi a grande variedade de materiais candidatos ao efeito supercondutor. De acordo com as estruturas cristalinas de cada composto, foram definidas famílias que possuem características próprias e nomes dados em função do número de elementos de formação. Dentre os materiais mais estudados, destacam-se

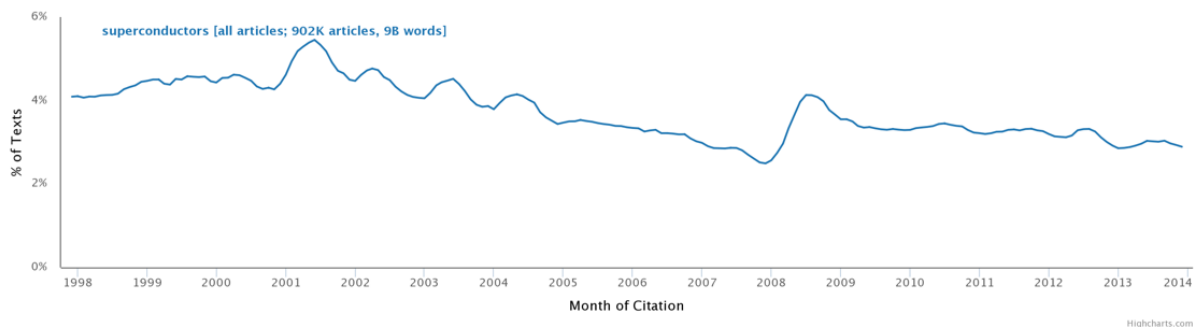
- a família 1111 formada por compostos como CaFeAsF, SrFeAsF, CaFeAsH ou LaFeAsO;
- a família 122 formada por compostos como CaFe₂As₂, SrFe₂As₂, BaFe₂As₂ ou EuFe₂As₂;
- a família 111 formada por compostos como LiFeAs, NaFeAs;
- a família 11 formada por compostos como Fe(Se_xTe_{1-x});

embora existam outras famílias menos conhecidas classificadas, em geral, pela camada de bloqueio.

Figura 6: Publicações no repositório de artigos científicos arXiv



(a)



(b)

Porcentagem de artigos publicados com os termos FeAs (a) e Superconductors (b)

Observa-se um pico de publicações com os dois termos em 2008.

Gráfico produzido em <http://bookworm.culturomics.org/arxiv/>.

Todavia, é importante observar que, à parte da diversidade de comportamento, os IBSC possuem algumas propriedades em comum, que incluem

- Todas as famílias de IBSC possuem dois planos formados por uma rede quadrada tetragonal de íons Fe^{2+} associados a elementos das famílias 15 (pnictogênios) e 16 (calcogênios);
- Em contraste a supercondutores anteriores com ferro na composição, os elétrons $3d$ de ferro dos IBSC estão no nível de Fermi e, portanto, participam da condução;
- Embora existam IBSC sem fases magnéticas, como o LiFeAs ou o FeSe, na maioria os elétrons $3d$ do ferro são magnéticos em parte do diagrama de fase, havendo a possibilidade das fases magnéticas estarem muito próximas ou até de coexistirem com a supercondutividade.

Nesta seção (2.1) serão discutidas as principais características dos IBSC dando, porém, ênfase para as famílias 1111 e 122, por serem as estruturas mais exploradas

em pesquisas (HOSONO; KUROKI, 2015). A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físicas relevantes das famílias 1111 e 122 em seus estados mais simples, conhecidos como estados parentais. São exploradas a temperatura de transição estrutural (T_s), que determina o ponto de alternância da estrutura cristalina; a temperatura de Néel (T_N), que marca o aparecimento de ordem magnética nos IBSC e acima do qual aparece a fase paramagnética e; a temperatura de Debye ($\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$), relacionada à frequência de Debye ω_D , máxima frequência de vibrações da rede cristalina. Como referência, é possível tomar a temperatura de Debye do ferro puro, sendo neste caso $\Theta_D = 470$ K.

Tabela 3: Características de fases parentais dos IBSC

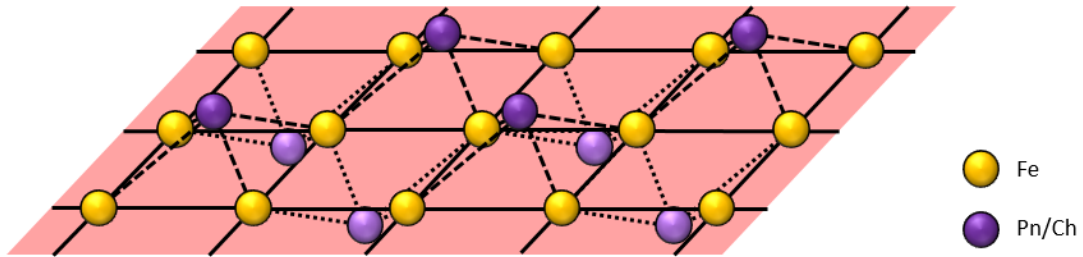
Família	Comp. Parentais	T_s (K)	T_N (K)	Θ_D (K)
1111	SrFeAsF	180	133	339
	CaFeAsF	134	114	-
	LaFeAsO	150	137	282-365
	CeFeAsO	158-149	138	377
	SmFeAsO	143,7-144	135	382
	GdFeAsO	135	128	-
122	SrFe ₂ As ₂	205	205	245
	CaFe ₂ As ₂	173	173	258
	BaFe ₂ As ₂	142	142	260
	EuFe ₂ As ₂	190	190	290

(HOSONO; KUROKI, 2015, DONG, *et al.*, 2008, QURESHI, *et al.*, 2010),

2.1.1 Estrutura Cristalina dos IBSC

O elemento estrutural comum a todos os IBSC, como já citado, é uma camada de ferro planar quadrada, como pode ser visto na representação da Figura 7. No centro de cada quadrado de ferro encontra-se um pnictogênio (simbolizado por **Pn**, com destaque para o arsênio) ou um calcogênio (simbolizado por **Ch**), criando uma forma tetraédrica. O átomo pnictogênio/calcogênio coloca-se de forma alternada, acima e abaixo, do plano dos átomos de Ferro em arranjos adjacentes. Assim, a camada FeAs, na verdade, é formada por três planos atômicos bem próximos: uma rede quadrada planar de átomos de ferro, entremeada por duas redes quadráticas de um pnictogênio ou calcogênio, de modo que cada átomo Fe é cercado por um tetraedro de átomos **Pn/Ch**. As camadas Fe-As são separadas das camadas de LaO por, aproximadamente, 1,8 Å (IZYUMOV; KURMAEV, 2010).

Figura 7: Rede Ferro-Pnictogênio/Calcogênio.



Representação gráfica de uma rede Fe-Pnictogênio/Calcogênio:
Camada básica de formação dos IBSC.

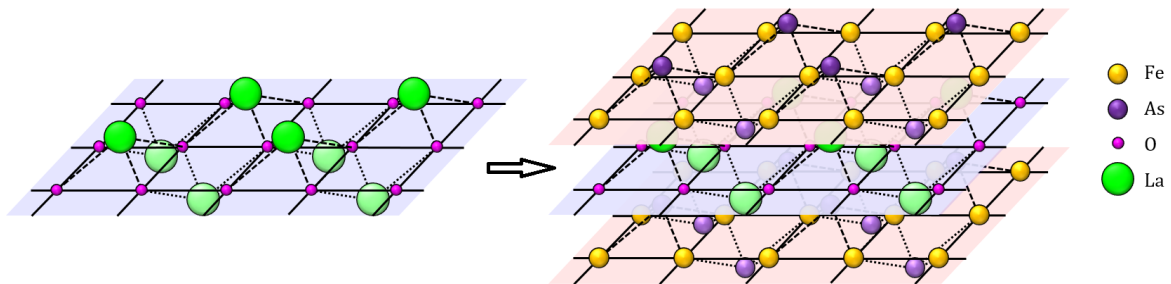
Uma vez que o nível de Fermi de cada composto parental é primariamente determinado pelos 5 orbitais $3d$ dos átomos Fe, o ferro desempenha um papel central na supercondutividade. Desta forma, é possível afirmar que a supercondutividade se dá, independente de dopagem, nas camadas **FePn/Ch** (OH, *et al.*, 2011). Os compostos com camadas **FePn/Ch** tem simetria tetragonal e apresentam paramagnetismo de Pauli no estado normal. Entretanto, realizam uma transição de fase cristalográfica e magnética, se tornando antiferromagnetos ortorrômbicos ou monocínicos a baixas temperaturas, salvo poucas exceções (HOSONO; KUROKI, 2015).

Intercalando as lamelas **FePn/Ch**, existem camadas designada “Camadas de Bloqueio” (do inglês, *blocking layers*), formadas por elementos que variam de família para família (PAGLIONE; GREENE, 2010), podendo ser desde camadas simples planares do próprio ferro ou de outro elemento (famílias 11 e 111, respectivamente), até camadas de anti-fluorita, escuterudita ou perovskita (HOSONO; KUROKI, 2015). A coesão das camadas se dá por forças eletrostáticas, uma vez que a camada **FePn/Ch** é carregada negativamente e a camada de bloqueio é carregada positivamente (OH, *et al.*, 2011).

Na família 1111 a camada de bloqueio é formada por uma estrutura similar à camada **FePn/Ch** exceto que, neste caso, há uma rede quadrada formada comumente por átomos de oxigênio (com ocorrências também de flúor) com átomos de metais alcalinos terrosos, lantanídeos, actinídeos ou até mesmo de ítrio formando a estrutura tetraédrica. A Figura 8 apresenta a estrutura básica do LaFeAsO , um dos compostos da família 1111. Neste caso, a célula unitária pode ser tomada utilizando somente três camadas, tendo como limites superior e inferior os átomos de ferro.

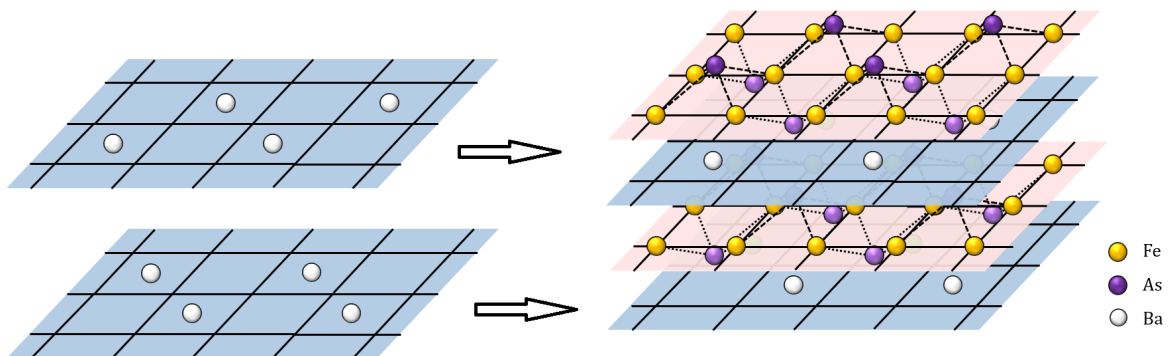
A camada de bloqueio da família 122 possui uma estrutura muito mais simples comparada a compostos da família 1111, uma vez que é formada somente por uma camada

Figura 8: Estrutura Cristalina do LaFeAsO.



Representação gráfica da estrutura cristalina do IBSC LaFeAsO.

de metais alcalinos terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). A estrutura básica do BaFe_2As_2 , um dos compostos da família 122, pode ser vista na Figura 9. Em contraste com os elementos 1111, observa-se uma alternância de posição entre camadas de FeAs e Ba. Devido à essa alternância, a célula unitária em elementos 122 necessita compreender 5 camadas, com os átomos do metal alcalino terroso de duas camadas simétricas tomados como limites superior e inferior da célula unitária.

Figura 9: Estrutura Cristalina do BaFe_2As_2 .Representação gráfica da estrutura cristalina do IBSC BaFe_2As_2 .

Tanto as camadas de Ba quanto as de Fe As se alternam em posição a cada duas camadas de FeAs.

2.1.2 Otimização da temperatura crítica nos IBSC através de dopagem e/ou aplicação de pressão

A maioria dos materiais parentais apresentados até aqui é de metais

antiferromagnéticos e a supercondutividade deve ser induzida por dopagem ou modificações estruturais, uma vez que há uma relação estreita entre ordenamento magnético na fase parental e a temperatura crítica na mesma. Embora alguns apresentem supercondutividade sem dopagem, as temperaturas críticas dos materiais parentais é, em geral, pequena.

Os IBSC de altas temperaturas são obtidos pela eliminação de ordenamento de spin de longo alcance através da dopagem ou aplicação de alta pressão. É possível realizar três tipos de dopagem: dopagem aliovalente, que se baseia na substituição de elementos da estrutura por dopantes de valências diferentes, como na dopagem de semicondutores; dopagem isovalente, na qual é realizada uma substituição por um elemento de mesma valência e; dopagem por intercalação, na qual íons e/ou moléculas são inseridas entre as camadas dos materiais parentais (HOSONO; KUROKI, 2015).

A dopagem aliovalente, neste caso, merece uma atenção especial. Alguns materiais com a forma $\mathbf{AeFe}_2\text{As}_2$, onde \mathbf{Ae} é um metal alcalino terroso, podem ser dopados com metais alcalinos (\mathbf{A}) e representados na forma $(\mathbf{Ae}_{1-x}\mathbf{A}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$, em uma dopagem chamada de “dopagem buraco”. Um exemplo é o do BaFe_2As_2 dopado com potássio, resultando no composto $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. Do mesmo modo, é possível dopar compostos como CaFeAsF substituindo íons de Ferro da camada FeAs por dopantes de cobalto, resultando no composto dopado $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$. Os exemplos apresentados, no entanto, não são exceções, sendo possível realizar dopagem em outras famílias, com diferentes elementos dopantes.

Embora seja enquadrado nos IBSC, há de se observar que o LaFeAsO puro não apresenta supercondutividade, possuindo até mesmo uma alta resistividade pouco dependente da temperatura. Próximo a $T = 150 \text{ K}$ há uma queda abrupta na resistividade, que volta a aumentar quando se chega a 50 K . Para suscitar supercondutividade nesse materiais é possível realizar dopagem de flúor, que substitui uma dada porcentagem de átomos de oxigênio. Com uma dopagem de 2% de flúor diminui consideravelmente a resistividade e a partir de 3% o material passa a ser supercondutor com $T_c = 17 \text{ K}$. O valor máximo obtido da temperatura crítica se dá a uma dopagem por volta de 7%, com uma temperatura crítica de aproximadamente 28 K (DONG, *et al.*, 2008).

A Tabela 4 tem por objetivo apresentar alguns resultados de valores máximos atingidos após dopagem ou aplicação de pressão em IBSC. Tais valores obtidos ilustram como os materiais parentais tem sua temperatura crítica aumentada com esses

dois procedimentos, uma vez que em sua forma mais simples apresentam, quando há, supercondutividade com T_c a unidades de kelvins (HOSONO; KUROKI, 2015, STEWART, 2011). É possível observar também que a dopagem por troca de arsênio por fósforo na família 1111 não resulta, nos casos investigados, em supercondutividade aparente do material.

Tabela 4: Temperaturas Críticas de IBSC após otimização através de dopagem ou aplicação de pressão

Família	Comp. Parentais	Dopante: Sítio:	T_c^{opt} (K)				Pressão p (GPa)	
			Co Fe	A Ae	P As	vacância O		
1111	SrFeAsF		4	-	-	-	25	16,5
	CaFeAsF		22	-	s/ SC	-	29	5
	LaFeAsO		13	-	-	29	21	12
	CeFeAsO		12,5	-	-	41,2	-	-
	SmFeAsO		17,2	-	s/ SC	53,3	11	9
	GdFeAsO		20	-	-	54	-	-
122	SrFe ₂ As ₂		19,2	37	33	-	40	2,5
	CaFe ₂ As ₂		20	34	15	-	12	0,5
	BaFe ₂ As ₂		22	37	30	-	35	1,5
	EuFe ₂ As ₂		20,5	33	29	-	41	10

A: Metal Alcalino, Ae: Metal Alcalino-terroso.

(HOSONO; KUROKI, 2015; MIYAZAWA, *et al.*, 2009)

2.1.3 Alternância de fase dos IBSC

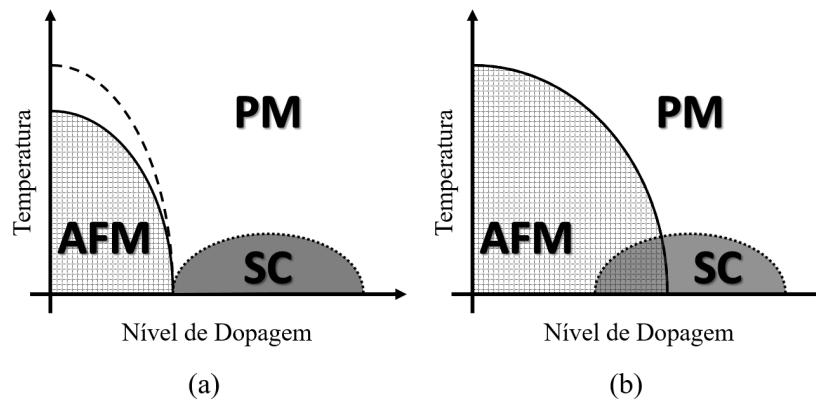
Como já explorado, uma das características que mais se destaca nos IBSC é a da possibilidade de contemplar fases magnéticas próximas ou até conjunta com as fases supercondutoras. Os compostos parentais dos IBSC podem ser tanto antiferromagnéticos quanto supercondutores a baixas temperaturas. Os elementos LaFePO, LiFeAs e FeSe são, por exemplo, não-magnéticos e supercondutores mesmo sem dopagem. Entretanto, outros compostos como LaFeAsO e BaFe₂As₂ quando não dopados são distintivamente metais antiferromagnéticos não-supercondutores e a supercondutividade nos mesmos é induzida somente através da dopagem de elétrons ou vacâncias (OH, *et al.*, 2011).

As principais indicações da possibilidade de ordenamento magnético no LaFeAsO, por exemplo, provém de medições de dependência da temperatura da condutividade

elétrica e da susceptibilidade magnética, apresentando anomalias próximas de $T \approx 150$ K. Ocorre a essa temperatura uma alteração na estrutura cristalina, indo de tetragonal para uma fase ortorrômbica (IZYUMOV; KURMAEV, 2010).

A Figura 10 apresenta um diagrama de fase esquemático genérico dos sistemas 1111 (a) e 122 (b) que relaciona a temperatura e o nível de dopagem. Para os IBSC da família 1111 a T_c ocorre somente quando o antiferromagnetismo desaparece (a), onde observa-se que não há interseção entre as fases antiferromagnética (AFM) e supercondutora (SC). Já compostos da família 122 permitem a coexistência das fases supercondutora e antiferromagnética, observados na interseção das fases AFM e SC em (b).

Figura 10: Diagrama de fase esquemático dos IBSC 1111 e 122



SC: fase supercondutora, AFM: fase antiferromagnética, PM: Fase paramagnética.

A linha cheia na fronteira da fase AFM em (a) e (b) é conhecida como Temperatura de Neel.

As linhas tracejadas em (a) e a cheia em (b) representam a temperatura de transição estrutural T_s e a pontilhada, a temperatura crítica T_c .

Fonte: (HOSONO; KUROKI, 2015).

Nas fases paramagnética (PM) e supercondutora os IBSC apresentam uma estrutura tetragonal simples. Entretanto, há uma transição de fase estrutural (representada nos diagramas de fase da Figura 10 pelas linhas tracejada e cheias em (a) e (b), respectivamente) e com valores mostrados na Tabela 4, abaixo do qual a estrutura cristalina torna-se ortorrômbica e o material passa a ser classificado como antiferromagnético. Uma das diferenças mais notáveis dos sistemas é a de que a fase antiferromagnética coexiste com a fase supercondutora em compostos da família 122, mas o mesmo não ocorre em supercondutores da família 1111. Estudos recentes (FERNANDES; CHUBUKOV; SCHMALIAN, 2014; HIRAISHI; *et al.*, 2014) revelaram ainda outras descobertas acerca do diagrama de fases, como uma fase “nemática”

(termo emprestado da fase de cristais líquidos) interposta entre as fases com estruturas ortorrômbica (antiferromagnética) e tetragonal (paramagnética/supercondutora) com características notáveis de resistividade; ou ainda a distinção das transições de fase magnética e estruturais em sistemas 1111 (HOSONO; KUROKI, 2015).

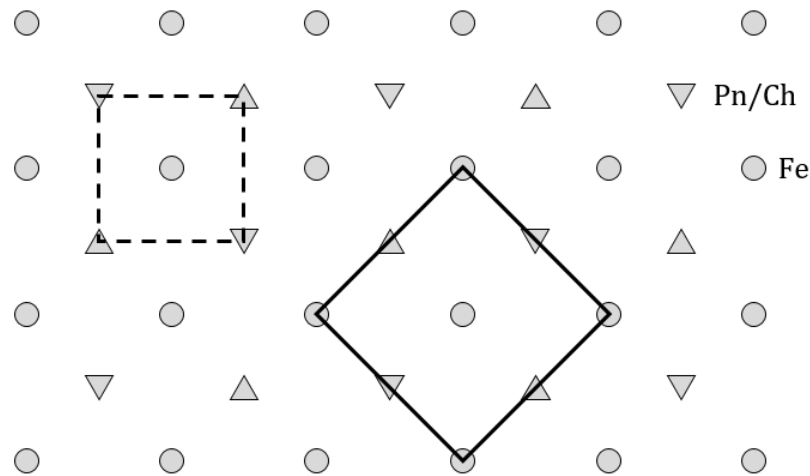
2.1.4 Estrutura de Banda dos IBSC

Como já verificado em seções anteriores, os IBSC possuem um modelo básico que consiste de camadas condutoras bidimensionais, as quais são definidas pelos orbitais do ferro hibridizados $3d$ com os orbitais $4p$ dos **Pn/Ch**, separadas entre si pelas camadas de bloqueio. Tal arranjo constitui um material metálico com baixa concentração de portadores e alta densidade de estados eletrônicos dominada por orbitais d do ferro (PAGLIONE; GREENE, 2010). O formato da estrutura cristalográfica e da dopagem distribuída ao longo da mesma são fundamentais para determinação do formato exato das bandas de condução e, conseqüentemente, da geometria e da topologia da superfície de Fermi.

Na camada **FePn/Ch**, uma célula unitária mínima convencional precisaria conter, segundo sua definição básica, dois átomos de ferro (um central e quatro quartos nos cantos) e dois de **Pn/Ch** (quatro metades nas laterais), como representado na Figura 11. Entretanto, há uma “redundância” de formatos de orbitais, uma vez que as posições dos átomos de **Pn/Ch** possuem mesma simetria. A teoria do funcional da densidade (DFT) permite afirmar que somente os orbitais de Fe são utilizados nos modelos de estrutura de bandas, uma vez que os orbitais dos **Pn/Ch** estão, em geral, localizados muito abaixo do nível de Fermi. O arsênio das camadas FeAs, por exemplo, está distante aproximadamente 2 eV do E_F (GRASER; *et al.*, 2009). Assim, pode ser definida uma célula unitária que contenha somente um átomo de Fe central e os **Pn/Ch** estejam posicionados nos cantos.

A maneira mais direta de determinar a superfície de Fermi de um composto é por meio da ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy* - Espectroscopia de fotoemissão com resolução angular), que mapeia a superfície de Fermi em toda a zona de Brillouin ao detectar elétrons emitindo com energia próxima à energia de Fermi. A ARPES é capaz de fornecer informações detalhadas, para os supercondutores, como por exemplo, da dependência que o *gap* tem com o momento.

Figura 11: Representação da célula unitária na camada FeAs



Representações na camada FePn/Ch das células unitárias original (linha cheia) e reduzida (linha tracejada)

Os símbolos \triangle e ∇ representam átomos de Pn/Ch acima e abaixo da rede Fe (\circ).

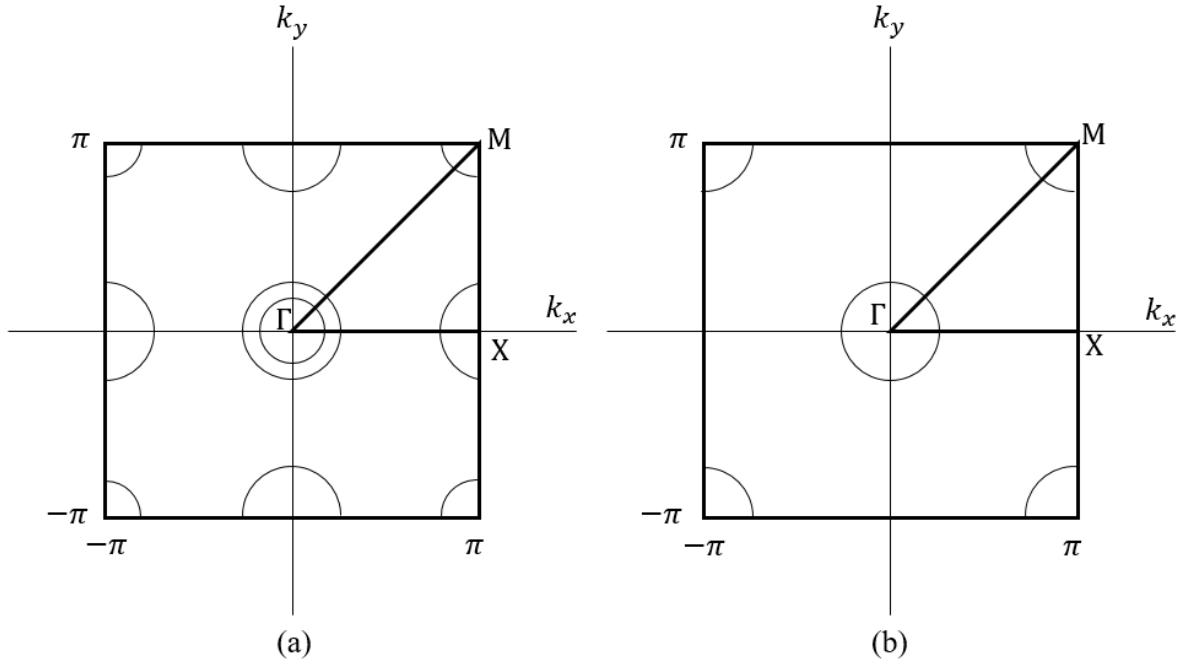
Fonte: Adaptado (KUROKI; *et al.*, 2009).

Diversos modelos *tight-binding* que contemplam a estrutura de bandas dos IBSC foram propostos em trabalhos (CAO; HIRSCHFELD; CHENG, 2008) que usam 16 funções de Wannier localizadas pra determinar o Hamiltoniano efetivo. A diagonalização do mesmo possibilitaria obter o conjunto de autovalores de energia. Há, desde modelos (KUROKI; *et al.*, 2008) com os 5 orbitais do Fe ajustados à estrutura de bandas, até outros sistemas mais simples (RAGHU, *et al.*, 2008) com somente duas bandas.

Para o modelo de cinco orbitais (KUROKI; *et al.*, 2008), é tomada uma zona de Brillouin tetragonal, consistindo de cinco bandas que cruzam com o nível de Fermi. Quatro das cinco bandas possuem formato aproximadamente cilíndrico na direção k_z , resultado da natureza bidimensional da estrutura atômica, com duas delas sendo tipo buraco na linha de simetria Γ -Z da Zona de Brillouin e as outras duas tipo elétron na linha M-A. A quinta banda é uma esfera tipo buraco centrada no ponto de alta simetria Z (OH, *et al.*, 2011). A superfície de Fermi, neste caso, consiste de duas bandas de buraco centralizadas no ponto Γ ; duas bandas de elétrons em X e uma banda de buraco em M, como mostra a representação na Figura 12(a).

O modelo citado mais simples considera somente dois orbitais de Fe, com construção similar à do modelo de cinco orbitais, mas com somente uma banda de buracos em Γ e uma banda de elétrons em M. O mesmo considera que, embora complexa por ser formada pelos orbitais 3d do Fe hibridizados entre si e com os orbitais de As, a estrutura

Figura 12: Superfícies de Fermi para IBSC



Superfícies de Fermi em modelos de 5 bandas (a) e de 2 bandas (b)

Fonte: Adaptado (KUROKI; *et al.*, 2009; HOSONO; KUROKI, 2015; OH, *et al.*, 2011).

de bandas próximo do nível de Fermi é relativamente simples e envolve primariamente os orbitais d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} do Fe. Deste modo, considera-se uma rede quadrada bidimensional com dois orbitais degenerados “ d_{xz} , d_{yz} ” por sítio, uma vez que o papel do orbital d_{xy} pode ser substituído em uma aproximação por uma hibridização dos orbitais d_{xz} e d_{yz} de um vizinho próximo (RAGHU, *et al.*, 2008). A representação da superfície de Fermi pode ser observada na Figura 12(b).

É possível, portanto, pensar a estrutura de bandas dos IBSC de forma muito simples, utilizando modelos básicos de duas bandas como base para aplicar os modelos deste trabalho. Há, ainda, outros modelos mais complexos, baseados em um número diferente de bandas ou, até mesmo, considerando os orbitais $4p$ dos átomos de arsênio (HOSONO; KUROKI, 2015).

2.2 Segunda Quantização

De modo geral, tanto estados quanto observáveis físicos em sistema de partículas idênticas podem ser expressos em termos de operadores de criação e aniquilação. Assim, o formalismo de segunda quantização apresenta grandes vantagens sobre o formalismo usual de Schrödinger:

- A propriedade de simetria de permutação das partículas quânticas é representada simplesmente na forma de uma regra comutação (para bósons) ou de uma anticomutação (para férmions).
- Observáveis físicos na segunda quantização são definidos independentemente do número de partículas, de modo que o formalismo se aplica a sistemas nos quais o número de partículas não é fixado.
- Todas as quantidades relevantes (estados e observáveis) podem ser definidos se referindo somente para os estados de partículas individuais e possibilitando, portanto, a descrição de sistemas de muitos corpos ser realizada em três dimensões (FUJITA; GODOY, 2002).

Quando a segunda quantização é usada em um contexto não relativístico, é simplesmente uma notação na qual as funções de onda são expressas em um espaço de números de ocupação e os operadores de funções de onda como operadores no espaço de número de ocupação. Nesta notação, a simetria e a antissimetria da função de onda ficam automaticamente embutidas no formalismo. (PATTERSON; BAILEY, 2007)

A Física de muitos corpos é formulada em termos da segunda quantização, que tem como ponto de partida a noção de indistinguibilidade combinada com a observação de que determinantes ou permanentes de estados com uma única partícula formam uma base para o espaço de Hilbert dos estados de N partículas. A segunda quantização implica que tanto partículas quanto campos são quantizados e expressos em termos de operadores de campo (criação e aniquilação) (LINDGREN, 2011).

Como postulado básico na teoria quântica considera-se que todos os estados quânticos são representados por vetores de estado em um espaço de Hilbert e que todos os observáveis são representados por operadores Hermitianos agindo neste espaço. Vetores de estado paralelos e unitários, por definição, representam um mesmo estado físico. Qualquer

operador hermitiano A possui um conjunto de autoestados $|\psi\rangle$ invariante à ação de um operador a menos de uma constante a , denominada autoestado do operador

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle . \quad (2.1)$$

Embora seja um teorema fundamental que o conjunto de todos os autovetores de qualquer operador hermitiano forma uma base completa no espaço de Hilbert, em geral, os autoestados de dois operadores diferentes não são iguais. Entretanto, cada autoestado de um operador B , por exemplo, poderia ser escrito como uma superposição dos autoestados de um outro operador A (BRUUS; FLENSBERG, 2004).

Partindo de um conjunto ortonormal completo de funções de base ψ , qualquer coleção de partículas idênticas pode ser descrita por somas de produtos dessas funções. No formalismo da Segunda Quantização o foco é em funções de base de muitos corpos, que descreve quantas partículas há em cada estado,

$$|\psi\rangle = |n_1, n_2, n_3, n_4, \dots\rangle . \quad (2.2)$$

onde N_i são chamados de números de ocupação. Os operadores na segunda quantização mudam o número de partículas nesses estados quânticos: os operadores de criação criam uma partícula no estado indicado no próprio operador, enquanto que, inversamente, operadores de aniquilação destroem-na.

Os férmions, proibidos pelo Princípio de Pauli, não podem ocupar o mesmo estado quântico exceto pela unidade, de modo que o número de ocupação pode ser somente zero ou um. Os operadores de criação e aniquilação são usualmente denotados por c_i^\dagger e c_i , respectivamente. As operações sobre os estados podem ser resumidas em

$$c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = |n_1, n_2, \dots, 0, \dots\rangle \quad (2.3)$$

se $n_i = 1$ e nulo se $n_i = 0$;

$$c_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = |n_1, n_2, \dots, 1, \dots\rangle \quad (2.4)$$

se $n_i = 0$ e nulo se $n_i = 1$. Desta forma, como consequência, os operadores anticomutam:

$$\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = c_i^\dagger c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i^\dagger = 0 ; \quad (2.5)$$

$$\{c_i, c_j\} = c_i c_j + c_j c_i = 0 ; \quad (2.6)$$

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = c_i c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i = \delta_{ij} , \quad (2.7)$$

onde a delta de Dirac δ_{ij} é unitária se $i = j$ e tem valor nulo se $i \neq j$. O operador número de ocupação, cujos autovalores são os números de partículas no estado são dados por

$$n_i = c_i^\dagger c_i \quad (2.8)$$

e

$$1 - n_i = c_i c_i^\dagger . \quad (2.9)$$

Os bósons, diferentemente dos férmions, podem ocupar qualquer estado quântico em qualquer número, de modo que o número de ocupação pode ser qualquer inteiro não negativo. Os operadores de criação e de aniquilação são denotados por a_i^\dagger e a_i , respectivamente, podendo variar a representação quando há vários bósons envolvidos. Neste trabalho foram adotadas as notações a_i^\dagger e a_i para fônons e b_i^\dagger e b_i para mágnons. As operações sobre os estados podem ser resumidos em

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (2.10)$$

e

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle . \quad (2.11)$$

Assim, os operadores comutam:

$$[a_i^\dagger, a_j^\dagger] = a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0 ; \quad (2.12)$$

$$[a_i, a_j] = a_i a_j + a_j a_i = 0 ; \quad (2.13)$$

$$[a_i, a_j^\dagger] = a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} , \quad (2.14)$$

onde, novamente, a delta de Dirac δ_{ij} é unitária se $i = j$ e tem valor nulo se $i \neq j$ (MARDER, 2010). O operador número de ocupação, cujos autovalores são os números de partículas no estado são dados por

$$n_i = a_i^\dagger a_i \quad (2.15)$$

e

$$n_i + 1 = a_i a_i^\dagger . \quad (2.16)$$

A partir da definição dos operadores, é possível escrever outros operadores no formalismo da segunda quantização, tal como o operador energia cinética

$$T = \sum_i \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_i^\dagger a_i , \quad (2.17)$$

que pode ser aplicada aos elétrons livres ou o operador de spin $\mathbf{S} = (S^x, S^y, S^z)$ com componentes

$$S^x = \frac{\hbar}{2} \sum_i (c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}), \quad (2.18)$$

$$S^y = i \frac{\hbar}{2} \sum_i (c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}), \quad (2.19)$$

$$S^z = \frac{\hbar}{2} \sum_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}), \quad (2.20)$$

aplicável a sistemas onde ocorre transição de estados na estrutura cristalina via troca de estado de spin (BRUUS; FLENSBERG, 2004).

2.3 Aspectos Termodinâmicos da Supercondutividade

Essencial para análises de muitos elementos, a Mecânica Estatística se dedica a estudar as propriedades médias de sistemas físicos como, por exemplo, átomos em uma rede cristalina, principal aplicação neste trabalho. Tais sistemas são compostos de um grande número de elementos individuais e o observador tem pouco, se algum, controle sobre os componentes do sistema: seu único modo de descrevê-lo é especificar, ou medir, algumas propriedades médias do sistema, tais como temperatura, densidade ou magnetização. O objetivo principal da mecânica estatística é prever as relações entre propriedades macroscópicas observáveis do sistema, dando somente uma noção elementar das forças microscópicas entre os componentes (BAXTER, 1982).

Em uma análise mais profunda, observa-se que dificilmente a física do estado sólido resulta em uma resposta exata para uma questão realística. Há um número muito pequeno de situações onde uma solução exata de uma equação básica resulte em um conjunto de dados extremamente preciso. O mais comum é que eventuais refinamentos de técnicas experimentais ou efeitos revistos exijam uma descrição teórica mais complicada que não conduzem a uma solução analítica exata (GOTTFRIED; YAN, 2003).

Necessária para tais análises, a *Função de Partição*, cunhada por John W. Gibbs em 1902, considera um sistema com estado s e Hamiltoniano $H(s)$, conhecida como

Ensemble Canônico a temperatura T fixa, para determinar a função de partição

$$Z = \sum_s e^{-\beta H(s)} \quad (2.21)$$

onde $\beta = (kT)^{-1}$, k é a constante de Boltzmann e a somatória é realizada sobre todos os estados permitidos do sistema. Deste modo, a energia livre F é dada por

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z . \quad (2.22)$$

Além disso, a probabilidade do sistema estar no estado s é

$$\mathcal{P} = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(s)} . \quad (2.23)$$

Se X é uma propriedade observável do sistema, tal como energia total ou magnetização, com valor $X(s)$ para o estado s , então seu valor médio termodinâmico observado é

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-\beta H(s)} \quad (2.24)$$

O problema básico da Mecânica Estatística do equilíbrio é calcular a soma sobre os estados em (2.21) que, para sistemas contínuos, se torna uma integral e para a Mecânica Quântica é o traço. O resultado será Z e F em função de T e de quaisquer variáveis que ocorrerem no estado, como o campo magnético por exemplo. As propriedades termodinâmicas podem ser obtidas, então, por diferenciação.

Infelizmente, para qualquer sistema realístico que interage em escala macroscópica a determinação de Z é complicada, sendo necessário substituir o sistema real por um modelo (que consiste em especificar os estados e a função de energia do Hamiltoniano) ou realizar aproximações para determinar a soma sobre os estados na função de partição em (2.21) (BAXTER, 1982).

2.3.1 Valor Médio Sobre Estados Quânticos

A partir dos postulados básicos da Mecânica Quântica, define-se o valor médio $\langle A \rangle_\psi$ de resultados de medição obtidos de um operador A aplicado a um conjunto de

medida em um estado $|\psi\rangle$ como

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_a a p_\psi(a) , \quad (2.25)$$

onde A é um operador hermitiano que representa um observável e $p_\psi(a)$ são as probabilidades de ocorrência em cada autovalor a deste operador. Este valor médio pode ser obtido como o elemento da matriz diagonal do observável A , portanto

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_a a |\langle a | \psi \rangle|^2 . \quad (2.26)$$

Tais valores médios são chamados de *valores esperados* na Mecânica Quântica. Assim, o valor esperado de um observável A é dado por

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle a_i | A | a_i \rangle . \quad (2.27)$$

Em geral, entretanto, o valor esperado de um observável A em um estado ρ pode ser escrito na forma

$$\langle A \rangle = \text{tr } \rho A , \quad (2.28)$$

ou seja, o traço da matriz densidade ρ , introduzida por Landau e desenvolvida por von Neumann, aplicada ao observável A (GOTTFRIED; YAN, 2003)

2.3.2 Sistemas de partículas idênticas

Diferente da Física Clássica, onde não há grandes consequências quando se assume que os constituintes de um sistema são indistinguíveis, na Mecânica Quântica, mesmo nos casos mais simples como o de duas partículas, a indistinguibilidade é intrínseca. Quando se adentra neste subtema da Física há a necessidade de se ter o Hamiltoniano, bem como outras observáveis, invariantes sob permutações e de satisfazer o formalismo sobre a função de onda, que não tem equivalente na Física Clássica.

As implicações da indistinguibilidade para sistemas de mais de duas partículas evidenciam a possibilidade de funções de onda além da estatística de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac. Para tal, é necessário recorrer ao formalismo da segunda quantização. A linguagem na qual a teoria quântica de campos relativística é escrita também torna mais simples problemas de muitos corpos não-relativísticos.

Uma vez que o número total de partículas não é fixado no formalismo da segunda quantização, o estado de um sistema é descrito de forma mais apropriada pelo grande *ensemble* canônico, sendo mais apropriado para o uso em supercondutores. A matriz densidade para este *ensemble* é

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H-\mu N)} , \quad (2.29)$$

onde H e N são, respectivamente, operadores de energia e número, a temperatura $T = 1/k\beta$ e μ é o potencial químico (também conhecido como nível de Fermi em $T = 0$), ambos considerados fixos para este caso. A função de partição Z é determinada quando assume-se que $\text{tr } \rho = 1$. Assim:

$$Z = \text{tr } e^{-\beta(H-\mu N)} . \quad (2.30)$$

O potencial termodinâmico é definido como

$$\Xi = -\frac{1}{\beta} \ln Z , \quad (2.31)$$

e permite que a matriz densidade seja escrita como

$$\rho = e^{\beta(\Xi + \mu N - H)} . \quad (2.32)$$

O potencial químico é determinado especificando o número médio de partículas, ou seja:

$$\bar{N} = \text{tr } \rho N . \quad (2.33)$$

Então, sendo $\Xi = E - TS - \mu\bar{N}$, onde S é a entropia e E é a energia média, as propriedades termodinâmicas do sistema são

$$S = -k \text{tr } \rho \ln \rho \quad (2.34)$$

$$E = \text{tr } \rho H \quad (2.35)$$

de onde usam-se as simbologias

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \text{tr } \rho A \quad (2.36)$$

para a grande média canônica para um observável arbitrário A (GOTTFRIED; YAN, 2003).

2.4 Análise de Fourier

Muito utilizada na análise de sinais em telecomunicações e em circuitos em regime senoidal, as séries e transformadas de Fourier são de grande valia para a Física do Estado sólido, por descreverem matematicamente a dualidade onda/partícula dos elétrons que se propagam na rede cristalina. A transformada de Fourier, desenvolvida a partir da série de Fourier de forma a tratar de sinais aperiódicos, relaciona duas funções em domínios distintos e duais tais como tempo e frequência (muito utilizado na análise de sinais) ou posição e momento.

Dada uma função dependente do tempo $f(t)$, é possível realizar uma relação unívoca com outra função $F(\omega)$, esta com dependência da frequência ω , através das relações

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt, \quad (2.37)$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{i\omega t} d\omega, \quad (2.38)$$

ou, ainda, de forma mais geral, para um vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ no domínio das posições/tempo e seu dual $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ no domínio dos momentos/frequência:

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (2.39)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{k} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.40)$$

onde \mathbf{r} e \mathbf{k} são vetores no espaço das posições e momentos, respectivamente. Das definições, podem ser extraídas algumas propriedades básicas, como a diferenciação:

$$\mathcal{F} \left[\frac{d^n}{dt^n} f(t) \right] = (i\omega)^n F(\omega), \quad (2.41)$$

ou ainda, para a transformação posição/momento:

$$\mathcal{F} [\nabla f(\mathbf{r})] = (i\mathbf{k})F(\omega), \quad (2.42)$$

onde \mathcal{F} indica a transformação de Fourier da função.

Dentro da Física do Estado Sólido, em especial quando se trata de operadores de segunda quantização, é necessário compreender as transformações entre o espaço das posições e dos momentos, tendo como ponto de partida as definições de operadores de

campo quântico. Considerando um conjunto de base completo contínuo para cada posição na rede $\{\mathbf{r}\}$, podem-se definir duas expansões,

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\omega} \psi_{\omega}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\omega}^\dagger, \quad (2.43)$$

e

$$\Psi(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\omega} \psi_{\omega}(\mathbf{r}) \Psi_{\omega}, \quad (2.44)$$

sendo Ψ e Ψ^\dagger operadores de segunda quantização (ou operadores de campo quântico) enquanto que ψ_{ω}^* e ψ_{ω} são funções de onda primeiro-quantizados. De modo geral, Ψ (Ψ^\dagger) é a soma de todos os possíveis modos de adicionar uma partícula ao sistema na posição \mathbf{r} e através de qualquer conjunto de estados ψ_{ω} . São válidas, ainda, as relações de comutação e anticomutação:

$$[\Psi(\mathbf{r}_1), \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2)] = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.45)$$

para campos bosônicos e

$$\{\Psi(\mathbf{r}_1), \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2)\} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.46)$$

para campos fermiônicos.

Quando se trabalha com sistemas homogêneos é frequentemente desejável realizar uma transformação entre as representações no estado real e o espaço dos momentos, ou seja, realizar uma transformação de Fourier. A partir das definições (2.43) e (2.44), sendo N o número de elementos a serem transformados, obtém-se

$$\Psi_{\mathbf{r}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (2.47)$$

e

$$\Psi_{\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mathbf{k}}, \quad (2.48)$$

que realizam a transformação dos operadores no espaço dos momentos ($\Psi_{\mathbf{k}}$ e $\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger$) para suas contrapartes no espaço das posições ($\Psi_{\mathbf{r}}$ e $\Psi_{\mathbf{r}}^\dagger$, respectivamente). Para realizar a transformação inversa é necessário multiplicar por $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ e integrar sobre \mathbf{r} , obtendo:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \int \Psi_{\mathbf{r}}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

e

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \int \Psi_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.50)$$

É possível observar que, de certo modo, esses operadores de campo quânticos expressam a essência da dualidade onda/partícula na Física Quântica, uma vez que são definidos

como campos no espaço dos momentos (possuem função de onda) mas ainda obedecem a propriedades de partículas no espaço das posições (como comutadores e anticomutadores) (BRUUS; FLENSBERG, 2004).

2.5 Modelo do Gás de Elétrons Livres

Algumas vezes as interações entre elétrons que se movem em uma rede cristalina podem ser negligenciados, dando origem ao modelo do gás de elétrons livres. O modelo de elétrons livres é o modo mais simples de descrever a estrutura de metais. Embora seja uma simplificação extrema da realidade, este modelo se mostra uma aproximação surpreendentemente boa, descrevendo uma série de importantes propriedades dos metais. De acordo com este modelo, os elétrons de valência dos átomos que constituem o metal são considerados elétrons livres e se propagam livremente pela estrutura cristalina. Uma vez que as interações elétrons-íons da rede ou elétrons-elétrons são desprezadas, o modelo ficou conhecido como *Gás de Elétrons Livres*.

Diferente de um gás de moléculas, o gás de elétrons livres deve ser formado, além dos elétrons propagantes, por uma rede iônica positiva, tornando o cristal eletricamente neutro, embora não gerando nenhum campo sobre os elétrons. Além disso, deve-se levar em conta o Princípio de Exclusão de Pauli, que acarreta importantes consequências.

Assume-se que um elétron de massa m é confinado a um volume L^3 por barreiras de potencial infinitas. A função de onda $\psi_n = \psi_n(\mathbf{r})$ do elétron é uma solução da equação de Schrödinger

$$H\psi_n = \mathcal{E}_n\psi_n \quad , \quad (2.51)$$

Onde \mathcal{E}_n é a energia do orbital eletrônico. Da equivalência $p \leftrightarrow -i\hbar\nabla$ e assumindo o potencial nulo, o Hamiltoniano consiste somente na energia cinética:

$$H\psi_n = \frac{p^2}{2m}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n = \mathcal{E}_n\psi_n \quad (2.52)$$

que, por ser uma equação de um elétron, não leva em conta as interações elétron-elétron.

Se o potencial entre elétrons é baixo o bastante, pode-se tomar a equação de

Schrödinger em regime estacionário, que possui a solução em ondas planas

$$\psi_n = \psi_{0n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad , \quad (2.53)$$

assim

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (\psi_{0n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} (\psi_{0n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) = \mathcal{E}_n \psi_n \quad (2.54)$$

obtendo o autovalor de energia (DUAN; GUOJUN, 2005)

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \quad . \quad (2.55)$$

Desse valor pode-se obter o operador

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad , \quad (2.56)$$

conhecido como o Hamiltoniano de energia cinética de uma rede. $n = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ é conhecido como operador número é, juntamente com a somatória, extrapola o modelo para todos os elétrons da rede.

2.6 Modelo de Hubbard

Em 1963 John Hubbard propôs um modelo altamente simplificado, contendo o mínimo de características necessárias para gerar resultados próximos dos experimentais. No chamado *Modelo De Hubbard* o vasto conjunto de níveis eletrônicos discretos e contínuos de cada íon é reduzido a um único nível de orbitais localizado (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Deste modo, os elétrons permanecem em locais discretos na rede cristalina e podem saltar somente para os locais vizinhos mais próximos. Se duas partículas estão no mesmo local, sua energia de interação é $U \geq 0$. Assim, a energia potencial consiste de U vezes o número de locais ocupados por dois elétrons. Uma vez que o princípio de exclusão não permite que duas partículas de mesmo spin ocupem o mesmo local, a interação deve, obrigatoriamente, ser entre partículas de spins opostos. (MATTIS, 1993)

Desde a descoberta dos cupratos supercondutores de altas temperaturas, diversos autores (YANAGISAWA, 2008; ANDERSON, 1997) procuraram explicar a ocorrência da

supercondutividade nos cupratos em termos do modelo de Hubbard bidimensional (2D). Uma vez que o modelo $d-p$ é de difícil manipulação em estudos numéricos, modelos simples de banda única, tais como o modelo de Hubbard, têm sido estudados como modelos básicos para supercondutores de altas temperaturas.

Hubbard considerou que, para sistemas de banda estreita com ligações fortes, a interação Coulombiana poderia ser substituída pela interação local U para uma aproximação de ordem baixa, resultando em um Hamiltoniano

$$H = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} , \quad (2.57)$$

onde $n_{i\sigma}$ é o operador número (de elétrons com spin σ em um íon i); $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são, respectivamente, operadores de criação e aniquilação (de elétrons com spin σ nos íons i); t_{ij} são termos de energia que descreve o salto de um elétron de um íon i a um íon j (para a maioria das situações é suficiente assumir que os termos t_{ij} são nulos quando i e j não são vizinhos); U , como visto anteriormente, é um termo de energia correspondente à interação Coulombiana entre elétrons com spins contrários que ocupam o mesmo íon.

Portanto, pode-se dividir o Hamiltoniano de Hubbard em dois termos importantes. O primeiro ($\sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$) corresponde à energia cinética e descreve a transição dos elétrons da rede através de “saltos” entre íons vizinhos. O segundo termo ($U \sum_i n_{i\sigma} n_{i,-\sigma}$) acrescenta a energia de interação: Ele soma uma energia U para cada íon da rede que esteja duplamente ocupado.

O Hamiltoniano de Hubbard foi originalmente introduzido com a intenção de realizar uma ponte entre os pontos de vista dos elétrons localizados e dos móveis. Em geral, em um limite adequado, ele pode descrever qualquer um dos casos, bem como casos intermediários. Entretanto, uma aproximação de campo médio demonstraria as propriedades de banda mais efetivamente (PATTERSON; BAILEY, 2007).

2.7 Estados de Singlete e Triplete de Dois Elétrons

Para ilustrar o modo como o princípio de Pauli pode conduzir aos efeitos magnéticos, mesmo quando não há termos dependentes do spin no hamiltoniano, considera-se um sistema de dois elétrons com um Hamiltoniano sem dependência de spin.

Uma vez que H não depende do spin, o estado estacionário geral Ψ será o produto de um estado puramente orbital estacionário cuja função de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ satisfaz a equação de onda de Schrödinger orbital,

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (2.58)$$

com qualquer combinação linear dos quatro estados de spin

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (2.59)$$

Podem ser escolhidas essas combinações lineares para se obter valores definido do spin total S , e suas componentes ao longo do eixo S^z . São elas:

- O estado $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ possui $S = 0$ e $S_z = 0$, este conhecido como *estado de singleto*
- O estado $|\uparrow\uparrow\rangle$ possui $S = 1$ e $S^z = 1$
- O estado $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ possui $S = 1$ e $S^z = 0$
- O estado $|\downarrow\downarrow\rangle$ possui $S = 1$ e $S^z = -1$

Nota-se que o estado de singleto é o único estado com $S = 0$ e muda de sinal quando os elétrons são trocados. Por outro lado, os outros três estados onde $S = 1$, conhecidos como *estados de tripleto* possuem sinal invariante à troca de elétrons.

O Princípio de exclusão de Pauli exige que a função de onda total Ψ mude seu sinal sob mudanças tanto de coordenadas de espaço quanto de spin. Uma vez que a função de onda total é o produto de suas partes orbitais e de spin, as soluções para a equação de onda de Schrödinger orbital (2.58), com sinal inalterado para troca de \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 (simétricas), precisam descrever estados com $S = 0$, enquanto que soluções com mudança de sinal (assimétricas) precisam o fazer com $S = 1$. Há, portanto, uma estrita correlação entre a simetria espacial da solução da equação de Schrödinger (não dependente do spin) e do spin total: Soluções simétricas exigem estados de singleto de spin e antissimétricas, tripletos (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

2.8 Modelo de Heisenberg

O primeiro modelo físico do magnetismo para sólidos que não se baseava nos momentos locais foi introduzido por Weiss em 1907, que lançou um novo conceito: a ideia primordial é a de que cada spin fica sujeito a um campo magnético efetivo, proporcional à magnetização do cristal. Entretanto, há metais magnéticos nos quais o magnetismo surge dos elétrons de condução, efeito conhecido como magnetismo itinerante (DUAN; GUOJUN, 2005).

No contexto do modelo de Heisenberg tem-se os operadores de spin, \mathbf{S} (com autovalor de $\pm 1/2$ para elétrons), onde os componentes de spin de cada sítio i são denotados por S_i^x , S_i^y e S_i^z . Como operadores auxiliares, importantes em análises computacionais, se define

$$S_i^+ = S_i^x + iS_i^y, \quad (2.60)$$

$$S_i^- = S_i^x - iS_i^y. \quad (2.61)$$

Onde as relações de comutação são definidas como

$$[S_i^x, S_i^y] = iS_i^z, \quad (2.62)$$

$$[S_i^y, S_i^z] = iS_i^x \quad (2.63)$$

$$[S_i^z, S_i^x] = iS_i^y \quad (2.64)$$

sendo i a unidade imaginária, ou ainda (MIHÁLY; MARTIN, 1996)

$$[S_i^+, S_i^-] = 2S_i^z \quad (2.65)$$

$$[S_i^-, S_i^z] = S_i^- \quad (2.66)$$

$$[S_i^z, S_i^+] = S_i^+ \quad (2.67)$$

É possível expressar a dependência de spin de um sistema de 2 elétrons na separação singleto-tripletto a partir de um modo de fundamental importância na análise energética da configuração de spin de sólidos. Diferentemente de quando há uma grande separação entre os mesmos (e há quatro estados degenerados de spin), ao aproximar dois prótons há uma alteração na degenerescência devido à interação entre eles, o que tem um papel fundamental nas propriedades da molécula. Para representar um estado geral da molécula como combinação linear dos quatro estados mais fundamentais utiliza-se

o Hamiltoniano de spin, cujos autovalores são os mesmos do Hamiltoniano de quatro estados.

Para construir o Hamiltoniano de spin para um sistema de dois elétrons, deve-se observar que cada operador individual de spin eletrônico satisfaz $\mathbf{S}_i^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$, então o spin total resulta em

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 . \quad (2.68)$$

Uma vez que \mathbf{S}^2 possui autovalor $S(S + 1)$ no estado de spin S , como consequência o operador $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ tem autovalor $-\frac{3}{4}$ no estado singleto ($S = 0$) e $+\frac{1}{4}$ no tripleto. Assim, o operador

$$H_{\text{spin}} = \frac{1}{4}(\mathcal{E}_s + 3\mathcal{E}_t) - (\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_t)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.69)$$

tem autovalor \mathcal{E}_s no estado singleto e \mathcal{E}_t no estado tripleto. Omitindo a constante $\frac{1}{4}(\mathcal{E}_s + 3\mathcal{E}_t)$ comum aos quatro estados para redefinir o estado de energia zero, é possível escrever o Hamiltoniano como

$$H_{\text{spin}} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 , \quad (2.70)$$

onde $J = \mathcal{E}_s - \mathcal{E}_t$. Observa-se que um J positivo (negativo) favorece spins paralelos (antiparalelos), uma vez que H_{spin} é um produto escalar dos operadores vetoriais de spin (\mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2). Diferente da interação entre dipolos magnéticos, onde o acoplamento no Hamiltoniano de spin depende da relação com a estrutura cristalina, no Hamiltoniano de Heisenberg eles dependem somente da orientação relativa.

Mesmo quando se extrapola de 2 elementos para um número maior N , o Hamiltoniano conserva de forma compacta diversas informações complexas acerca dos níveis de energia mais baixos. Quando N íons de spin S são separados a grandes distâncias (assumindo o momento angular puramente de spin), o estado fundamental será degenerado em $(2S + 1)^N$. O Hamiltoniano de spin descreve a separação deste estado fundamental quando os íons estão com uma separação tal que as mesmas são pequenas comparadas com qualquer outra energia de excitação. Assim, é possível construir um operador cujos autovalores são esses níveis de separação, sendo simplesmente

$$H_{\text{spin}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (2.71)$$

onde J_{ij} são conhecidas como constantes de acoplamento de troca. Entretanto, para que o Hamiltoniano tenha a forma de um simples produto de pares de operadores de spin, é necessário que todos os íons magnéticos estejam longe o suficiente para que a superposição das funções de onda eletrônicas sejam muito pequenas; bem como quando

o momento angular de cada íon contém tanto o orbital quanto o spin, o acoplamento no Hamiltoniano de spin pode depender das orientações absolutas e das relativas de spin. Conhecido como *Hamiltoniano de Heisenberg*, a Equação (2.71), é o ponto de partida para diversas análises de magnetismo em sólidos (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

2.9 Excitações Elementares

Na Física do Estados Sólido há uma grande variedade de partículas definidas a partir de perturbações ou excitações, devido a forças externas que agem sobre o sistema. Um estado fracamente interagente pode ser compreendido como uma perturbação ou excitação elementar que se propagam através da rede variando sua energia, vibrações ou spin. Mudanças nos estados perturbados (excitados) de um material podem ser descritos usando variações desses parâmetros. As *quasipartículas* são partículas teóricas, resultado das interações de partículas “reais” entre si ou com a rede. A natureza das interações define o tipo de quasipartículas (MOLITON, 2009), que podem ser

- *Fônons* são associados com excitações elásticas;
- *Mágnons* são excitações elementares de sistemas spins eletrônicos acoplados por interações de troca;
- *Plásmos* são excitações coulombianas coletivas do gás eletrônico em metais;
- *Excítons* são quasipartículas neutras associadas com o campo de polarização dielétrica e;
- *Polarons* são quasipartículas carregadas associadas com campos de polarização, geralmente em cristais iônicos (KITTEL, 1987).

Há ainda outros tipos de *quasipartículas* mais especializadas, como rôtons (BISSET; BLAKIE, 2013), spinons (SHAGINYAN, *et al.*, 2012) ou ângulons (SCHMIDT; LEMESHKO, 2015).

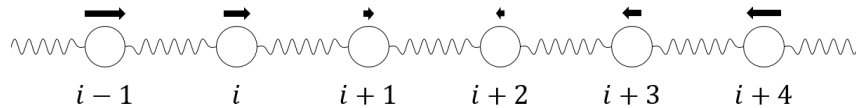
Neste trabalho serão abordadas somente as duas quasipartículas relevantes para o estudo dos IBSC. Os fônons são incluídos devido à sua importância na ocorrência da supercondutividade evidenciada pelo modelo BCS, a ser mostrado na seção 3.3. Já os

mágnons aparecem devido à proposta da própria pesquisa, incluindo elementos magnéticos nos modelos teóricos de modo a considerar tais efeitos na supercondutividade.

2.9.1 Fônons

Sabe-se que as estruturas cristalinas dos sólidos estão sujeitas a vibrações, sendo estas vinculadas aos movimentos oscilatórios dos íons da rede em seus sítios. Tais vibrações são descritas satisfatoriamente por osciladores harmônicos e, portanto, é possível utilizar o formalismo da segunda quantização (seção 2.2). Considera-se para esta análise que cada íon da rede oscila em torno de sua posição, como mostra a Figura 13. A oscilação se propaga ao longo da rede com comprimento de onda determinado pelas distâncias máximas e mínimas entre íons, comparáveis a compressão e distensão de molas e sua posição pode ser modelada a partir de um oscilador harmônico simples.

Figura 13: Representação esquemática de oscilações dos íons na rede cristalina



As ligações entre íons nos sítios i são frequentemente comparadas a molas.

Em vez de aplicar a concepção de que cada partícula da rede cristalina é um oscilador excitado em seu N -ésimo estado, o emprego da segunda quantização permite compreender que há N quanta de vibração distribuídos por diversos momentos. Este quanta é o *fônon*, em menção ao vínculo entre ondas sonoras e vibrações da rede. Os fônons desempenham um papel fundamental na compreensão do som, calor específico, elasticidade e resistividade elétrica dos sólidos, este último foco desta pesquisa, uma vez que o acoplamento elétron fônon é uma das causas da supercondutividade (BRUUS; FLENSBERG, 2004).

Uma vez que o Hamiltoniano para vibrações na rede cristalina se assemelha a uma coleção de osciladores harmônicos independentes, a quantização das vibrações da rede segue o mesmo modelo para o oscilador harmônico. Partindo das relações de comutação

para as coordenadas de rede $p_{\mathbf{k}}$ e $q_{\mathbf{k}}$,

$$[q_{\mathbf{k}}, p_{\mathbf{k}'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (2.72)$$

e

$$[q_{\mathbf{k}}, q_{\mathbf{k}'}] = [p_{\mathbf{k}}, p_{\mathbf{k}'}] = 0, \quad (2.73)$$

pode ser utilizada uma representação que descreve somente o número de quantizações de vibrações da rede. Desta forma, os operadores de interesse não são mais as coordenadas ou momentos de ondulações na rede, mas a operadores que mudam o número de fônons. A partir da transformação (PINES, 1999)

$$p_{\mathbf{k}} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}}(a_{\mathbf{k}}^{\dagger} - a_{-\mathbf{k}}), \quad (2.74)$$

$$q_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}}(a_{\mathbf{k}} - a_{-\mathbf{k}}^{\dagger}), \quad (2.75)$$

os operadores $a_{\mathbf{k}}$ e $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ aniquilam e criam, respectivamente, um fônon de vetor de onda \mathbf{k} e energia $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. Suas propriedades podem ser obtidas diretamente aplicando (2.74) e (2.75) em (2.72) e (2.73). Assim, obtêm-se

$$[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (2.76)$$

e

$$[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}] = [a_{\mathbf{k}}^{\dagger}, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = 0. \quad (2.77)$$

Dentre as propriedades essenciais dos operadores, destacam-se

$$a_{\mathbf{k}}|n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}}}|n_{\mathbf{k}} - 1\rangle, \quad (2.78)$$

$$a_{\mathbf{k}}^{\dagger}|n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}} + 1}|n_{\mathbf{k}} + 1\rangle, \quad (2.79)$$

isto é, a aplicação dos operadores sobre estados resulta, respectivamente, no aumento e diminuição em uma unidade no número de fônons no mesmo. Como caso específico, se o operador de aniquilação for aplicado sobre o vácuo de partículas tem-se

$$a_{\mathbf{k}}|0\rangle = 0. \quad (2.80)$$

ainda, a partir de (2.78) e (2.79), define-se o o operador número

$$N_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{\mathbf{k}} \quad (2.81)$$

que comuta com o Hamiltoniano e, de acordo com,

$$N_{\mathbf{k}}|n_{\mathbf{k}}\rangle = n_{\mathbf{k}}|n_{\mathbf{k}}\rangle \quad (2.82)$$

tem seus autovalores $n_{\mathbf{k}}$ que especificam o número de fônons com vetor de onda \mathbf{k} contidos no estado $|n_{\mathbf{k}}\rangle$ (PINES, 1999).

Dado que a posição de um átomo em uma rede cristalina pode ser dada por

$$\mathbf{x} = A \cdot e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} , \quad (2.83)$$

é possível determinar ainda a velocidade de propagação de uma onda de vibração ao longo da rede. Qualquer ponto da onda, como a crista por exemplo, se propaga em uma direção única a uma velocidade constante. Verificando a crista em dois instantes distintos t_1 e t_2 , nas posições x_1 e x_2 , respectivamente, da definição da velocidade é possível concluir que

$$v = \frac{(x_2 - x_1)}{(t_2 - t_1)} . \quad (2.84)$$

Como as fases nos dois instantes são iguais, a velocidade da onda pode ser tomada como a velocidade de fase, que mede a taxa de deslocamento da fase na onda. Assim,

$$(kx_1 - \omega t_1) = (kx_2 - \omega t_2) \quad (2.85)$$

$$\omega t_2 - \omega t_1 = kx_2 - kx_1 \quad (2.86)$$

$$\frac{\omega}{k} = \frac{(x_2 - x_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (2.87)$$

Uma vez que os fônons são pacotes de onda e manifestações de interferência em um grupo de ondas, a velocidade escalar dos fônons é, igualmente, a velocidade de grupo, dada por

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} , \quad (2.88)$$

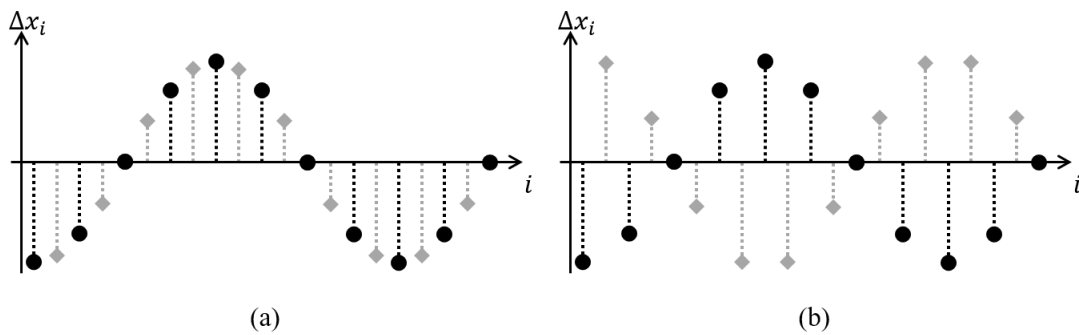
que deve coincidir com a velocidade do som no material e é aproximadamente linear para baixas frequências (LOU, 2003).

2.9.1.1 Fônons Acústicos e Fônons Ópticos

Em situações onde a célula unitária deve conter mais do que dois tipos de íons é necessário aplicar o conceito de separação de fônons em ramos (ou *branches*). Análogo às

bandas de Bloch para bandas eletrônicas, é uma consequência da quebra da invariância translacional dada pela constante de rede, que passa de a para $2a$. Uma vez que, por isso, a Zona de Brillouin é diminuída na metade, a curva de dispersão original é quebrada em seções, resultando nos ramos. O ramo mais baixo é similar à dispersão original, dando origem à classificação dos *fônons acústicos*. Nas bandas superiores os valores de energia necessários para o estímulo dos fônons são mais altos, de forma que a luz é necessária para excitar os *fônons ópticos*.

Figura 14: Diferença de oscilação de fônons acústicos e fônons ópticos.



Representação unidimensional de oscilações de fônons acústicos (a) e ópticos (b).

Nos dois casos os íons diferentes são representados por \diamond e \bullet com um deslocamento Δx_i em cada sítio atômico i .

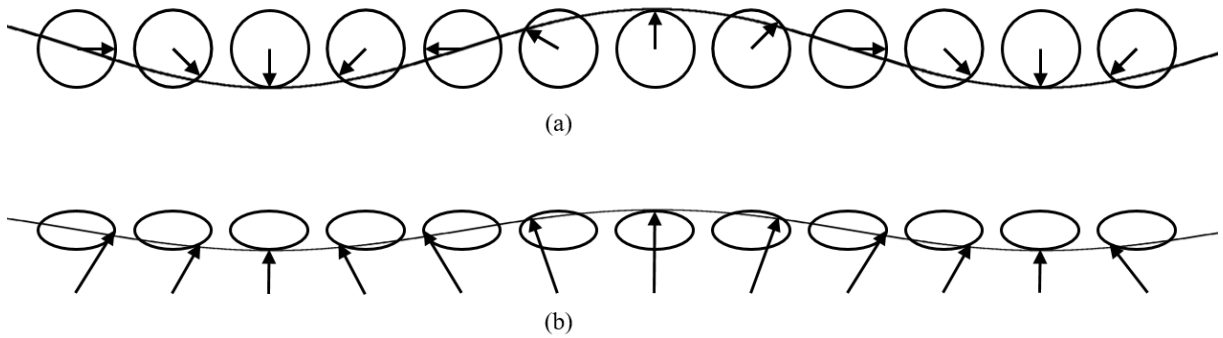
A origem da diferença de energia entre um fônon acústico e um fônon óptico que têm o mesmo comprimento de onda é exemplificado um caso de célula unitária com dois íons na Figura 14. Para fônons acústicos (Figura 14(a)) dois íons vizinhos possuem distâncias muito pequenas entre si e oscilam em fase. Já nos fônons ópticos (Figura 14(b)), íons diferentes alternam de forma distinta, com uma diferença de fase de π radianos (BRUUS; FLENSBERG, 2004)

2.9.2 Mágns

Os estados excitados do Hamiltoniano de Heisenberg possuem o mesmo significado para o comportamento magnético que os fônons têm para o comportamento elástico. Eles detêm contribuições magnéticas para o calor específico e, conforme crescem em amplitude e decrescem temperatura, determinam a localização de transições de fase entre estados magnéticos e não-magnéticos.

O estado fundamental ferromagnético é degenerado, uma vez que, enquanto os spins necessariamente precisam todos apontar em uma mesma direção, não há uma direção preferencial precisa. Muitas dessas excitações de baixa energia são classificadas como ondas de spin, formadas a partir de um lento giro na orientação de spin local enquanto se propaga pelo cristal. Na Figura 15 há uma representação gráfica de como estas ondas de spin se propagam através dos sítios em um material ferromagnético. A unidade quantizada dessas ondas de spin é chamada de *mágnon*.

Figura 15: Representação esquemática de uma onda de spin



Vista no plano xy (a) e no plano xz (b), com a onda se propagando na direção x .

Cada seta representa o spin de um sítio na rede cristalina em precessão.

Adaptado (ASHCROFT; MERMIN, 1976), (MATTIS, 1981).

Conhecidas as relações para operadores de spin, mostrados na seção 2.8, é possível obter as ferramentas para estabelecer a álgebra de operadores para mágnons. A partir da consagrada transformação de Holstein-Primakoff (HOLSTEIN; PRIMAKOFF, 1940) tem-se que, para operadores de criação e aniquilação de bósons, respectivamente a_i^\dagger e a_j ,

$$S_i^+ = \left(\sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} \right) a_i = \sqrt{2S} \left(\sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \right) a_i, \quad (2.89)$$

$$S_i^- = a_i^\dagger \left(\sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} \right) = \sqrt{2S} a_i^\dagger \left(\sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \right), \quad (2.90)$$

$$S_i^z = S - a_i^\dagger a_i, \quad (2.91)$$

e, de modo que S^+ e S^- satisfaçam corretamente as relações de comutação, é necessário impor que

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}. \quad (2.92)$$

Os operadores definidos a_i^\dagger e a_j criam e aniquilam, respectivamente, desvios de spin localizados em um sítio único. De modo a determinar operadores de criação de excitações

similares aos fônons, são usadas as transformações

$$b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} a_i, \quad (2.93)$$

$$b_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} a_i^\dagger \quad (2.94)$$

onde \mathbf{r}_i é o vetor posição do átomo no sítio i . Assim, é possível determinar a transformação inversa, dada por

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} b_{\mathbf{k}}, \quad (2.95)$$

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} b_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (2.96)$$

e, por consequência, as relações de comutação bosônicas

$$[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^\dagger] = [b_{\mathbf{k}}^\dagger, b_{\mathbf{k}'}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.97)$$

$$[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}] = [b_{\mathbf{k}}^\dagger, b_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0. \quad (2.98)$$

Neste caso, o operador $b_{\mathbf{k}}$ aniquila um mágnon no sistema com vetor de onda (momento) \mathbf{k} , enquanto $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ cria um mágnon com vetor de onda (momento) \mathbf{k} . Tais operadores serão de grande importância na aplicação do modelo microscópico para IBSC, uma vez que propõe-se a formação dos pares de Cooper mediada por mágnons.

3 Modelos Convencionais de Supercondutividade

Desde descoberta da supercondutividade, em 1911, foram desenvolvidos diversos modelos que buscavam explicar seu funcionamento. Em 1935 os irmãos Fritz e Heinz London, refugiados da Alemanha Nazista, publicaram seus artigos consagrados (LONDON; LONDON, 1935) que apresentavam a eletrodinâmica dos supercondutores. Desenvolvendo as chamadas *Equações de London* a partir dos conceitos elementares do eletromagnetismo, eles demonstraram que um campo magnético aplicado não cai a zero abruptamente dentro de um supercondutor, mas penetra por uma dada profundidade (FUJITA; GODOY, 2002)

Já na década de 1950 foram desenvolvidos duas importantes teorias que explicam a supercondutividade hoje conhecida como convencional: a teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (G-L) e a teoria microscópica BCS.

A teoria G-L é baseada na teoria de transições de fase de segunda ordem de Landau, estabelecida alguns anos antes. O ponto crucial na teoria é identificar o parâmetro de ordem dos supercondutores Ψ . Este parâmetro de ordem funciona como uma função de onda macroscópica por necessitar ser complexo e ser variável no espaço. Uma vez que a energia livre é escrita como uma função de Ψ e do vetor potencial \mathbf{A} , da condição de mínima energia livre, equações de movimento de Ψ ou de supercorrentes em termos de \mathbf{A} podem ser encontradas. A equação de supercorrentes em termos de \mathbf{A} possui a mesma forma da equação de London, podendo assim, ser considerada uma generalização para o caso da variação espacial de Ψ (DUAN; GUOJUN, 2005).

Em 1957, três artigos unificaram e ampliaram os modelos anteriores, definindo as bases para compreensão de uma teoria microscópica mais completa da supercondutividade. Desenvolvida por John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer, essa teoria possui uma gama de aplicações muito vasta, indo de átomos de Hélio em sua fase condensada, passando por supercondutores metálicos Tipo I e Tipo

II e chegando a supercondutores de altas temperaturas (KITTEL, 2005). A teoria BCS explica, por exemplo, o Efeito Isótopo, no qual a temperatura de transição é proporcional ao inverso da raiz quadrada da massa dos íons que compõem a rede cristalina. Outra predição importante é a existência de uma lacuna (ou *gap*) de energia no nível de Fermi. Em metais normais, os estados eletrônicos estão preenchidos até o nível de Fermi e existe uma densidade de estados finita no mesmo. Em supercondutores BCS abaixo da T_c , no entanto, a densidade de estados dos elétrons adquire um pequeno *gap* 2Δ separando os estados ocupados e não ocupados. Este *gap* é fixo no nível de Fermi e, por isso, não impede a condução elétrica.

Em 1960 Gorkov usou a teoria BCS para derivar as equações de Ginzburg-Landau, gerando uma explicação microscópica para o parâmetro de ordem Ψ : Ele descobriu que, além do parâmetro Ψ ser estritamente relacionado à função de onda dos pares de Cooper, era também diretamente proporcional ao parâmetro de *gap* Δ (ANNET, 2003).

O objetivo deste capítulo é tão somente desenvolver as teorias mais fundamentais e consagradas que descrevem a supercondutividade. Os modelos são apresentados de modo que, em capítulos posteriores, seja possível complementá-los ou, até mesmo, questioná-los. Tais modificações serão realizadas com o intuito de considerar os efeitos de ordem magnética supostamente presentes nos IBSC.

3.1 Equações de London

Assume-se como princípio, que há uma supercorrente, ou seja, uma corrente no supercondutor quando o mesmo assume o estado particular. Esta supercorrente supostamente ocorreria devido ao deslocamento de cargas elétricas específicas, sem qualquer força dissipativa. Posteriormente foi descoberto que tais cargas na verdade são pares de elétrons, chamados de “Pares de Cooper”.

Da definição de campo elétrico ($\mathbf{F} = q\mathbf{E}$) e do princípio fundamental da dinâmica ($\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m\frac{d\mathbf{v}}{dt}$) para a “supercarga” q de massa m na presença de um campo elétrico \mathbf{E} , com velocidade \mathbf{v} sem forças dissipativas envolvidas, obtém-se

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{m}\mathbf{E} . \quad (3.1)$$

A equação é resultado de uma variação do modelo de Drude-Lorentz,

$$\frac{\mathbf{v}}{\tau} + \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{m} \mathbf{E} , \quad (3.2)$$

o qual difere por um termo fenomenológico de viscosidade (\mathbf{v}/τ) somado à esquerda em (3.1) (KETTERSON; SONG, 1999). Uma vez que, neste caso, a condutividade deve ser infinita, o termo fenomenológico é considerado nulo.

A Equação (3.1) evidencia o principal conceito da supercondutividade de que não há forças de dissipação, de modo que a ação de um campo elétrico sobre a carga q gera uma aceleração constante na “supercarga”.

Sendo a definição da densidade de corrente ($\mathbf{J} = nq\mathbf{v}$), onde n é a densidade volumétrica de cargas q , pode-se multiplicar ambos os lados de (3.1) por nq ,

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = \frac{nq^2}{m} \mathbf{E} . \quad (3.3)$$

Esta relação, conhecida como *Primeira Equação de London*, deixa explícita a relação direta entre a variação da densidade de corrente e o campo elétrico aplicado. (KETTERSON; SONG, 1999).

Para chegar à próxima equação, utilizam-se as equações de Maxwell macroscópicas

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho , \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \quad (3.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} , \quad (3.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} , \quad (3.7)$$

onde \mathbf{D} é campo de Deslocamento Elétrico, ρ é a densidade de cargas elétricas, \mathbf{B} é o campo magnético e \mathbf{H} é o campo magnetizante (REITZ; MILFORD, 1982).

Considerando a Primeira Equação de London (3.3), através da aplicação de um rotacional em ambos os lados

$$\nabla \times \left(\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \right) = \frac{nq^2}{m} \nabla \times \mathbf{E} , \quad (3.8)$$

pode ser relacionada à lei de Faraday (3.6), obtendo-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{J} = -\frac{nq^2}{m} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} . \quad (3.9)$$

Observa-se que, nos materiais supercondutores as correntes de blindagem surgem independentemente da variação temporal do campo aplicado (devido ao efeito Meissner), uma vez que a Eq. (3.9) é diferenciada no tempo em ambos os lados. Desta forma, pode-se escrevê-la sem as variações temporais, sendo deste modo conhecida como *Segunda Equação de London*

$$\nabla \times \mathbf{J} = -\frac{nq^2}{m}\mathbf{B} . \quad (3.10)$$

A segunda equação (3.10) busca deixar explícita a relação da aplicação do campo magnético \mathbf{B} no material supercondutor, as supercorrentes \mathbf{J} geradas e o decaimento consequente do campo na superfície.

Utilizando a definição matemática do vetor potencial magnético \mathbf{A} (JACKSON, 1999), a saber,

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} , \quad (3.11)$$

é possível reescrever a Equação (3.10) como

$$\mathbf{J} = -\frac{nq^2}{m}\mathbf{A} , \quad (3.12)$$

ou ainda na forma mais comum

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}\mathbf{A} , \quad (3.13)$$

sendo

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 nq^2}} \quad (3.14)$$

a comprimento (ou profundidade) de penetração de London.

As Equações de London estão entre as mais importantes equações utilizadas na descrição dos supercondutores. Aproximadamente 20 anos depois de sua introdução pelos irmãos Fritz e Heinz London, ela foi observada como uma consequência da teoria quântica microscópica de Bardeen, Cooper e Schrieffer (ANNET, 2003).

3.1.1 Equações de London e o efeito Meissner

As equações de London podem justificar o efeito Meissner, com objetivo principal de determinar o comprimento de penetração. Utilizando (3.10) e a Lei de Ampère

invariante no tempo (3.7) na forma $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}$, determina-se

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B}. \quad (3.15)$$

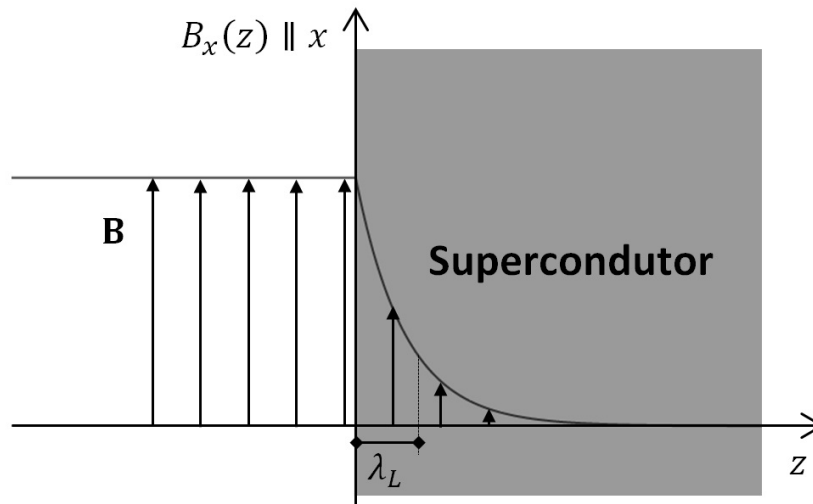
Para encontrar uma equação diferencial que dependa somente do campo magnético \mathbf{B} , pode ser aplicada a identidade $\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{H}) - \nabla^2 \mathbf{H}$ e a relação entre o campo magnético e o campo magnetizante $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, onde se desconsidera a magnetização no supercondutor ($\mathbf{M} = 0$). Assim, obtém-se a equação diferencial de segunda ordem

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (3.16)$$

uma vez que, pela inexistência de monopolos magnéticos, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$.

Um campo magnético tangencial à superfície de um supercondutor deve, de acordo com suas condições de contorno, ser contínuo na superfície e deve satisfazer à equação (3.16). Assim, supõe-se um supercondutor semi-infinito na região $z \geq 0$ e um campo tangencial $\mathbf{B} = B_x \hat{\mathbf{x}}$ aplicado em $z < 0$, como mostra a Figura 16.

Figura 16: Variação do campo magnético dentro de um supercondutor.



O supercondutor causa um decaimento exponencial no campo magnético dependendo da profundidade z .

O parâmetro λ_L é conhecido como comprimento de penetração de London.

Agora, a equação (3.16), considerando $B_x(0) = B_0$, pode ser escrita como

$$\frac{d^2}{dz^2} B_x(z) = \frac{1}{\lambda_L^2} B_x \quad (3.17)$$

que possui solução da forma

$$B_x(z) = B_0 e^{-\frac{1}{\lambda_L} z}. \quad (3.18)$$

O resultado mostra que um campo paralelo à superfície é permitido, entretanto, ele decai exponencialmente com um comprimento característico λ_L em seu interior, também explicitado na Figura 16. O comprimento λ_L pode ficar entre 500 e 10000 Å, dependendo do material (KETTERSON; SONG, 1999).

3.2 Teoria de Ginzburg-Landau

As equações de London, como mostrado na seção (3.1), assumem fundamentalmente que há independência do campo magnético e invariância espacial na densidade de “supercargas”, as cargas responsáveis pela supercondutividade. Desta forma, se tornam restritas a limitados casos onde o campo magnético é pouco intenso e o material é homogêneo. Para atender à possível variação espacial da densidade de “supercargas”, Ginzburg e Landau propuseram uma extensão da teoria de London, com a inserção da teoria geral de transições de fase de segunda ordem de Landau (ZHOU, 1999).

A teoria de Ginzburg-Landau (G-L) se concentra inteiramente no comportamento supercondutivo dos elétrons em vez das excitações. Proposta em 1950, 7 anos antes da teoria BCS, originalmente as equações de Ginzburg-Landau foram propostas de forma intuitiva, em termos fenomenológicos. Posteriormente, verificou-se que poderiam ter sido derivadas da teoria BCS (PATTERSON; BAILEY, 2007).

A teoria de Landau pode ser classificada como um modelo de campo médio, pois assume que a temperatura é distante o suficiente da temperatura de transição de modo que efeitos de flutuação podem ser ignorados. (KETTERSON; SONG, 1999).

3.2.1 Teoria de Landau das Transições de Fase

As transições de fase são fenômenos cooperativos envolvendo uma mudança global de estrutura e propriedades físicas de um sistema quando uma variável externa, em geral temperatura ou pressão, são alteradas de forma contínua. As Teorias de Campo Médio vêm sendo usadas em diversos tipos de transição de fase, como a Teoria de Segunda

Ordem proposta por Landau em 1937, que possui grande simplicidade no formalismo e universalidade em suas aplicações, tais como ilustração de transições de fase ferroelétricas, estruturais, magnéticas e, como será mostrada na sequência, em supercondutores. De forma geral, a teoria de transições de fase de Landau é uma teoria fenomenológica baseada em princípios termodinâmicos; ela unifica diversas teorias de campos médios. Para compreensão da Teoria de Landau são necessários dois conceitos importantes: A quebra de simetria e o parâmetro de ordem.

Em geral, uma vez que os sistemas físicos são descritos por um Hamiltoniano, a simetria do sistema é relacionada intimamente à invariância deste Hamiltoniano em relação a algum tipo de transformação de simetria. Quando as condições macroscópicas são alteradas (diminuição da temperatura, aumento pressão ou aplicação de um campo externo), ao menos um elemento simétrico desaparece: esse fenômeno é conhecido como *quebra de simetria*. Em outras palavras, a quebra de simetria é a situação na qual o estado de um sistema não possui a simetria completa do Hamiltoniano usado para descrever este sistema. Para sistemas magnéticos em temperaturas acima da temperatura de Curie, o sistema possui magnetização nula em campos nulos sendo, portanto, simétrico sem possuir magnetização preferencial. Em contrapartida, à medida que a temperatura diminui abaixo da temperatura de Curie, uma magnetização forma-se em uma direção específica e a simetria de direções para magnetização se quebra (DUAN; GUOJUN, 2005).

3.2.2 Equações de Ginzburg-Landau

Ginzburg e Landau conjecturaram que a supercondutividade é um tipo de estado quântico macroscópico na teoria de transição de fase de Landau, assumindo a existência de uma função de onda macroscópica Ψ . Diversos fenômenos naturais envolvem uma transição entre uma fase ordenada e outra desordenada, em que cada uma dessas transições pode ser caracterizada por um parâmetro de ordem com valores diferentes para estados ordenados e desordenados.

No estado condutor normal, considera-se que a corrente é transportada por um gás de elétrons de condução de Fermi. A teoria de G-L assume que, no estado supercondutor, a corrente é transportada por “supercargas” de massa m , carga q e densidade n . Essas supercargas começam a se formar em uma temperatura de transição e aumentam de

número com a queda de temperatura. É possível identificar tais supercargas como os Pares de Cooper, de grande importância no contexto da Teoria BCS.

Uma vez que funções de onda podem ser complexas, somente a forma $\Psi\Psi^*$ é associada à energia de expansão. Desta forma, a densidade dessas supercargas n é a medida de ordem existente no estado supercondutor. Ψ e n são relacionados através de

$$n = |\Psi|^2, \quad (3.19)$$

onde, portanto, o parâmetro Ψ é nulo abaixo da temperatura crítica (T_c) e aumenta continuamente a medida que T_c diminui.

As propriedades termodinâmicas dos estados supercondutores podem ser descritas em termos da energia livre F . Assim, é possível escrever a energia livre como uma função na forma

$$F = F(T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4, \quad (3.20)$$

que, para concordar com teoria de Landau, pode ter somente potências pares, uma vez que a estabilidade do sistema no ponto de transição, com $\Psi = 0$, requer uma energia livre F tenha um mínimo. Além disso, para que o mínimo da energia livre F ocorra com valores finitos de $|\Psi|^2$, é necessário que β seja positivo, caso contrário, não haverá limites para a diminuição da energia livre com o aumento de $|\Psi|^2$. Há de se observar que as temperaturas devem estar próximas da temperatura de transição, de modo a permanecer em um regime de Ψ baixo, uma vez que os termos de ordem mais elevadas são omitidos (ZHOU, 1999).

Em um supercondutor homogêneo sem qualquer campo externo, o parâmetro de ordem é independente das coordenadas espaciais, sendo o valor de equilíbrio de $|\Psi|^2$ condicionado para que o valor de densidade de energia livre seja mínimo.

Para $\alpha > 0$ o mínimo ocorre a

$$|\Psi|^2 = 0, \quad (3.21)$$

para o estado normal, isto é, temperaturas superiores à temperatura crítica e para $\alpha < 0$ o mínimo ocorre em

$$|\Psi|^2 = \frac{\alpha(T_c - T)}{\beta}, \quad (3.22)$$

para o estado supercondutor, ou seja, com temperatura menor que a temperatura crítica. (KETTERSON; SONG, 1999), (ZHOU, 1999).

Em supercondutores não-homogêneos é acrescentado um termo de variação

espacial com mais baixa ordem, de modo a considerar seu caráter não localizado do estado supercondutor. Se houver, ainda, um campo magnético \mathbf{B} , a energia livre mostrada na relação (3.20) pode ter termos acrescidos, resultando no funcional

$$F = F(T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m}|(-i\hbar\nabla - q\mathbf{A})\Psi|^2 + \frac{1}{2\mu_0}B^2, \quad (3.23)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia livre do sistema na fase normal, o segundo e o terceiro termo são fenomenológicos, vindos da teoria de Landau, o terceiro termo representa a energia cinética das supercargas e o último termo inclui o campo magnético externo (ZHOU, 1999). Para determinar Ψ é necessário que a energia livre tenha um valor mínimo com relação às variações do parâmetro de ordem. Assim, obtém-se

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\mathbf{A})^2\Psi = 0. \quad (3.24)$$

Esta equação é de extrema importância para a teoria de G-L, pois possibilita determinar o parâmetro de ordem Ψ .

Uma vez que na supercondutividade a simetria de calibre (ou *gauge*) é quebrada, considera-se que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ e a equação (3.24) pode ser expandida em

$$\frac{1}{2m}(\hbar^2\nabla^2\Psi - 2i\hbar q\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi - q^2\mathbf{A}^2\Psi) - \alpha\Psi - \beta|\Psi|^2\Psi = 0. \quad (3.25)$$

Como a energia é mínima também com relação a variações no potencial \mathbf{A} e, dado que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, pode-se tomar a derivada variacional da energia livre F com relação a \mathbf{A} , obtendo-se

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \frac{i\hbar q}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) + \frac{q^2}{m}\mathbf{A}|\Psi|^2 = 0. \quad (3.26)$$

Lançando mão novamente da quebra de simetria de calibre representada em $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ sobre a identidade $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = -\nabla^2\mathbf{A} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A})$, é possível realizar uma substituição na equação (3.26), resultando em

$$-\nabla^2\mathbf{A} + \frac{i\hbar q}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) + \frac{q^2}{m}\mathbf{A}|\Psi|^2 = 0. \quad (3.27)$$

Finalmente, aplicando a Lei de Ampère adaptada ($\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0\mathbf{J}$), obtém-se (POOLE, *et al.*, 2007),

$$\mu_0\mathbf{J} = \frac{q\hbar}{2im}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{q^2}{m}|\Psi|^2\mathbf{A}, \quad (3.28)$$

ou seja, uma relação entre o parâmetro de ordem do supercondutor Ψ e a supercorrente gerada no estado \mathbf{J} . As equações (3.24) e (3.28), de grande importância na área dos

supercondutores, são conhecidas como *Equações de Ginzburg-Landau*.

Tomando um parâmetro de ordem na forma $\Psi = |\Psi|e^{i\theta}$, a equação (3.28) para a supercorrente pode ser escrita como

$$\mu_0 \mathbf{J} = \frac{e\hbar|\Psi|^2}{m} \left(\nabla\theta - \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \right) \quad (3.29)$$

que mostra que o gradiente da fase da função de onda Ψ determina a supercorrente e na presença de um campo magnético externo a equação se mostra sem variação de calibre (ZHOU, 1999).

3.3 Pares de Cooper e a Teoria BCS

A teoria BCS se sustenta em três grandes pilares, sendo:

- Forças resultantes entre elétrons podem ser, por vezes, atrativas em um sólido ao invés de repulsivas;
- Cooper considerou o sistema simples de somente dois elétrons fora de uma superfície de Fermi ocupada. Surpreendentemente ele descobriu que os elétrons formam um estado de pares ligados estáveis, não importando o quão fraca seja a força atrativa;
- Schrieffer construiu uma função de onda de muitas partículas na qual todos os elétrons próximos da superfície de Fermi estão organizados em pares.

O modelo BCS considera os metais como um gás de elétrons livres representados por ondas planas uniformes que interagem com o gás de fônons da rede cristalina. Assim, o Hamiltoniano do sistema, já no espaço dos momentos, pode ser escrito como (KITTEL, 1987)

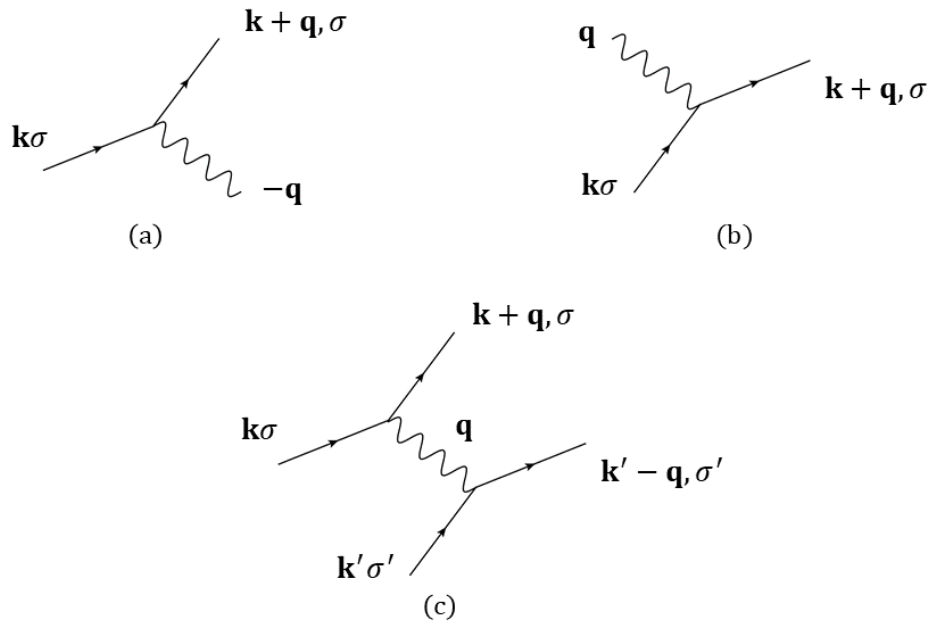
$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + i \sum_{\mathbf{k}\sigma} D_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^\dagger), \quad (3.30)$$

onde $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) são operadores fermiônicos de criação (aniquilação) de elétrons de momento \mathbf{k} e spin σ ; $a_{\mathbf{q}}^\dagger$ ($a_{\mathbf{q}}$) são operadores bosônicos de criação (aniquilação) de fônons de momento \mathbf{q} ; $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} = \hbar^2 k^2 / (2m)$ (do modelo do gás de elétrons livres) é considerado, assumindo ausência de campos magnéticos e; $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ é a energia de somente um fônon.

O Hamiltoniano pode ser separado em três termos:

- $\sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ é a energia do gás de elétrons;
- $\sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}$ é a energia do gás de fônons e;
- $i \sum_{\mathbf{k}\sigma} D_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^\dagger)$ representa a troca de energia e momento entre elétrons, com emissão e absorção de fônons. Tais situações são ilustradas através dos diagramas de Feynman nas Figuras 17(a) e 17(b), respectivamente. Espera-se que, a partir da transformação, ocorra um acoplamento do par de elétrons através do fônon, representado na Figura 17(c).

Figura 17: Representação de interações elétron-fônon por diagramas de Feynman.



Os diagramas de Feynman representam (a) a emissão de um fônon por um elétron, (b) a absorção de um fônon por um elétron e (c) a interação elétron-elétron com troca de fônon.

Agora torna-se necessário realizar uma transformação de similaridade para diagonalizar o Hamiltoniano (KITTEL, 1987). Considerando um operador anti-hermitiano S (com $S = -S^\dagger$) e um operador unitário $\mathcal{U} = e^S$:

$$\tilde{H} = e^S H_{\text{e-f}} e^{-S} \approx H_0 + \frac{1}{2} [H_{\text{e-f}}, S] \quad (3.31)$$

eliminando os termos de primeira ordem e de ordens superiores, uma vez que a interação

elétron-fônon ocorre em segunda ordem. O operador S é dado, portanto, por:

$$S = \frac{|n\rangle\langle n|H_{e-f}|m\rangle\langle m|}{E_m - E_n}. \quad (3.32)$$

Considerando um sistema próximo do zero absoluto com estados $|m\rangle = |0\rangle$ (zero absoluto) e $|n\rangle = |1_{\pm\mathbf{q}}\rangle$ (estado excitado com fônon de energia $\hbar\omega_{\pm\mathbf{q}}$) tem-se:

$$S = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \frac{D_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}}{(\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} |0\rangle\langle 1_{\mathbf{q}}| - i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \frac{D_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} |1_{-\mathbf{q}}\rangle\langle 0|. \quad (3.33)$$

Finalmente, o hamiltoniano diagonalizado pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= H_0 + \frac{1}{2}[H_{e-f}, S] = \\ \tilde{H} &= H_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma} D_{\mathbf{q}\sigma}^2 c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \times \\ &\quad \times \left(\frac{1}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} - \frac{1}{(\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} \right). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Organizando novamente os termos, observa-se que o termo de energia é dado por

$$V = \frac{D_{\mathbf{q}\sigma}^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})^2 - \hbar^2\omega_{\mathbf{q}}^2}. \quad (3.35)$$

Isso significa que ocorre uma interação atrativa entre elétrons para uma pequena região ao redor da Energia de Fermi com $|\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}| > \hbar\omega_{\mathbf{q}}$. Uma energia típica para os fônons neste caso é a energia de Debye $\hbar\omega_D$ (PATTERSON; BAILEY, 2007). Tal interação ocorre devido à interação elétron-elétron mediada pela troca de fônons virtuais, como esquematizado na Figura 17(c).

Assim, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (3.36)$$

onde se assume que $V > 0$. Isso dá origem à interação atrativa, criando as estruturas conhecidas como Pares de Cooper.

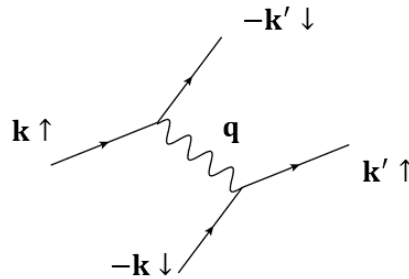
É possível ainda realizar uma troca de variáveis e, com a eliminação de termos que não envolvem a interação de elétrons (como os que não envolvem \mathbf{k} ou \mathbf{k}'), obtendo-se

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (3.37)$$

Neste ponto, é importante analisar a polarização dos elétrons que formam os pares de Cooper. Basicamente há duas possibilidades: a primeira é a de que os dois elétrons podem ser propagar com mesmo momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, e a segunda, de que eles seja tenham momentos opostos. No primeiro caso é possível tratar o par formando como uma partícula; entretanto, o momento total da mesma seria o dobro do momento do elétron isolado. Por isso é conveniente vincular dois elétrons com momentos de igual magnitude mas opostos de modo que o momento total do par passa a ser nulo. Os spins dos elétrons seguem o mesmo conceito: para que o momento angular total se anule, os spins devem ser opostos.

A correlação que leva à formação dos pares de Cooper é energeticamente favorecida devido à rede ser formada por íons positivos (BUCKEL; KLEINER, 2004). Assim, para utilizar a aproximação de campo médio é necessário assumir que as interações mais importantes são aquelas que envolvem os pares de Cooper \mathbf{k}, \uparrow e $-\mathbf{k}, \downarrow$. Desta forma, o diagrama de Feynman da Figura 17 (c) pode ser reformulado para representar o vínculo entre os elétrons do par de Cooper, como mostrado na Figura 18.

Figura 18: Representação da formação do par de Cooper por diagramas de Feynman.



Os diagramas de Feynman representando um par de Cooper com momentos e spins opostos.

Para haver coerência entre os momentos e os spins assume-se que $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}$ e $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$; e eliminam-se os termos que não contém $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ e $\sigma = -\sigma'$ (PATTERSON; BAILEY, 2007). O Hamiltoniano, portanto, se torna

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}) - V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (3.38)$$

onde observa-se também uma alteração no primeiro termo, uma vez que agora o mesmo envolve somente os elétrons que formam os pares de Cooper.

O Hamiltoniano (3.38) ainda é um problema de interação de elétrons e tem uma solução exata muito difícil de ser encontrada. Entretanto, fazendo uso da função BCS

ele pode ser resolvido de forma a minimizar a energia livre. É equivalente a realizar uma aproximação de campos médios. A ideia é que cada par de Cooper é muito maior do que o espaço típico entre as partículas e, por isso, a soma sobre \mathbf{k}' pode ser substituída pelos operadores com seu valor médio.

Para facilitar a análise, são definidos os operadores de criação e aniquilação do par de Cooper:

$$\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} = c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \quad (3.39)$$

$$\alpha_{\mathbf{k}} = c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (3.40)$$

e o valor médio termodinâmico dos mesmos, de acordo com a teoria termodinâmica na Equação (2.24):

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\text{tr} (e^{-\beta H} \alpha_{\mathbf{k}})}{\text{tr} (e^{-\beta H})}, \quad (3.41)$$

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle = \frac{\text{tr} (e^{-\beta H} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger})}{\text{tr} (e^{-\beta H})}, \quad (3.42)$$

$$(3.43)$$

onde novamente $\beta = (k_B T)^{-1}$. Da definição do traço obtém-se $\text{tr} (AB) = \text{tr} (BA)$ e, como consequência, $\langle \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle = \langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle^*$.

Os operadores podem ser escritos como

$$\alpha_{\mathbf{k}'} = \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle + \delta \alpha_{\mathbf{k}'} , \quad (3.44)$$

$$\alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} = \langle \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \rangle + \delta \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} . \quad (3.45)$$

onde foram definidos $\delta \alpha_{\mathbf{k}'} = \alpha_{\mathbf{k}'} - \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle$ e $\delta \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} = \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} - \langle \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \rangle$. Assim, é possível realizar uma aproximação no produto de operadores

$$\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}'} = \langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle^* + \langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle \delta \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} + \delta \alpha_{\mathbf{k}} \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle^* + \delta \alpha_{\mathbf{k}} \delta \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} . \quad (3.46)$$

Aqui, será realizada uma aproximação de campo médio, através da eliminação dos termos $\delta \alpha_{\mathbf{k}} \delta \alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger}$. Tem-se então

$$\alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}'} = \langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle^* + \langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle \left(\alpha_{\mathbf{k}'}^{\dagger} - \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle^* \right) + (\alpha_{\mathbf{k}} - \langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle) \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle^* \quad (3.47)$$

Os termos $\langle \alpha_{\mathbf{k}} \rangle \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle^*$ também ficam implícitos, pois tratam-se de constantes e somente

alteram a energia mínima. Define-se então o parâmetro Δ

$$\Delta = -V \sum_{\mathbf{k}'} \langle \alpha_{\mathbf{k}'} \rangle = -V \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle . \quad (3.48)$$

Finalmente, o Hamiltoniano BCS pode ser escrito como

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) - \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger + \Delta^* \alpha_{\mathbf{k}} \right) , \quad (3.49)$$

ou ainda

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) - \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right) , \quad (3.50)$$

sendo que o último termo é necessário para manter o H hermitiano. O parâmetro Δ é a energia de ligação do par de Cooper, formado por um elétron $\mathbf{k} \uparrow$ e outro $-\mathbf{k} \downarrow$ (ANNET, 2003).

Uma segunda opção para diagonalização do Hamiltoniano BCS envolve realizar uma mudança de variáveis (b^\dagger e b).

$$H = \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}\uparrow} - E_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}\downarrow} b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \quad (3.51)$$

Onde $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}$. Essa diagonalização, conhecida como *Transformação de Bogoliubov-Valatin* (TAYLOR; HEINOEN, 2002), é necessária para que o Hamiltoniano possua termos que dependam somente do número de partículas b em um estado específico, o que implica que os operadores $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ e $c_{\mathbf{k}}$ podem ser escritos como combinação linear dos operadores $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ e $b_{\mathbf{k}}$, isto é, (KITTEL, 1987)

$$c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (3.52)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = -v_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}\uparrow} + u_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger . \quad (3.53)$$

Os operadores $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ e $b_{\mathbf{k}}$ são uma mistura dos operadores de criação (aniquilação) $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}}$), isso significa que os estados criados ou aniquilados por eles são uma superposição quântica de elétron e buraco, ou seja, não são puramente elétrons nem puramente buracos. Assim, $|u_{\mathbf{k}}|^2$ e $|v_{\mathbf{k}}|^2$ podem ser interpretados fisicamente como a probabilidade de a excitação ser um elétron ou um buraco, respectivamente.

Usando, então, a definição (3.48) com os operadores $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ e $b_{\mathbf{k}}$, pode-se encontrar

(TINKHAM, 1996)

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'} \langle 1 - b_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger b_{\mathbf{k}'\uparrow} - b_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger b_{-\mathbf{k}'\downarrow} \rangle = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_B T} , \quad (3.54)$$

que pode ser utilizado para determinar o parâmetro Δ para $T = 0$ K, sendo

$$\Delta(0) = 1,76k_B T_c , \quad (3.55)$$

ou, ainda, costuma-se escrever a Equação (3.55) na forma $2\Delta(0) = 3,52k_B T_c$, pois, 2Δ é a energia mínima necessária para excitação dos elétrons próximo do nível de Fermi. (ANNET, 2003). A forma final de Δ na Eq. (3.54) ainda deixa evidente que há uma relação direta entre Δ e a temperatura T e sendo possível, em aproximações, realizar um vínculo praticamente linear entre os dois parâmetros.

Além da teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau e da teoria microscópica BCS há outras aproximações menos fundamentais utilizadas para estudar a presença de supercondutividade em classes de materiais que transcendem os clássicos, bem como interpretar propriedades de supercondutores específicos (POOLE, *et al.*, 2007).

4 Análise clássica da coexistência de ordem magnética com supercondutividade

Embora tenham sido desenvolvidas para supercondutores convencionais, as equações de London poderiam descrever supercondutores com características magnéticas interessantes, tais como os IBSCs. É possível realizar uma análise alternativa às equações de London partindo, igualmente, das equações de Maxwell e da dinâmica das cargas elétricas no supercondutor.

Uma vez que a condutividade é semelhante em ambos os casos, segue a equação (3.3) do desenvolvimento original dos irmãos London

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = \frac{nq^2}{m} \mathbf{E} , \quad (4.1)$$

onde a densidade de corrente \mathbf{J} flui devido à aplicação de um campo externo \mathbf{E} sem dissipação. Tal condução ocorre devido a movimentação de cargas em orbitais específicos do supercondutor, as quais são referidas aqui como supercargas por simplicidade. O fator de igualdade da equação nq^2/m é formado pelas supercargas q , por sua densidade n e por sua massa individual m .

Com vistas a obter uma equação mais próxima do formalismo de London, o campo magnético \mathbf{B} é expresso como uma função do vetor potencial magnético \mathbf{A} , seguindo

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (4.2)$$

e a Lei de Faraday

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.3)$$

obtendo-se um resultado idêntico às equações de London mostrados na seção 3.1

$$\mathbf{J} = -\frac{nq^2}{m} \mathbf{A} , \quad (4.4)$$

Que deixa explícita a proporcionalidade entre a supercorrente \mathbf{J} e o potencial magnético \mathbf{A} . Uma vez que $-\frac{nq^2}{m} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}$ com λ_L sendo o comprimento de penetração, é possível compreender que o Efeito Meissner é ainda presente em um material com uma magnetização interna \mathbf{M} aproximadamente constante, considerando-a pouco intensa comparado o seu rotacional ao potencial magnético \mathbf{A} .

No desenvolvimento original dos London, a magnetização \mathbf{M} é desprezada nas equações por ser considerado que os efeitos magnéticos e supercondutividade eram incompatíveis. Entretanto, neste trabalho serão consideradas as relações constitutivas

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} , \quad (4.5)$$

onde ε é a permissividade dielétrica do meio e \mathbf{D} é a densidade de fluxo elétrico (conhecida também como vetor deslocamento elétrico) e; de modo a incluir a magnetização do material,

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) , \quad (4.6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e \mathbf{M} é a magnetização total, que leva em conta o arranjo magnético do meio e a magnetização produzida por um campo magnetizante externo \mathbf{H} . Adotando a Lei de Ampère

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} , \quad (4.7)$$

considerando um regime de variação temporal lenta de \mathbf{E} e a relação constitutiva (4.5), a corrente de deslocamento é desprezada (ou seja, $\partial \mathbf{D} / \partial t = 0$) e a equação (4.4) torna-se

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\frac{nq^2}{m}\mathbf{A} . \quad (4.8)$$

Aplicando a relação constitutiva para o magnetismo (4.6), obtém-se

$$\frac{1}{\mu_0}\nabla \times \mathbf{B} - \nabla \times \mathbf{M} = -\frac{nq^2}{m}\mathbf{A} \quad (4.9)$$

Aplicando novamente (4.2), obtém-se

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0 nq^2}{m}\mathbf{A} - \mu_0 \nabla \times \mathbf{M} . \quad (4.10)$$

Na identidade da álgebra vetorial $\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ considera-se a quebra de simetria na supercondutividade e uma escolha de calibre onde $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, anulando o termo central. Assim, é possível obter uma variação no resultado das equações de London

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{\mu_0 nq^2}{m}\mathbf{A} - \mu_0 \nabla \times \mathbf{M} , \quad (4.11)$$

onde o termo adicional pode ser interpretado como uma densidade de corrente de magnetização $\mu_0 \mathbf{J}_M = \mu_0 \nabla \times \mathbf{M}$, que anula-se com uma magnetização \mathbf{M} constante. A inserção de $\mu_0 \mathbf{J}_M$ aos resultados das equações de London revela um contraste com o modelo consagrado, por incluir a magnetização do material na penetração do campo magnético do supercondutor.

A equação (4.11) é uma equação diferencial não-homogênea e, portanto, os dois termos à direita podem ser resolvidos separadamente. A exemplo do desenvolvimento feito nas equações de London na Equação (3.18), o resultado da parte não-homogênea (ou seja, a equação que envolve somente os termos de (4.11) que tem o potencial magnético \mathbf{A}) é dado por

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{-\alpha \cdot \mathbf{r}} , \quad (4.12)$$

a exemplo dos resultados encontrados nas equações de London, onde o vetor α aponta na direção de atenuação do campo no supercondutor. Para a parte não-homogênea, pode-se reescrever a equação (4.11) como

$$(\nabla^2 - \alpha^2) \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) , \quad (4.13)$$

onde destacam-se a dependência da posição em $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ e $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ e a constante α é o inverso do comprimento de penetração de London

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_L} = \sqrt{\frac{nq^2 \mu_0}{m}} . \quad (4.14)$$

Realizando a transformada de Fourier em ambos os lados, seguindo as regras de diferenciação descritas na seção 2.4, obtém-se

$$(-k^2 - \alpha^2) \mathbf{A}(\mathbf{k}) = -i\mu_0 \mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k}) , \quad (4.15)$$

ou ainda

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = i\mu_0 \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k})}{k^2 + \alpha^2} . \quad (4.16)$$

Finalmente, para obter o termo não-homogêneo, é realizada a transformada inversa de Fourier

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \frac{i\mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k})}{k^2 + \alpha^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} . \quad (4.17)$$

A solução geral para a equação (4.11) pode ser dada, portanto, pela soma dos termos homogêneos (4.12) e não-homogêneo (4.17), sendo

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{-\alpha \cdot \mathbf{r}} + \frac{\mu_0}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \frac{i\mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k})}{k^2 + \alpha^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} , \quad (4.18)$$

onde \mathbf{A}_0 é um vetor constante. Da escolha de calibre de London já vista $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ é possível obter a relação $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_0 = 0$, onde o módulo $|\boldsymbol{\alpha}| = \alpha$. Isto implica que $\boldsymbol{\alpha}$ e \mathbf{A}_0 são ortogonais, ou seja, uma vez aplicado o potencial magnético \mathbf{A}_0 , o decaimento do campo magnético será em uma direção perpendicular ao mesmo.

Observa-se que, dado um momento magnético \mathbf{m}_0 localizado em \mathbf{r}_0 , tal que seja estabelecida uma magnetização $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}_0 \delta^3(\mathbf{r})$, haverá uma “blindagem” pelo estado supercondutor em uma distância correspondente ao comprimento de penetração λ_L , uma vez que os polos $\pm i\alpha$ que aparecem no integrando do termo à direita da equação (4.14) levam a um amortecimento na forma $e^{-\alpha r}$ após a integração, tornando as pequenas variações no campo dadas pela magnetização muito pequenas comparadas ao campo externo amortecido nesta região. A interação spin-spin, contudo, ocorre a distâncias muito menores que o comprimento de penetração de London, permitindo o ordenamento magnético do material em pequena escala.

4.1 Análise gráfica do resultado

É possível aplicar ao resultado um teste numérico, de modo a compreender como os campos se comportarão. A análise que segue é desmembrada em dois segmentos: o decaimento do campo dentro de um supercondutor devido a aplicação de um campo magnético externo e o campo interno devido à própria magnetização do material, representados pelos os termos de $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{(I)} + \mathbf{A}_{(II)}$ sendo, respectivamente

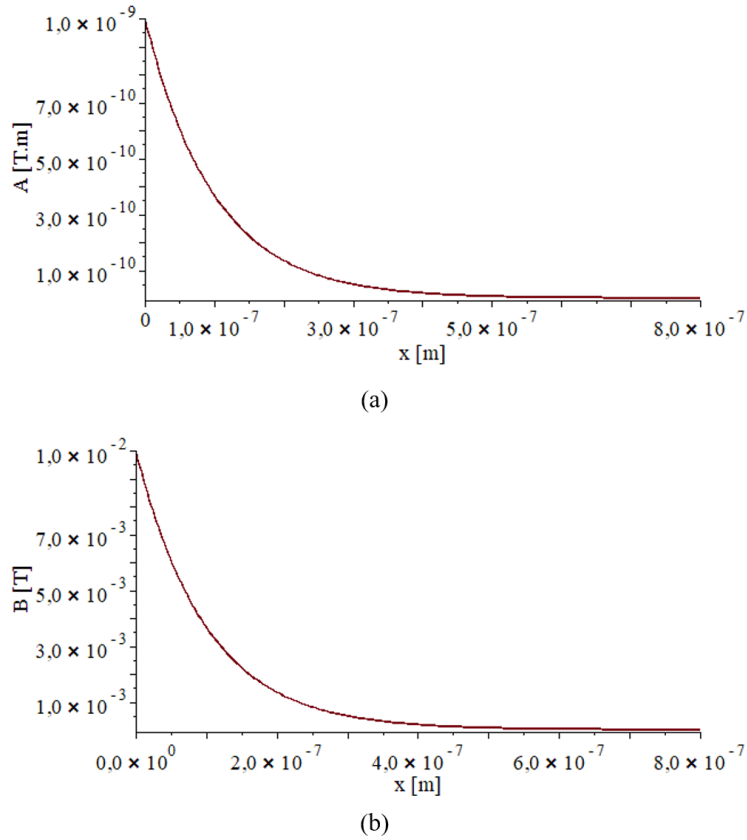
$$\mathbf{A}_{(I)} = \mathbf{A}_0 e^{-\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.19)$$

$$\mathbf{A}_{(II)} = \frac{\mu_0}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{i\mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k})}{k^2 + \alpha^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.20)$$

A constante α , por ser vinculada ao comprimento de penetração de London λ_L foi fixada como $\alpha = 1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, dados os valores padrão para λ_L vistos na seção 3.1. Definido um campo magnético \mathbf{B} aplicado que resulta em um potencial aproximadamente unitário $\mathbf{A}_0 = 1\hat{\mathbf{x}}$ próximo da interface, o primeiro termo em (4.19) apresenta um perfil exponencial, como mostrado na Figura 19(a), bem como o campo magnético correspondente na Figura 19(b) que ocorrem, respectivamente, nas direções $\hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$.

Como ilustração de uma possível magnetização interna é tomado um campo

Figura 19: Campo/Potencial magnético dentro de um IBSC devido a um campo externo

Decaimento exponencial no campo magnético em um IBSC dependendo da profundidade x .

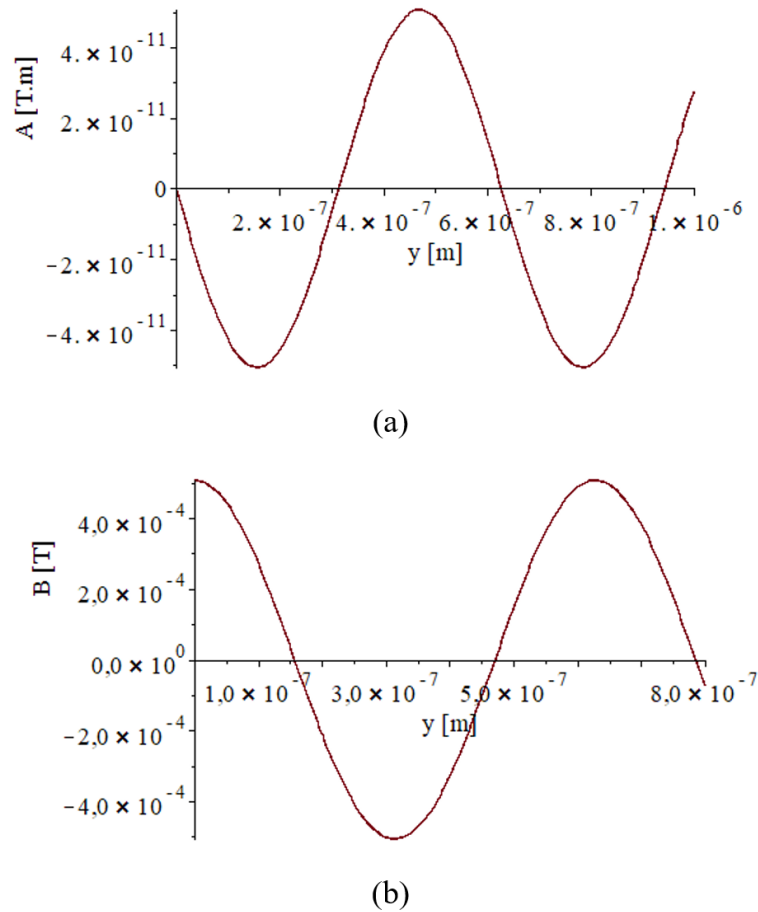
magnético sinusoidal, representado no espaço de $\mathbf{k} = k$ por uma função do tipo

$$\mathbf{M}(\mathbf{k}) = \{m_0(\delta^3(k_x, k_y - 10^7, k_z) + \delta^3(k_x, k_y + 10^7, k_z))\} \hat{\mathbf{k}}_z \quad (4.21)$$

onde $\delta^3(\mathbf{k})$ é o delta de Dirac nas três dimensões do espaço dos momentos. Tal magnetização pode ser compreendida como uma sucessão de paredes de domínio magnético, alternando senoidalmente a magnetização no sentido de $\hat{\mathbf{y}}$. Deste modo, o potencial magnético em (4.20) (na direção $\hat{\mathbf{x}}$) e seu campo magnético correspondente (na direção $\hat{\mathbf{z}}$) possuem a intensidade mostrada nas Figuras 20(a) e (b), respectivamente.

Agregando, portanto, os termos $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{(I)} + \mathbf{A}_{(II)}$, é possível obter uma solução possível de campo que, evidentemente, depende da direção do campo aplicados, da direção da magnetização interna do material e, principalmente, da proporção de ordens de grandeza das intensidades de cada um. A Figura 21 mostra como o potencial magnético (a) e o campo magnético (b) podem se relacionar, dadas as condições já citadas de campo externo e magnetização. Todavia, deve-se observar que, neste caso, o campo externo e a

Figura 20: Campo/Potencial magnético dentro de um IBSC devido à magnetização interna.

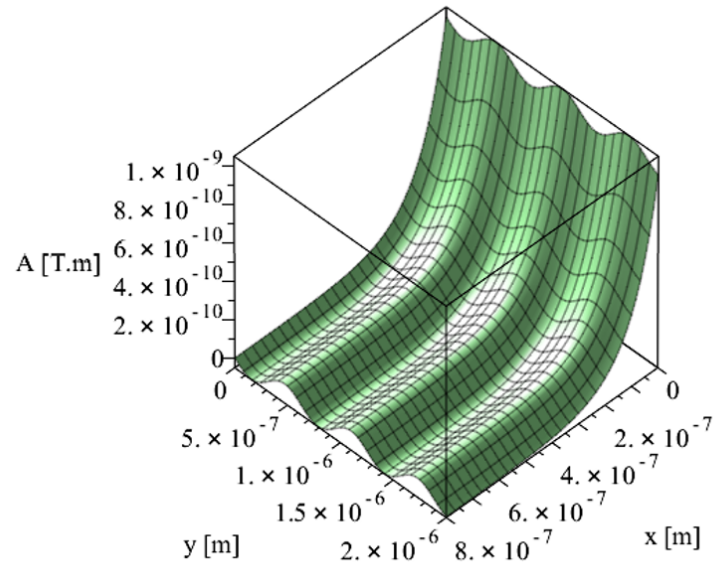


Campo magnético em um IBSC em função da posição y .

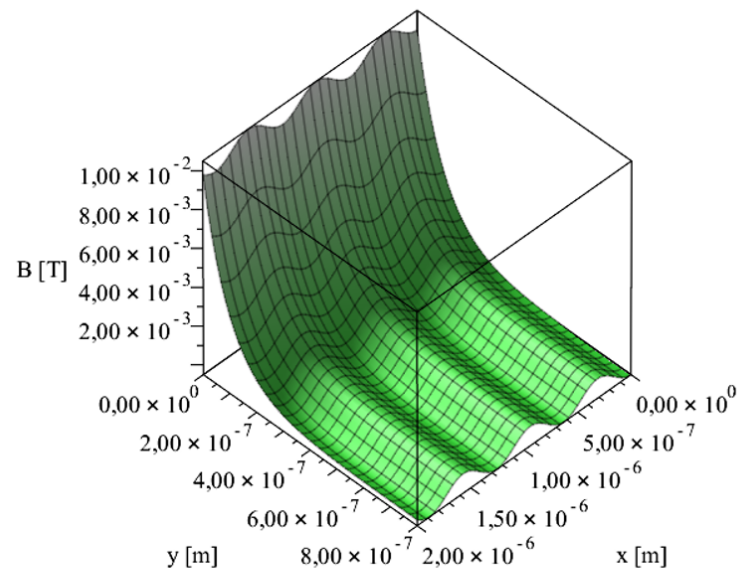
magnetização interna foram conjecturados com ordens de grandeza mais próximas para facilitar a visualização.

Além da solução mostrada, é possível observar também que, dado o resultado em (4.18), uma magnetização \mathbf{M} constante no espaço das posições resulta em um campo interno nulo, recaindo no modelo de London. Isso leva à compreensão de que, devido à transformada de Fourier implícita no resultado, a magnetização deve ter uma forma “texturizada” no espaço das posições, ou seja, assumindo uma magnetização formada por paredes de domínio sucessivas, obtém-se uma alteração apreciável no campo magnético resultante em um IBSC.

Figura 21: Campo/Potencial magnético dentro de um IBSC



(a)



(b)

Campo magnético em um Supercondutor dependendo da profundidade z .

5 Modelo Microscópico da Coexistência de Ferromagnetismo e de Supercondutividade Mediada por Fônons e Mágnons

A contribuição da teoria BCS para a compreensão da supercondutividade é inegavelmente plena. A descrição feita dos supercondutores convencionais apresenta resultados extremamente consistentes, consolidando-a como o modelo mais versátil na área (ANDERSON, 1997, ANNET, 2003, KETTERSON; SONG, 1999). Entretanto, o modelo desenvolvido por Bardeen, Cooper e Schrieffer, baseado no pareamento de elétrons via fônons, não é bem sucedido quando aplicado a alguns supercondutores de altas temperaturas, mais notadamente os cupratos e os IBSC. Embora existam diversas publicações que apresentam propostas para mecanismos de pareamento em IBSC (HOSONO; KUROKI, 2015, PAGLIONE; GREENE, 2010, IZYUMOV; KURMAEV, 2010), buscou-se neste trabalho desenvolver um modelo utilizando acoplamento de elétrons via mágnons, se valendo das particularidades magnéticas dos átomos de Fe, responsáveis pela condução nos IBSC.

O Hamiltoniano central deste trabalho (1.10) foi apresentado no espaço das posições, tendo como base as posições dos elétrons de condução na rede cristalina e seus saltos entre orbitais vizinhos, levando em conta o magnetismo da rede. Entretanto, como serão aplicados principalmente o acoplamento de elétrons utilizando fônons e mágnons, faz-se necessário realizar a transformação para o espaço dos momentos antes da diagonalização.

5.1 Transformação do Hamiltoniano do Espaço das Posições Para o Espaço dos Momentos

Define-se então o Hamiltoniano (1.10) já mencionado, cujos termos podem ser enumerados de (I) a (VI):

$$H = \sum_i \mathcal{E}_{0,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} J_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{ij} J'_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\langle ij \rangle} U_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} D c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^\dagger). \quad (5.1)$$

recordando que

- o primeiro termo é a soma da energia dos elétrons em cada sítio (ou íon);
- o segundo termo corresponde à energia cinética e descreve a transição dos elétrons da rede através de “saltos” entre íons vizinhos;
- o terceiro termo diz respeito à interação elétron-mágnon;
- o quarto termo acrescenta a magnetização do sistema, dado pelo Modelo de Heisenberg para o ferromagnetismo;
- o quinto termo adiciona a repulsão devido às forças de Coulomb e;
- o sexto termo ilustra a interação elétron-fônon, vindo da teoria BCS.

Para transformar todos os termos, com exceção do último, no espaço dos momentos será utilizada a transformada de Fourier discreta, a qual fica, aplicada aos operadores

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (5.2)$$

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (5.3)$$

onde i é a unidade imaginária. Iniciando então do primeiro termo, aplicando já a transformada de Fourier

$$H_{(I)} = \sum_i \mathcal{E}_{0,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} = \sum_i \mathcal{E}_{0,\sigma} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \right)$$

$$H_{(I)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{0,\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} , \quad (5.4)$$

que pode ser tomado como termo do gás de elétrons (estáticos nos sítios). No segundo termo, considerando que os saltos ocorrem somente com os vizinhos mais próximos foi definido que $j = i + 1$, e dado que o material possui as mesmas condições de condução, dado que ela seja imposta na direção da lamela, $t = t_{ij}$. Assim,

$$H_{(II)} = t \sum_{\mathbf{k}\sigma n} (2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n)) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} . \quad (5.5)$$

Pode-se construir, a partir disso, o termo da rede cristalina sem perturbação $H_0 = H_{(I)} + H_{(II)}$:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (5.6)$$

onde $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} = \mathcal{E}_{0\sigma} + 2t \sum_n \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n)$.

Partindo do terceiro termo,

$$H_{(III)} = - \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \mathcal{J}_{ij} (c_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{j\sigma}) \cdot \mathbf{S}_j \quad (5.7)$$

proveniente do Hamiltoniano de Heisenberg, obtém-se, dado que o produto entre os vetores resulta em

$$\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma} = S_x \sigma_x + S_y \sigma_y + S_z \sigma_z , \quad (5.8)$$

e utilizando as transformações das variáveis atômicas (a_i e a_i^\dagger) para as variáveis de mágnons ($b_{\mathbf{g}}$ e $b_{\mathbf{g}}^\dagger$)

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_i} b_{\mathbf{g}} , \quad (5.9)$$

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_i} b_{\mathbf{g}}^\dagger , \quad (5.10)$$

obtém-se o termo de troca de mágnons

$$H_{\text{xg(mag)}} = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{g}} J_{\mathbf{k}\mathbf{g}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} b_{\mathbf{g}} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} b_{-\mathbf{g}}^\dagger) . \quad (5.11)$$

sendo

$$J_{\mathbf{k}\mathbf{g}} = \mathcal{J}_{ij} \sqrt{\frac{2S}{N}} . \quad (5.12)$$

O quarto termo, diz respeito à magnetização do sistema, é dado por

$$H_{(\text{IV})} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (5.13)$$

onde o hamiltoniano envolve as três componentes $S_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ de cada spin S_i . Usando os operadores auxiliares

$$S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y , \quad (5.14)$$

as transformações de Holstein-Primakoff (KITTEL, 1987)

$$S_i^+ = \left(\sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} \right) a_i = \sqrt{2S} \left(\sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \right) a_i , \quad (5.15)$$

$$S_i^- = a_i^\dagger \left(\sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} \right) = \sqrt{2S} a_i^\dagger \left(\sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \right) , \quad (5.16)$$

$$S_i^z = S - a_i^\dagger a_i , \quad (5.17)$$

e novamente as transformações das variáveis atômicas em (5.9) e (5.10) obtém se o hamiltoniano do gás de mágnons, sendo

$$H_{0(\text{mag})} = \sum_{\mathbf{g}} J'_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}}^\dagger b_{\mathbf{g}} . \quad (5.18)$$

onde $J' = -2iJ_m S \sin(\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_n)$. Uma vez que $b_{\mathbf{g}}^\dagger b_{\mathbf{g}}$ é o operador número, J' pode ser tomado como a energia individual de cada mágnon. Assim, define-se que

$$H_{0(\text{mag})} = \sum_{\mathbf{g}} \hbar \omega_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}}^\dagger b_{\mathbf{g}} . \quad (5.19)$$

Há de se observar que o hamiltoniano, como um todo, será aplicado próximo da transição de fase supercondutora. Uma vez que, para haver formação do par de Cooper, a rede deve promover uma força atrativa entre elétrons, o quinto termo referente às forças coulombianas é eliminado da análise neste ponto. Do contrário, a força repulsiva seria grande demais e impediria o pareamento dos elétrons.

Tendo o último termo de (1.10) já no espaço dos momentos, pode-se unir todos os termos (5.6), (5.11) e (5.19) obtendo o Hamiltoniano completo transformado para o

espaço dos momentos:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{g}} J_{\mathbf{k}\mathbf{g}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} b_{\mathbf{g}} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} b_{-\mathbf{g}}^\dagger) + \sum_{\mathbf{g}} \hbar\omega_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}}^\dagger b_{\mathbf{g}} + i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} D c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^\dagger), \quad (5.20)$$

onde, de modo que o hamiltoniano se mantenha hermitiano, tem-se que $J_{\mathbf{k}\mathbf{g}} = J_{-\mathbf{k},-\mathbf{g}}^*$ e $D = D^*$.

5.2 Hamiltoniano com interação elétron-fônon e elétron-mágnon

Uma vez obtido o Hamiltoniano no espaço dos momentos, ele pode ser compreendido como um Hamiltoniano BCS acrescido de um fator de mágnons:

$$H = H_0 + H_p = H_0 + H_{e-f} + H_{e-m} \quad (5.21)$$

sendo o hamiltoniano de perturbações H_p composto pelo hamiltoniano de interação elétron-fônon H_{e-f} (proveniente da teoria BCS) e pelo hamiltoniano de interação elétron-mágnon H_{e-m} (proposto neste trabalho). Uma vez que:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{g}} \hbar\omega_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}}^\dagger b_{\mathbf{g}} \quad (5.22)$$

$$H_{e-f} = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} D_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (5.23)$$

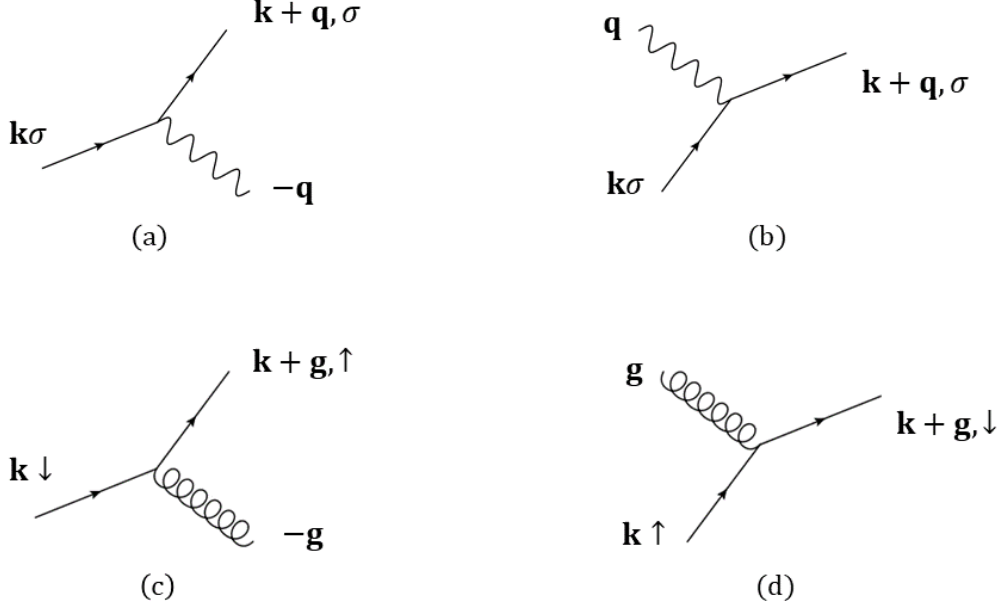
$$H_{e-m} = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{g}} J_{\mathbf{k}\mathbf{g}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} b_{\mathbf{g}} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} b_{-\mathbf{g}}^\dagger) \quad (5.24)$$

Onde H_0 consiste na energia do gás de elétrons, gás de fônons e gás de paramágnons no regime difusivo. O objetivo, neste caso, é diagonalizar o operador H e determinar condições de existência para supercondutividade a partir das condições impostas.

Além da absorção e emissão de fônons por elétrons presente nos termos (5.23) e representadas graficamente pelos diagramas de Feynman nas Figuras 22(a) e 22(b), o Hamiltoniano também carrega o termo com absorção e emissão de mágnons (5.24), representados graficamente nos diagramas das Figuras 22(c) e 22(d). Espera-se que, assim como no modelo BCS com fônons, a transformação resulte em um acoplamento

elétron-elétron via mágnons em condições viáveis.

Figura 22: Emissão/absorção de fônons e mágnons por elétrons



Diagramas de Feynman representando emissão (a) e absorção (b) de fônons e emissão (c) e absorção (d) de mágnons.

Para realizar a diagonalização é necessário realizar uma transformação de similaridade. Considerando um operador anti-hermitiano S com $S = -S^\dagger$ e um operador unitário e^S , tem-se

$$\tilde{H} = e^S H_p e^{-S} \approx H_0 + \frac{1}{2} [H_p, S] \quad (5.25)$$

sendo eliminados os termos de primeira ordem e de ordens superiores, uma vez que a interação elétron-fônon ocorre em segunda ordem. O operador S , devido à sua linearidade, é dado por $S = S_{e-f} + S_{e-m}$. O termo referente a interação elétron-fônon é:

$$S_{e-f} = \frac{|n\rangle \langle n| H_{e-f} |m\rangle \langle m|}{E_m - E_n}. \quad (5.26)$$

Considerando um sistema próximo do zero absoluto com estados $|m\rangle = |0\rangle$ (zero absoluto) e $|n\rangle = |1_{\pm\mathbf{q}}\rangle$ (estado excitado com fônon de energia $\hbar\omega_{\pm\mathbf{q}}$) tem-se:

$$S_{e-f} = i \sum_{\mathbf{kq}\sigma} \frac{D_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}}{(\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} |0\rangle \langle 1_{\mathbf{q}}| - i \sum_{\mathbf{kq}\sigma} \frac{D_{\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} |1_{-\mathbf{q}}\rangle \langle 0|. \quad (5.27)$$

Já o termo referente a interação elétron-mágnon pode ser escrito a partir de:

$$S_{e-m} = \frac{|n\rangle \langle n| H_{e-m} |m\rangle \langle m|}{E_m - E_n}. \quad (5.28)$$

Considerando um sistema próximo do zero absoluto com estados $|m\rangle = |0\rangle$ (zero absoluto) e $|n\rangle = |1_{\pm\mathbf{g}}\rangle$ (estado excitado com mágnon de energia $\hbar\omega_{\pm\mathbf{g}}$) tem-se:

$$S_{e-m} = i \sum_{\mathbf{kg}} \frac{J_{\mathbf{kg}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}}{(\hbar\omega_{\mathbf{g}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}\uparrow}) - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow})} |0\rangle \langle 1_{\mathbf{g}}| - i \sum_{\mathbf{kg}} \frac{J_{\mathbf{kg}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\downarrow}) - (\hbar\omega_{\mathbf{g}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow})} |1_{-\mathbf{g}}\rangle \langle 0|. \quad (5.29)$$

O operador anti-hermitiano é dado, portanto, pela soma dos termos em (5.27) e (5.29), $S = S_{e-f} + S_{e-m}$. A fim de se determinar \tilde{H} segundo (5.25) obtém-se as combinações:

$$[H_p, S] = (H_{e-f} + H_{e-m})S - S(H_{e-f} + H_{e-m}) = H_{e-f}S - SH_{e-f} + H_{e-m}S - SH_{e-m}, \quad (5.30)$$

onde:

$$H_{e-f}S = \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{D_{\mathbf{q}\sigma}^2 c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})} \quad (5.31)$$

$$SH_{e-f} = \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{D_{\mathbf{q}\sigma}^2 c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}}$$

$$(\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}) - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}) \quad (5.32)$$

$$H_{e-m}S = \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{g}} \frac{J_{\mathbf{kg}}^2 c_{\mathbf{k}'-\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}}{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}\downarrow}) - (\hbar\omega_{\mathbf{g}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow})} \quad (5.33)$$

$$SH_{e-m} = \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{g}} \frac{J_{\mathbf{kg}}^2 c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}}{(\hbar\omega_{\mathbf{g}} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}\uparrow}) - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\downarrow})}. \quad (5.34)$$

Juntando os termos, obtém-se o Hamiltoniano diagonalizado na forma

$$\tilde{H} = H_0 - \left(\sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} V c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} + \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{g}} W c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} \right). \quad (5.35)$$

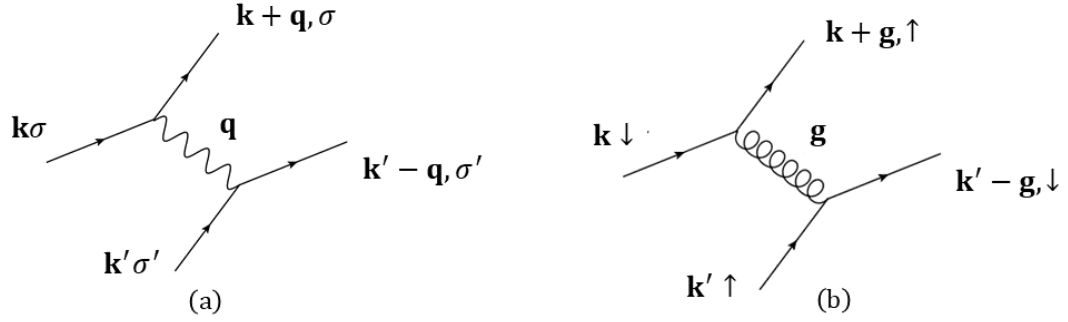
Onde V e W são os coeficientes de energia que ficam implícitos devido à quantidade de termos.

Para que o par de Cooper tenha comportamento bosônico, o momento do par deve ser nulo e o spin, inteiro. Assim, assume-se que uma anulação de \mathbf{k} e σ do par impondo $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$, $\sigma = \uparrow$ e $\sigma' = \downarrow$. Comutando-se os operadores e eliminando termos que não envolvem interação de elétrons, restringe os termos do Hamiltoniano para

$$\tilde{H} = H_0 - \left(\sum_{\mathbf{kq}} V c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{kg}} W c_{\mathbf{k}+\mathbf{g},\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\mathbf{g},\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right). \quad (5.36)$$

É possível, então, definir os diagramas de Feynman correspondentes ao Hamiltoniano (5.36), representado na Figura 23(a) e 23(b) os acoplamentos elétron-elétron via fônons e mágnons, respectivamente.

Figura 23: Diagramas de formação dos Pares de Cooper



A interação elétron-elétron pode ocorrer via fônons (a) e via mágnons (b).

De modo a unir os termos internos e simplificar a apresentação dos termos V e W , são desvinculados o termo de energia cinética do elétron e de magnetização, considera-se $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \pm \mu_B M$, onde \pm indica comportamento ferromagnético (+) ou antiferromagnético (-) e μ_B é o magneton de Bohr.

Desta forma, os termos de energia ficam

$$\mathcal{E}_{\pm\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad (5.37)$$

$$\mathcal{E}_{\pm\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2 (\pm\mathbf{k} \pm \mathbf{q})^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + 2 \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{2m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m}. \quad (5.38)$$

onde o momento \mathbf{g} também pode ser usado no lugar de \mathbf{q} na definição (5.38).

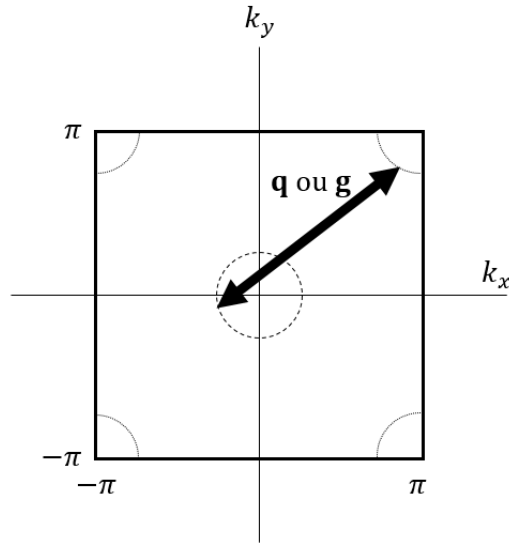
Considera-se também que $\mathbf{q} \approx \mathbf{g}$, pois os momentos dos fônons e mágnons devem possuir valores aproximados, uma vez que a formação dos pares se dá entre duas bandas diferentes no nível de Fermi com mesmo *gap*, indiferente da *quasi*partícula de mediação de interação. Uma superfície de Fermi simples, com somente duas bandas, é mostrada na Figura 24, representando a necessidade da proximidade de valores dos momentos dos fônons e dos mágnons.

As Figuras 25(a) e (b) ilustram o vínculo da precessão dos momentos magnéticos de elementos da rede com o momento do mágnon (\mathbf{g}). Já valor do momento do fônon (\mathbf{q}) é relacionado ao movimento harmônico dos elementos da rede através da propagação de modos longitudinais e transversais, onde os primeiros são ilustrados na Figura 25(c).

Substituindo $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'$, é possível obter

$$\tilde{H} = H_0 - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (5.39)$$

Figura 24: Representação de um vetor momento na superfície de Fermi



O vetor representado (com sentido indiferente) pode representar o momento de um fônon ou mágnon.

onde é definido um fator de energia U que associa os efeitos dos fônons e dos mágnons através de

$$U = V + W, \quad (5.40)$$

sendo o fator de energia de fônons

$$V = D_{\mathbf{q}\sigma}^2 \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\hbar\omega_{\mathbf{g}})^2 - \left(\frac{\hbar^2(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}+\mathbf{q}^2)}{2m}\right)^2}, \quad (5.41)$$

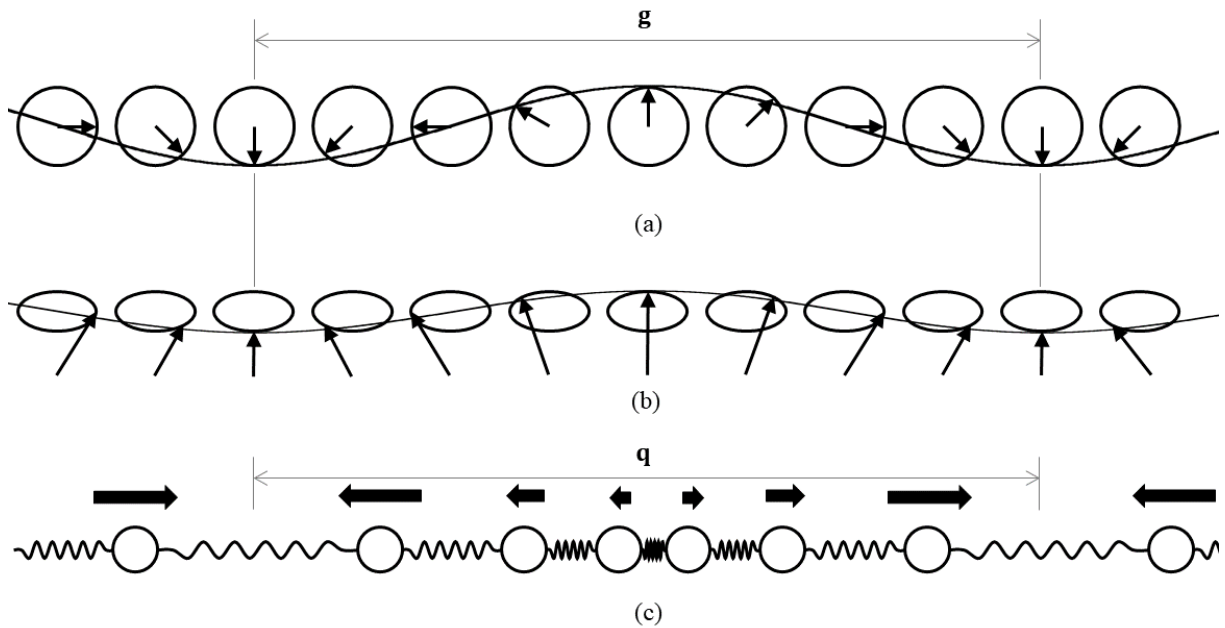
e de mágnons

$$W = J_{\mathbf{k}\mathbf{g}}^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M}{(\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M)^2 - \left(\frac{\hbar^2(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}+\mathbf{g}^2)}{2m}\right)^2}. \quad (5.42)$$

Entretanto, diferente das teorias clássicas, para as quais o acoplamento efetivo (somente V) é tomado como constante, o termo U pode perder sua constância quando se considera toda a faixa de interações atrativas. Isto ocorre porque, em geral, as frequências de Debye para fônons e mágnons são distintas e os termos V e W são funções distintas de momento e energia.

Da teoria BCS, a interação atrativa entre elétrons através da troca de fônons virtuais está presente e ocorre para $\hbar\omega_{\mathbf{q}} > \left|\frac{\hbar^2(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}+\mathbf{q}^2)}{2m}\right|$, isto é, quando o termo de interação via fônons (5.41) torna-se negativo, uma vez que o numerador pode ser tomado sempre como positivo.

Figura 25: Representação gráfica dos momentos do mágnon (\mathbf{g}) e do fônon (\mathbf{q})



As setas espessas sobre os elementos da rede representam a velocidade instantânea dos mesmos, sujeitos a um movimento harmônico simples.

Há ainda, neste caso, a uma alternativa à de formação de um Par de Cooper através da troca de outra *quasipartícula*, os mágnons virtuais. Ocorre, assim, uma competição entre ambos e a transição e permanência para o estado supercondutor dependerá de como os termos V e W se relacionam. Espera-se, neste caso, compreender se o pareamento via mágnons colabora ou dificulta o pareamento via fônons.

Com base no termo de energia em (5.42), a troca de mágnons virtuais pode gerar uma interação atrativa em duas situações. A primeira quando o numerador $\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M$ é positivo (ou seja, quando a energia devido à interação do momento do dipolo do elétron e a magnetização do material extrapola a própria energia $\hbar\omega_{\mathbf{g}}$) e, a exemplo do modelo BCS, $|\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M| > \left| \frac{\hbar^2(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g} + \mathbf{g}^2)}{2m} \right|$. A segunda situação que resulta em uma interação atrativa ocorre quando o numerador $\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M$ é negativo e $|\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M| < \left| \frac{\hbar^2(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g} + \mathbf{g}^2)}{2m} \right|$.

Para que se atinja o estado supercondutor, a constante de acoplamento U deve ser positiva em algumas faixas de energia próxima do nível de Fermi. De um ponto de vista conservativo, é razoável admitir que a constante de acoplamento via fônons V é positiva para energias variando no intervalo $\mathcal{E}_F \pm \hbar\omega_D$, onde $\hbar\omega_D$ é a energia de Debye de fônons acústicos, tipicamente da ordem de 20 a 50 meV, diferente dos mágnons, cujos valores podem atingir 240 meV mas, em geral, não excedem 80 meV (ANDO, *et al.*, 2000).

Assim, é possível realizar uma cisão entre três cenários distintos:

- Uma interferência destrutiva com W assumindo um valor negativo, mas ainda permitindo um estado supercondutor para $|V| > |W|$, no qual o *gap* e a temperatura crítica são reduzidos pela interação mediada por mágnons;
- Uma interferência destrutiva com W negativo e $|V| < |W|$, tal que a supercondutividade é suprimida e não possa coexistir com o ordenamento magnético;
- Uma interferência construtiva entre os processos mediados por fônons e mágnons, de modo que W é também positivo para algumas faixas de energia, o que amplia o *gap* e aumenta a temperatura crítica T_c . Este pode ser considerado o cenário mais interessante, uma vez que, além da melhora da supercondutividade, há uma divergência no efeito isótopo.

É possível também, utilizando o formalismo de Anderson-Bogoliubov (KITTEL, 1987, MADELUNG, 1996), mapear os elétrons para um sistema de pseudo-spin. Para tal, é necessário reparametrizar o Hamiltoniano na eq. (5.39), substituindo os pares de operadores $c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger$ e $c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$ por, respectivamente, $\sigma_{\mathbf{k}'}^-$ e $\sigma_{\mathbf{k}}^+$.

Deste modo

$$\tilde{H} = H_0 - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U \sigma_{\mathbf{k}'}^- \sigma_{\mathbf{k}}^+ . \quad (5.43)$$

Os termos $\sigma_{\mathbf{k}}^\pm$ são combinações lineares de matrizes de Pauli para cada valor de \mathbf{k} , onde

$$\sigma_{\mathbf{k}}^+ = \frac{\sigma_{x\mathbf{k}} + i\sigma_{y\mathbf{k}}}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (5.44)$$

$$\sigma_{\mathbf{k}}^- = \frac{\sigma_{x\mathbf{k}} - i\sigma_{y\mathbf{k}}}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad (5.45)$$

e podem ser considerados termos de criação ($\sigma_{\mathbf{k}}^-$) e aniquilação ($\sigma_{\mathbf{k}}^+$) de pares de Cooper ($\mathbf{k} \uparrow$), ($-\mathbf{k} \downarrow$).

Há de se observar que os estados de spin retratados neste ponto não representam os reais spins dos elétrons da rede: eles são representações abstratas de estados com elétrons que podem criar ou destruir pares de Cooper. Há dois casos para cada estado do

par: “ocupado” e “vazio” representados, respectivamente, pelo spinors

$$\chi_o = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.46)$$

$$\chi_v = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.47)$$

O Hamiltoniano de não interação H_0 , utilizando a definição $\sigma_{z\mathbf{k}} = 1 - \sum_{\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}$ é dado por

$$H_0 = - \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \sigma_{z\mathbf{k}}, \quad (5.48)$$

onde $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F$ é a energia cinética dos elétrons livres relativa ao nível de Fermi \mathcal{E}_F . Desta forma, o Hamiltoniano da Equação (5.43) se converte em

$$\tilde{H} = - \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \sigma_{z\mathbf{k}} - \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U (\sigma_{x\mathbf{k}} \sigma_{x\mathbf{k}'} + \sigma_{y\mathbf{k}} \sigma_{y\mathbf{k}'}). \quad (5.49)$$

De modo a diagonalizar o Hamiltoniano, pode-se utilizar a aproximação de campo médio. Dados os operadores $\sigma_{i\mathbf{k}} = \sigma_{x\mathbf{k}}, \sigma_{y\mathbf{k}}$, como apresentado na equação (2.24) na seção dedicada à Termodinâmica dos Supercondutores, o valor médio termodinâmico dos mesmos é dado por

$$\langle \sigma_{i\mathbf{k}} \rangle = \frac{\text{tr} (e^{-\beta H} \sigma_{i\mathbf{k}})}{\text{tr} (e^{-\beta H})}, \quad (5.50)$$

onde $\beta = 1/k_B T$. Os operadores podem ser escritos na forma

$$\sigma_{i\mathbf{k}} = \langle \sigma_{i\mathbf{k}} \rangle + \delta \sigma_{i\mathbf{k}}, \quad (5.51)$$

onde tomam-se os desvios $\delta \sigma_{i\mathbf{k}} = \sigma_{i\mathbf{k}} - \langle \sigma_{i\mathbf{k}} \rangle$. Assim, é possível realizar no produto de operadores

$$\sigma_{i\mathbf{k}'} \sigma_{j\mathbf{k}} = \langle \sigma_{i\mathbf{k}'} \rangle \langle \sigma_{j\mathbf{k}} \rangle + \langle \sigma_{i\mathbf{k}'} \rangle \delta \sigma_{j\mathbf{k}} + \delta \sigma_{i\mathbf{k}'} \langle \sigma_{j\mathbf{k}} \rangle + \delta \sigma_{i\mathbf{k}'} \delta \sigma_{j\mathbf{k}}, \quad (5.52)$$

e aplicar a aproximação de campo médio, através da eliminação dos termos $\delta \sigma_{i\mathbf{k}} \delta \sigma_{j\mathbf{k}'}$. Os termos $\langle \sigma_{i\mathbf{k}} \rangle \langle \sigma_{j\mathbf{k}'} \rangle$ também ficam implícitos, pois somente alteram a energia mínima e o nível de Fermi. Define-se então o parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} U \langle \sigma_{x\mathbf{k}'} \rangle = \sum_{\mathbf{k}'} U \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle, \quad (5.53)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} U \langle \sigma_{x\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} U \langle c_{-\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle. \quad (5.54)$$

Desta forma, assume-se que a média dos pseudo-spins na direção y é nula e, por

consequência $\langle \sigma_{yk} \rangle = 0$. O Hamiltoniano na Equação (5.49) pode ser reescrito, portanto, como

$$H = - \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \sigma_{z\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \sigma_{x\mathbf{k}'} + \Delta_{\mathbf{k}'} \sigma_{x\mathbf{k}}) . \quad (5.55)$$

Para determinação do valor do parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$, considera-se um campo magnético agindo nos vetores de pseudospin $\sigma_{\mathbf{k}}$, definido como

$$\mathbf{B}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} U \sum_{\mathbf{k}'} (\sigma_{x\mathbf{k}} \hat{\mathbf{x}} + \sigma_{y\mathbf{k}'} \hat{\mathbf{y}}) , \quad (5.56)$$

onde considera-se que o pseudospin $\sigma_{\mathbf{k}}$ é rotacionado no emparelhamento clássico com $\mathbf{B}_{\mathbf{k}}$ mais simplificado, isto é, com o vetor paralelo ao campo $\mathbf{B}_{\mathbf{k}}$. Uma vez que se trata de uma aproximação de campo médio, o número de spins é alto o suficiente para que o campo possa ser tratado como clássico.

No gás de elétrons não perturbados, o campo efetivo é $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{z}}$ onde o valor de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ é positivo (negativo) para energias acima (baixo) do nível de Fermi; os estados de pseudospin são estáveis para pseudo-spins up χ_o , considerados ocupados, e para pseudo-spins down χ_v , considerados vazios; uma vez que para reversão de estado dos pseudo-spins eles devem estar no nível de Fermi.

Considerando uma interação atrativa entre elétrons (com $V = 0$), tem-se $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = 0$, de modo que o campo passa a ser

$$\mathbf{B}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} U \sum_{\mathbf{k}'} \sigma_{x\mathbf{k}} \hat{\mathbf{x}} \quad (5.57)$$

uma vez que, como já comentado, considera-se o spin nulo na direção $\hat{\mathbf{y}}$ por simplicidade.

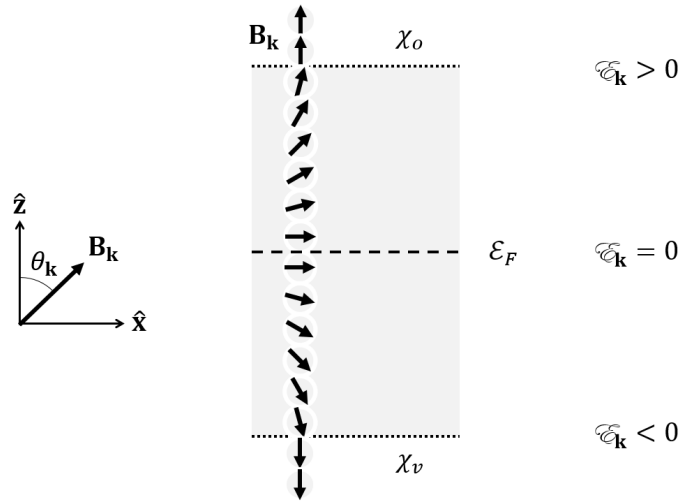
Devido à interação, o pseudospin passa a ficar mais alinhado ao eixo $\hat{\mathbf{x}}$ próximo do nível de Fermi e mais alinhado a $\hat{\mathbf{z}}$ a medida que se afasta, formando uma parede de domínio. A Figura 26 apresenta uma representação gráfica do campo $\mathbf{B}_{\mathbf{k}}$ - ou seja, dos pseudo-spins - próximo do nível de Fermi.

A razão das componentes x e z do campo $\mathbf{B}_{\mathbf{k}}$ resulta na tangente do ângulo do mesmo com o semi-eixo positivo z , também representado na Figura 26 através do $\theta_{\mathbf{k}}$. Assim

$$\frac{B_{\mathbf{k}x}}{B_{\mathbf{k}y}} = \tan \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\frac{1}{2} U \sum_{\mathbf{k}'} \sigma_{x\mathbf{k}'}}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}} , \quad (5.58)$$

e, uma vez que o spin $\sigma_{x\mathbf{k}'}$ é unitário, sua componente x é numericamente igual ao seno do ângulo, ou seja, $\sigma_{x\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}}$, resultando na relação conhecida como *equação integral*

Figura 26: Pseudo-spins próximos do nível do Fermi.



A região acinzentada possui um comportamento similar a uma parede de domínio em ferromagnetos.

BCS

$$\tan \theta_{\mathbf{k}} = \frac{V}{2\mathcal{E}} \sum_{\mathbf{k}'} \text{sen } \theta_{\mathbf{k}'} . \quad (5.59)$$

A componente x da razão na eq. (5.58), já com o termo de spin substituído, pode ser definida aqui como o parâmetro do *gap*, ou seja,

$$\Delta = \frac{1}{2}U \sum_{\mathbf{k}'} \text{sen } \theta_{\mathbf{k}'} . \quad (5.60)$$

Dadas as relações trigonométricas do triângulo retângulo formado pelos catetos Δ e $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$,

$$\tan \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}} , \quad (5.61)$$

$$\text{sen } \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2}} , \quad (5.62)$$

$$\cos \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2}} , \quad (5.63)$$

aplicando em (5.60), obtém-se

$$\Delta = \frac{1}{2}U \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2}} . \quad (5.64)$$

De acordo com o modelo original, que leva em conta somente a interação via fônons (KITTEL, 1987), a somatória em (5.64) é convertida em uma integral realizada nos limites da frequência de Debye para fônons $\pm\omega_D$. Neste caso, entretanto, é necessário levar em conta também as interações via mágnons.

Uma vez que as energias de Debye de fônons e mágnons podem diferir muito, é possível assumir em um primeiro momento que o parâmetro de acoplamento U possui a forma, dadas as constantes positivas U_1 e U_2

$$U(\mathcal{E}_{\mathbf{k}}, \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) = \begin{cases} U_1, & |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_1, |\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) < \hbar\omega_1; \\ U_2, & \hbar\omega_1 < |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}|, |\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) < \hbar\omega_2; \\ 0 & |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_1, |\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) < \hbar\omega_2; \end{cases} \quad (5.65)$$

onde ω_1 e ω_2 são, respectivamente, as frequências mínima e máxima dentre as frequências de Debye para fônons ou mágnons do material. Assim, U é:

- a constante positiva U_1 quando ambos os valores absolutos de energia $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ e $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$ são menores que a energia mínima de Debye possível $\hbar\omega_1$;
- a constante positiva U_2 quando qualquer um dos valores absolutos de energia $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ e $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$ tiver um valor intermediário entre as energias mínima ($\hbar\omega_1$) e máxima ($\hbar\omega_2$) de Debye;
- nula quando ambos os valores absolutos de energia $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ e $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$ são maiores que a energia mínima de Debye possível ω_2 .

Deste modo, é possível obter dois resultados para o *gap* supercondutor, Δ_1 e Δ_2 , admitindo que ω_1 possui um valor distinto de ω_2 .

Em prol da simplicidade, assume-se que as frequências de Debye dos fônons (ω_{Df}) e dos mágnons (ω_{Dm}) são aproximadas e, portanto, U tem valor igual a U_1 e U_2 , que também têm valores próximos. Todavia, as constantes de acoplamento individuais V e W podem ter valores diferentes.

Uma aproximação primária de uma frequência de Debye mista pode ser realizada, então, através de uma média ponderada das frequências individuais dos fônons e dos mágnons, sendo

$$\omega_0 = \frac{\omega_{Df}V + \omega_{Dm}W}{V + W} . \quad (5.66)$$

Assim, é possível retornar à expressão em (5.64) e substituir a somatória $\sum_{\mathbf{k}}$ pela integração $\int d\mathcal{E} \rho(\mathcal{E})$ dentro dos limites $\pm\omega_0$, ou seja,

$$1 = \frac{1}{2}U \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{E}^2}} \quad (5.67)$$

Como Δ está próximo do nível de Fermi, a densidade $\rho(\mathcal{E}) = \rho_F$, assim

$$1 = \frac{1}{2} U \rho_F \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\mathcal{E} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{E}^2}} = U \rho_F \operatorname{arcsenh} \left(\frac{\omega_0}{\Delta} \right). \quad (5.68)$$

Isolando o Δ , obtém-se

$$\Delta = \frac{\omega_0}{\operatorname{senh} \left(\frac{1}{U \rho_F} \right)} = \frac{2\omega_0}{e^{\frac{1}{U \rho_F}} - e^{-\frac{1}{U \rho_F}}} \approx 2\omega_0 e^{-\frac{1}{U \rho_F}}, \quad (5.69)$$

onde a aproximação é válida para valores pequenos de U , ou seja, quando $U \rho_F \ll 1$ (KITTEL, 1987).

Deste modo, para temperaturas muito menores que a temperatura crítica, a solução para o *gap* do supercondutor, dada a aproximação da frequência de Debye em (5.66), é

$$\Delta = 2 \frac{\omega_{Df} V + \omega_{Dm} W}{V + W} e^{-\frac{1}{U \rho_F}}. \quad (5.70)$$

Uma das principais consequências do resultado de (5.70) é a de que há uma interferência construtiva entre os processos mediados por fônons e mágnons aqui abordados, aumentando a supercondutividade através do aumento da temperatura crítica e do *gap* supercondutor, uma vez que o fator exponencial ($e^{-\frac{1}{U \rho_F}}$) aumenta juntamente com a constante de acoplamento $U = V + W$.

Há ainda de se observar que a função Δ neste caso não satisfaz o efeito isótopo da mesma forma que o resultado BCS. Embora a frequência de Debye para fônons acústicos seja função da massa iônica individual, mais especificamente $\omega_{Df} \propto 1/\sqrt{M_i}$, a frequência de Debye para mágnons ω_{Dm} não depende da massa iônica. A constância do produto $T_c/\sqrt{M_i}$ também depende dos fônons ópticos, já que a frequência dos mesmos depende, de alguma maneira, da massa reduzida dos elementos atômicos que constituem a base da rede de Bravais.

É importante salientar que o modelo descrito não é tão sensível a características específicas dos materiais, como a estrutura cristalina ou o tipo de ordem magnética. Tal natureza do modelo pode ser considerada uma vantagem, pois permite-o ser aplicado a outros tipos de supercondutores magnéticos, tal como o UGe_2 , assim como aos pnictogênios baseados em ferro antiferromagnéticos. Todavia, é necessário que características específicas sejam codificadas na relação de dispersão energia-momento dos mágnons.

Era esperado também que o efeito isótopo divergisse das previsões da teoria BCS, da qual decorre que o produto $T_c \sqrt{M_i}$ é constante. O efeito isótopo ocorre a partir das

interações mediadas por fônons, uma vez que a relação de dispersão de fônons $\omega_{\mathbf{q}} = c_s|\mathbf{q}|$ depende da massa dos íon da rede, sendo c_s a velocidade de propagação do som no material. Todavia, a diferença se dá porque não há contribuição das interações mediadas por mágnons, uma vez que a relação de dispersão para mágnons $\omega_{\mathbf{g}} = \frac{|\mathbf{g}|^2}{2m_b}$ não depende das massas iônicas.

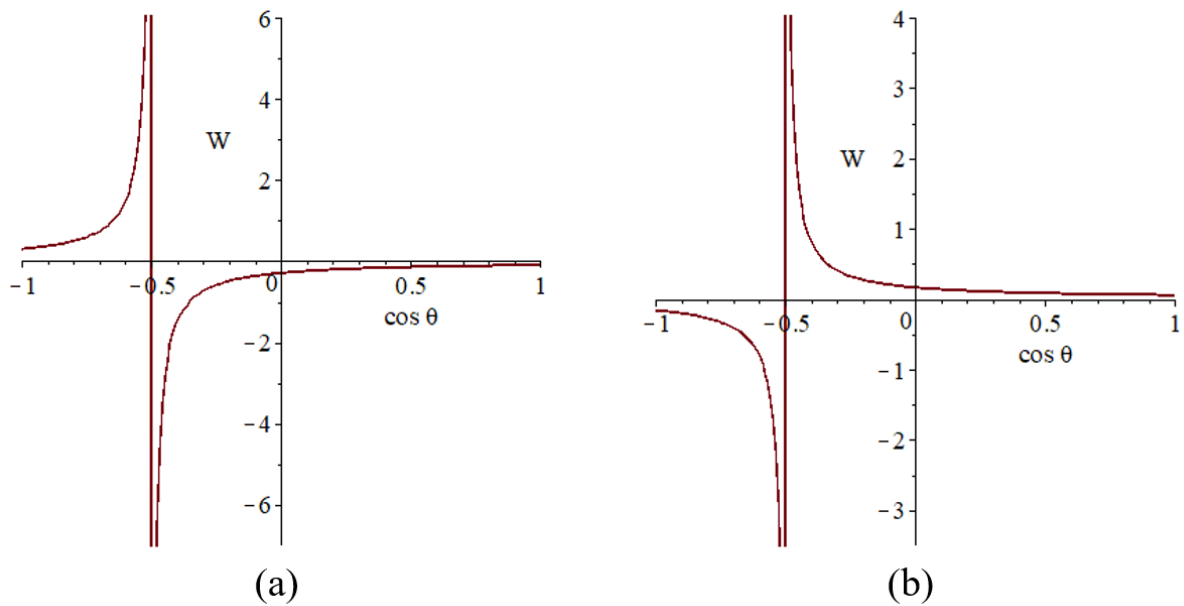
5.3 Análise gráfica dos coeficientes

Compreendida a análise realizada sobre o coeficiente obtido em (5.42), sendo

$$W = J_{\mathbf{k}\mathbf{g}}^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M}{(\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M)^2 - \left(\frac{\hbar^2(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g} + \mathbf{g}^2)}{2m}\right)^2}, \quad (5.71)$$

foi possível plotar um gráfico do fator de energia W em função de uma variável dependente do alinhamento de \mathbf{k} e \mathbf{g} e portanto, do cosseno do ângulo entre os vetores, uma vez que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} = |\mathbf{k}||\mathbf{g}| \cos \theta$. O gráfico $W \times \cos \theta$ pode ser observado na Figura 27(a) para materiais ferromagnéticos e 27(b) para materiais antiferromagnéticos.

Figura 27: Energia de Interação via Mágnons



Energia de interação em função do alinhamento entre \mathbf{k} e \mathbf{g} para ferromagnetos (a) e antiferromagnetos (b).

A interação atrativa se concentra no lado esquerdo (a) e direito (b), onde $W > 0$.

Para obter o gráfico foram definidos:

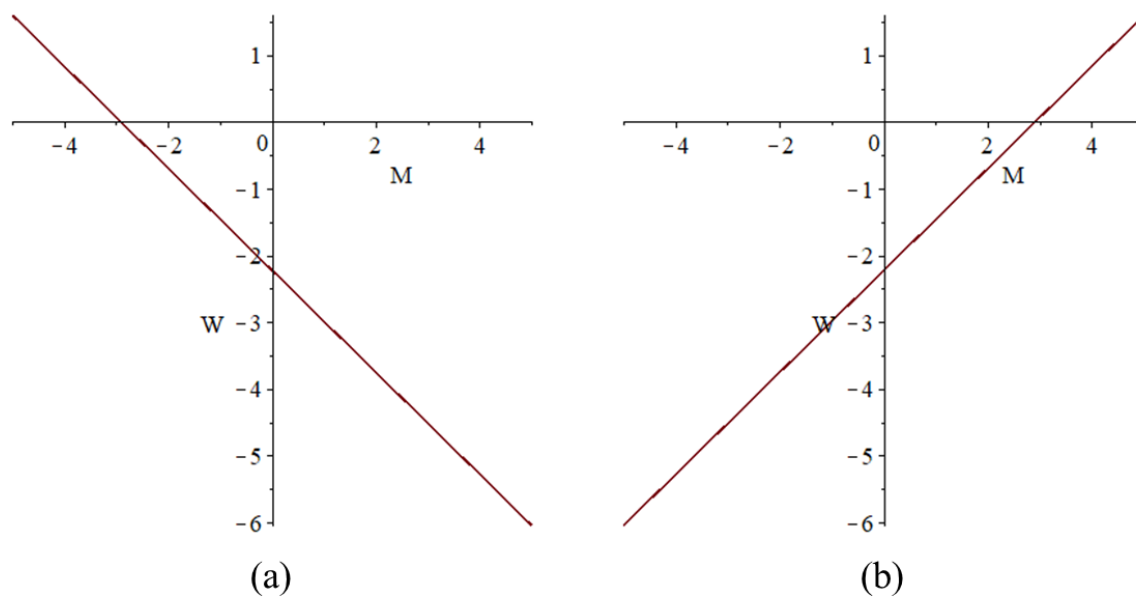
- Constante $J_{\mathbf{k}\mathbf{g}} = 10^{-8}$ eV, ordem de grandeza utilizada para facilitar a visualização dos resultados;
- Constante de Planck $\hbar \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ m²kg/s;
- Frequência do mágnon $\omega_g = 1,209 \cdot 10^{11}$ rad/s (ANDO, *et al.*,2000);
- Constante de Boltzmann $\mu_B \approx 1,381 \cdot 10^{-23}$ m²kg/s²K;
- Magnetização $M = 10$ A/m, vetor momento \mathbf{k} e vetor momento \mathbf{g} unitários para simplicidade da análise;
- Massa do par de Cooper ($m = 2m_e$), $m = 1,822 \cdot 10^{-30}$ kg.

Considerando um acoplamento favorável via fônons com $V > 0$, observa-se que o acoplamento deve existir no lado onde $W > 0$ do gráfico. Assim, como principal consequência, tem-se que para a maioria dos elétrons (ou, mais especificamente, para a maioria dos pares de Cooper) a energia apresenta um perfil aproximadamente linear e constante tendo, portanto, um valor próximo de energia entre si.

Também é possível visualizar o vínculo entre o alinhamento de \mathbf{k} e \mathbf{g} e o comportamento magnético do material. Enquanto materiais antiferromagnéticos apresentam valores atrativos para ângulos mais próximos de 0° (\mathbf{k} e \mathbf{g} paralelos), a atração entre elétrons em ferromagnetos se dá com ângulos mais próximos de 180° (\mathbf{k} e \mathbf{g} antiparalelos).

Um segundo gráfico, neste caso com a energia W plotada em função da magnetização M , revela um perfil linear, com ênfase para o ponto de inversão de sinal da energia. Compreende-se ser necessário um valor mínimo de magnetização para que ocorra a interação atrativa entre elétrons via mágnons.

Figura 28: Energia de Interação via Mágns em função da magnetização



Energia de interação em função da magnetização M para ferromagnetos (a) e antiferromagnetos (b).

A interação atrativa se concentra no lado esquerdo (a) e direito (b), onde $W > 0$.

6 Conclusões e Perspectivas Futuras

No presente trabalho foi apresentada uma investigação sobre modelos que consideram o ordenamento magnético em supercondutores baseados em ferro. Uma breve revisão bibliográfica dos IBSC foi realizada no início, procurando dar ênfase para a estrutura de bandas. Na sequência, foi realizada uma análise clássica baseada nas equações de Maxwell e de London, com o objetivo de validar classicamente o ordenamento magnético em supercondutores. Na parte final, foi desenvolvido um modelo para IBSC tendo como base o modelo BCS e o modelo de Heisenberg, podendo ser definido como cerne da pesquisa

No modelo baseado nas Equações de Maxwell e de London foi verificado que a supercondutividade e o ordenamento magnético podem coexistir de acordo com uma abordagem clássica. Compreende-se também que uma magnetização localizada do tipo ponto será blindada em distâncias da ordem do comprimento de penetração, embora interações spin-spin geralmente ocorram em distâncias ao menos uma ordem de grandeza menor. Uma análise gráfica demonstrou também a necessidade de uma magnetização “texturizada” para que coexista com a supercondutividade, uma vez que uma magnetização uniforme gera um campo interno altamente amortecido, recaindo no resultado das equações de London.

No modelo microscópico, a adição de um termo de interação via mágnons, considerando os cálculos realizados, aparentemente permite um pareamento de elétrons e formação do estado supercondutor. A formação dos pares de Cooper pode ser realizada, além da mediação por fônons, também mediada por mágnons. Mais especificamente, o termo de interação via mágnons apresenta um nível de energia com perfil praticamente linear quando analisado da perspectiva do alinhamento do mágnon com a rede. O termo se mostra atrativo (negativo) para quando o termo de energia do mágnon ligado à rede ($\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M$) supera o termo de energia de acoplamento elétron-mágnon ($\frac{\hbar(2\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}+\mathbf{g}^2)}{2m}$).

Outra consequência importante é observar que o termo $\hbar\omega_{\mathbf{g}} \pm 2\mu_B M$ é positivo para um valor muito baixo de magnetização da rede ($\hbar\omega_{\mathbf{g}} \gg 2\mu_B M$) e negativo para uma magnetização mais alta ($\hbar\omega_{\mathbf{g}} \ll 2\mu_B M$). Observa-se também que, por ser dependente da frequência de Debye dos mágnons, a temperatura de transição e o *gap* supercondutor podem não obedecer o efeito isótopo previsto pela teoria BCS. Ainda, a interferência construtiva de mágnon e fônons pode permitir um aumento do *gap* supercondutor e da temperatura de transição, conduzindo à supercondutividade de altas temperaturas.

A partir do ponto que foi alcançado até aqui, é possível traçar um prognóstico das próximas ações na área:

- Desenvolver um modelo numérico baseado em funções de Green que levem em conta detalhes da estrutura cristalina;
- Buscar reproduzir os testes para diferentes tipos de IBSC, bem como considerar casos com materiais sob pressão e com dopagem.

Observou-se ao longo do trabalho uma grande dificuldade em encontrar valores das constantes físicas para aplicação nos modelos numéricos. Como perspectiva, há a possibilidade de realizar um desenvolvimento *ab initio*, de modo a testar numericamente os modelos. Há no entanto, de se compreender a necessidade de uma grande capacidade computacional para realização desta simulação.

Referências

- ALTLAND, A.; SIMONS, B., **Condensed Matter Field Theory**, 2^a. ed, Cambridge: Cambridge University Press, 2010, 770p.
- ANDERSON, P. W., **The Theory of Superconductivity in the High- T_c Cuprates**, 1^a. ed, Princeton: Princeton University Press, 1997, 446p.
- ANDO, Y.; MURAI, J.; KUBOTA, H.; MIYAZAKI, T., Magnon-assisted inelastic excitation spectra of a ferromagnetic tunnel junction, **Journal of Applied Physics**, n. 87, p. 5209, (abr. 2000).
- ANNET, J. F., **Superconductivity, Superfluids and Condensates**, 1^a. ed, Oxford: Oxford Univ. Press, 2003, 138p.
- ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, D. N., **Solid State Physics**, 1^a ed. Fort Worth: Harcourt College Publishers, 1976 826p.
- BAXTER, R. J., **Exactly Solved Models in Statistical Mechanics**, 1^a. ed, London: Academic Press, 1982, 486p.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A., Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189-193, (1986).
- BISSET, R. N. AND BLAKIE, P. B., Fingerprinting Rotons in a Dipolar Condensate: Super-Poissonian Peak in the Atom-Number Fluctuations, **Phys. Rev. Lett.**, v. 110, n. 26, p. 265302, (Jun. 2013).
- BLUNDELL, S. J., **Superconductivity A Very Short Introduction**, 1^a. ed, Oxford: Oxford University Press, 2009, 151p.
- BOERI, L.; DOLGOV, O. V.; GOLUBOV, A. A., Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an Electron-Phonon Superconductor?, **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, n. 2, p. 026403-026407, (Jul. 2008).

BROOKS, J.; SCHREFFER, J. R., **Handbook of High Temperature Superconductivity: Theory and Experiment**, 1^a. ed, New York: Springer, 2007, 627p.

BUCKEL, W.; KLEINER, R., **Superconductivity: Fundamentals and Applications**, 2^a. ed, Tübingen: Wiley-VCH, 2004, 461p.

BRUUS, H., FLENSBERG, K, **Many-body quantum theory in condensed matter physics - an introduction**, 1^a. ed, Oxford: Oxford University Press, 2004, 336p.

CAO, C.; HIRSCHFELD, P. J.; CHENG, H-P, Proximity of antiferromagnetism and superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: Effective Hamiltonian from ab initio studies, **Phys. Rev. B**, v. 77, n. 22, p. 220506-220510, (Jun. 2008).

CHARNUKHA, A., **Charge Dynamics in 122 Iron-Based Superconductors (Springer Theses)**, 1^a. ed, Cham: Springer, 2013, 130p.

COLDEA, A. I.; BRAITHWAITE, D.; CARRINGTON, A., Iron-based superconductors in high magnetic fields, **Comptes Rendus Physique**, v. 14, n. 1, p. 94-105, (Jan. 2013).

DATTA, S., **Electronic Transport In Mesoscopic Systems**, 1^a. ed, Cambridge: Cambridge University Press, 1995, 377p.

DONG, J.; ZHANG, H. J.; XU, G.; LI, Z.; LI, G.; HU, W. Z.; WU, D.; CHEN, G. F.; DAI, X.; LUO, J. L.; FANG, Z.; WANG, N. L., Competing orders and spin-density-wave instability in $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$, **Europhysics Letters**, v. 83, n. 2, p. 27006-27009, (Jun. 2008).

DUAN, F.; GUOJUN, J., **Introduction to Condensed Matter Physics, Vol. 1**, 1^a. ed, New Jersey: World Scientific Publisher, 2005, 591p.

FERNANDES, R. M.; CHUBUKOV, A. V.; SCHMALIAN, J., What drives nematic order in iron-based superconductors?, **Nature Physics**, n. 10, p. 97-104, (Jan. 2014).

FUJITA, S.; GODOY, S., **Quantum statistical theory of Superconductivity**, 1^a. ed, New York: KluwerAcademic Publisher, 2002, 338p.

GINZBURG, V. L.; ANDRYUSHIN, E. A., **Superconductivity**, 1^a. ed, New Jersey: World Sci. Publishing, 2004, 92p.

GODDARD III, W. A.; BRENNER, D. W.; LYSHEVSKI, S. E.; IAFRATE, G. J., **Handbook of nanoscience, engineering, and technology**, 3^a. ed, Boca Raton: CRC Press, 2012, 770p.

GOTTFRIED, K.; YAN, T. M., **Quantum Mechanics: Fundamentals**, 2^a. ed, New York: Springer-Verlag, 2003, 620p.

GRASER, S.; MAIER, T. A.; HIRSCHFELD, P. J.; SCALAPINO, D. J., Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides, **New Journal of Physics**, v. 11, n. 2, p. 025016, (Fev. 2009).

HANSEN, R. C., **Electrically Small, Superdirective, and Superconducting Antennas**, 1^a. ed, Hoboken: John Wiley & sons, 2006, 168p.

HIRAISHI, M.; IIMURA, S.; KOJIMA, K. M.; YAMAURA, J.; HIRAKA, H.; IKEDA, K.; MIAO, P.; ISHIKAWA, Y.; TORII, S.; MIYAZAKI, M.; YAMAUCHI, I.; KODA, A.; ISHII, K.; YOSHIDA, M.; MIZUKI, J.; KADONO, R.; KUMAI, R.; KAMIYAMA, T.; OTOMO, T.; MURAKAMI, Y.; MATSUISHI, S.; HOSONO, H, Bipartite magnetic parent phases in the iron oxypnictide superconductor, **Nature Physics**, v. 10, n. 4, p. 300-303, (Mar. 2014).

HAUG, H; JAUHO, A. P., **Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors**, 1^a. ed, Berlin: Springer, 1996, 315p.

HOLSTEIN, T.; PRIMAKOFF, H., Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet, **Phys. Rev**, v. 58, n. 12, p. 1098-1113, (Dez. 1940).

HOSONO, H.; KUROKI, K., Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism, **Physica C**, n. 514, p. 399-422, (Mar. 2015).

HOSONO, H.; YAMAMOTO, A.; HIRAMATSU, H.; MA, Y., Recent advances in iron-based superconductors toward applications, **Materials Today**, v. 2, n. 409, (Ago. 2011).

HUANG, H. X.; ZHANG, S. C.; GAO, Y.; REN, W., Robust s_{\pm} -wave superconductivity against multi-impurity in iron-based superconductors, **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 511, p. 33-37, (Abr. 2015).

IZYUMOV, Y.; KURMAEV, E., **High-Tc Superconductors Based on FeAs Compounds**, 1^a. ed, Berlin: Springer-Verlag, 2010, 278p.

JACKSON, J. D., **Classical Electrodynamics**, 3^a ed, New York: John Wiley & Sons, 1999, 808p.

JIANG,Q; WEN,Z, **Thermodynamics of Materials**, 1^a. ed, Beijing: Higher Education Press, 2011, 298pp.

KAMIHARA, Y.; HIRAMATSU, H.; HIRANO, M.; KAWAMURA, R.; YANAGI, H.; KAMIYA T.; HOSONO, H., Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP, **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 31, p. 10012-10013, (Jul. 2006).

KAMIHARA, Y.; WATANABE, T; HIRANO, M.; HOSONO, H., Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x=0.05-0.12) with $T_c = 26$ K, **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 11, p. 3296-3297, (Fev. 2008).

KATASE, T.; ISHIMARU, Y.; TSUKAMOTO, A.; HIRAMATSU, H.; KAMIYA, T.; TANABE, K.; HOSONO, H., Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors, **Nature Communications**, v. 2, p. 409, (Ago. 2011).

KETTERSON, J. B.;SONG, S. N., **Superconductivity**, 1^a. ed, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999, 497p.

KITTEL,C., **Introduction To Solid State Physics**, 8^a ed, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005, 680p.

_____, **Quantum Theory Of Solids**, 2^a. ed, New York: John Wiley & Sons, 1987, 521p.

KOSHELEV, A. E., Phase diagram of Josephson junction between s and s_{\pm} superconductors in the dirty limit, **Physical Review B**, n. 86, p. 214502(1-16), (Dec. 2012).

KOSSEVICH, A. M., **The Crystal Lattice: phonons, solitons, dislocations**, 1^a. ed, Berlin: Wiley-VCH, 1999, 326p.

KUROKI, K.; ONARI, S.; ARITA, R.; USUI, H.; TANAKA, Y.; KONTANI, H.; AOKI, H., Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x, **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, n. 8, p. 087004, (Ago. 2008).

KUROKI, K.; ONARI, S.; ARITA, R.; USUI, H.; TANAKA, Y.; KONTANI, H.; AOKI, H., Unconventional pairing originating from disconnected Fermi surfaces in the

iron-based superconductor, **New Journal of Physics**, v. 11, n. 2, p. 025017, (Fev. 2009).

KUROKI, K., Theoretical study on the origin of the lattice structure variation of T_c in the iron based superconductors, **Solid State Communications**, n. 152, p. 711-717, (Jan. 2012).

LARBALESTIER, D. C., LEE, P. J. , New developments in niobium titanium superconductors, **Particle Accelerator Conference, 1995, Proceedings of the 1995, IEEE**, v. 2, p. 1276-1281, (1995).

LINDGREN, I., **Relativistic Many-Body Theory - A New Field-Theoretical Approach**, 1^a. ed, New York: Springer, 2011, 365p.

LIU, R. H.; WU, T.; WU, G.; CHEN, H.; WANG, X. F.; XIE, Y. L.; YIN, J. J.; YAN, Y. J.; LI, Q. J.; SHI, B. C.; CHU, W. S.; WU, Z. Y.; CHEN, X. H., A large iron isotope effect in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, **Nature**, v. 459, n. 6, p. 64-67, (2009).

LONDON, H., LONDON, M., The Electromagnetic Equations of the Supraconductor, **Proc. Roy. Soc. (London)**, v. A149, n. 71, p. 71-88, (Oct. 1934).

LOU, L-F., **Introduction to Phonons and Electrons**, 1^a. ed, Singapore: World Scientific Publishing, 2003, 222p.

MACHIDA, M., Phenomenological theory for s_{\pm} -wave superconducting states of Iron Based Superconductors, **Physica C**, n. 470, p. S372-S374, (Oct. 2009).

MADELUNG, O., **Introduction To Solid State Theory**, 3^a. ed, Berlin: Springer-Verlag, 1996, 488p.

MANNELLA, N., The magnetic moment enigma in Fe-based high temperature superconductors, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 47, p. 473202, (Out. 2014).

MARDER, M. P., **Condensed Matter Physics**, 2^a. ed, Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, 952p.

MATTHIAS, B. T. AND GEBALLE, T. H. AND COMPTON, V. B., Superconductivity, **Rev. Mod. Phys.**, v. 35, n. 1, p. 1-22, (Jan. 1963).

MATTIS, D. C. , **The Theory of Magnetism I: Statics and Dynamics (Springer Series in Solid-State Sciences)**, 1^a. ed, New York: Springer, 1981, 295p.

MATTIS, D. C. (ED), **The Many-Body Problem**, 1^a. ed, Singapore: World Scientific Publishing, 1993, 958p.

MIHALY, L.; MARTIN, M. C., **Solid State Physics: Problems and Solutions**, 1^a. ed, NewYork: John Wiley & Sons, 1996, 261p.

MIYAZAWA, K.; KIHOU, K.; SHIRAGE, P. M.; LEE, C. H.; KITO, H.; EISAKI, H.; IYO, A., Superconductivity above 50 K in LnFeAsO_{1-y} (Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, and Dy) Synthesized by High-Pressure Technique, **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 78, n. 3, p. 034712 , (Fev. 2009).

MOLITON, A., **Solid State Physics for Electronics**, 1^a. ed, Hoboken: John Wiley & Sons, 2009, 389p.

NAKAMURA, H.; MACHIDA, M., Pressure effects on iron-based superconductors-A first-principles study, **Physica C**, n. 470, p. S387-S388, (Dec. 2009).

NARLIKAR, A. V., **Frontiers in Superconducting Materials**, 1^a. ed, New York: Springer, 2005, 554p.

NOLTING, W., **Fundamentals of Many-body Physics**, 1^a. ed, Berlin: Springer-Verlag, 2009, 607p.

OH, H.; MOONA, J.; SHINA, D.; MOONB, C.-Y.; CHOI, H.J., Brief review on iron-based superconductors:are there clues for unconventional superconductivity? , **Progress in Superconductivity**, v. 13, p. 65-84, (Dez. 2011).

ONNES, H. K., The resistance of pure mercury at helium temperatures, **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 12, n. , p. 120+, (1911).

OPPENHEIM, A. V.; SCHAFER, R., BUCK, J. R., **Discrete-time signal Processing**, 2^a. ed, Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1998, 870p.

OSBORN, R.; ROSENKRANZ, S.; GOREMYCHKIN, E. A.; CHRISTIANSON, A.D., Inelastic neutron scattering studies of the spin and lattice dynamics in iron arsenide compounds, **Physica C: Superconductivity**, v. 469, n. 9, p. 498 - 506, (Jun. 2009).

PAGLIONE, J.; GREENE, R. L., High-temperature superconductivity in iron-based materials, **Nature Physics**, n. 6, p. 645-658, (Ago. 2010).

PATTERSON, P. D.; BAILEY, B. C., **Solid State Physics**, 1^a. ed, Berlin: Springer, 2007, 717p.

PAULSSON, M, Non Equilibrium Green's Function For Dummies: Introduction to the One Particle NEGF equations, **Cond. Mat. Mes.**, v. 2, n. 0210519., (jan. 2006).

PINES, D., **Elementary Excitations in Solids: Lectures on Protons, Electrons and Plasmons**, 1^a. ed, Reading: Perseus Books, 1999, 299p.

POOLE JR, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J.; PROZOROV, R., **Superconductivity**, 2^a. ed, Amsterdam: Elsevier, 2007, 646p.

QUINN, J. J.; YI, K. S., **Solid State Physics-Principles and Modern Applications**, 1^a. ed, Berlin: Springer-Verlag, 2009, 536p.

QURESHI, N.; DREES, Y.; WERNER, J.; WURMEHL, S.; HESS, C.; KLINGELER, R.; BÜCHNER, B.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.; BRADEN, M., Crystal and magnetic structure of the oxypnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A neutron-diffraction study, **Phys. Rev. B**, v. 82, n. 18, p. 184521-184530, (Nov. 2010).

RAGHU, S.; QI, XIAO-LIANG; LIU, CHAO-XING; SCALAPINO, D. J.; ZHANG, SHOU-CHENG, Minimal two-band model of the superconducting iron oxypnictides, **Phys. Rev. B**, v. 77, n. 22, p. 220503, (Jun. 2008).

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J., **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**, 1^a. ed, Rio de Janeiro: Campus, 1982, 516p.

SCHMIDT, R. AND LEMESHKO, M., Rotation of Quantum Impurities in the Presence of a Many-Body Environment, **Phys. Rev. Lett.**, v. 114, n. 20, p. 203001, (Mai. 2015).

SEO, K.; SAU, J. D.; TEWARI, S., Effects of spin-orbit coupling on zero-energy bound states localized at magnetic impurities in multiband superconductors, **Physical Review B**, v. 95, n. 20, p. 205107, (Mai. 2017).

SHAGINYAN, V. R.; MSEZANE, A. Z.; POPOV, K. G.; JAPARIDZE, G. S.; STEPHANOVICH, V. A., Identification of strongly correlated spin liquid in herbertsmithite, **Europhysics Letters**, v. 97, n. 5, p. 56001, (Mar. 2012).

SHEAHEN, T. P., **Introduction to High-Temperature Superconductivity**, 1^a. ed, New York: Kluwer Academic Publisher, 2002, 580p.

SHIMIZU, K.; KIMURA, T.; FUROMOTO, S.; TAKEDA, K.; KONTANI, K.; ONUKI, Y.; AMAYA, K., Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure, **Nature**, v. 412, p. 316-318, (Jul. 2001).

SHIRAGE, P. M.; KIHOU, K.; MIYAZAWA, K.; LEE, C.-H.; KITO, H.; YOSHIDA, Y.; EISAKI, H.; TANAKA, Y.; IYO, A., Inverse isotope effect in iron-based superconductor, **Physica C Superconductivity**, v. 470, p. S291-S293, (dez. 2010).

SIMON, S. H., **The Oxford Solid State Basics**, 1^a. ed, Oxford: Oxford University Press, 2013, 290p.

STANEV, V. G.; KOSHELEV, A. E., Anomalous proximity effects at the interface of s_{-} and s_{\pm} -superconductors, **Physical Review B**, n. 86, p. 174515-1-174515-8, (nov. 2012).

STEIN-BARANA, ALZIRA C.M.; YOSHIDA, MAKOTO; LÍBERO, V. L., Aproximação de Campo médio de Bethe-Peierls, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 26, n. 4, p. 385-393, (2004).

STEWART, G. R., Superconductivity in iron compounds, **Rev. Mod. Phys.**, v. 83, n. 4, p. 1589-1652, (Dez. 2011).

TAYLOR, P. L.; HEINOEN, O., **A Quantum Approach To Condensed Matter Physics**, 1^a. ed, Cambridge: Cambridge University Press, 2002, 414p.

TINKHAM, M., **Introduction to Superconductivity**, 2^a. ed, New York: McGraw-Hill, 1996, 454p.

YANAGISAWA, T, Physics of the Hubbard model and high temperature superconductivity, **Journal of Physics: Conference Series**, v. 108, n. 012010, p. 1-9, (2008).

ZHANG, J. L.; JIAO, L.; CHEN, Y.; YUAN, H. G., Universal behavior of the upper critical field in iron-based superconductors, **Frontiers of Physics**, v. 6, n. 4, p. 463-473, (Dez. 2011).

ZHOU. S. A., **Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity**, 1^a. ed, New York: John Wiley & Sons, 1999, 626p.

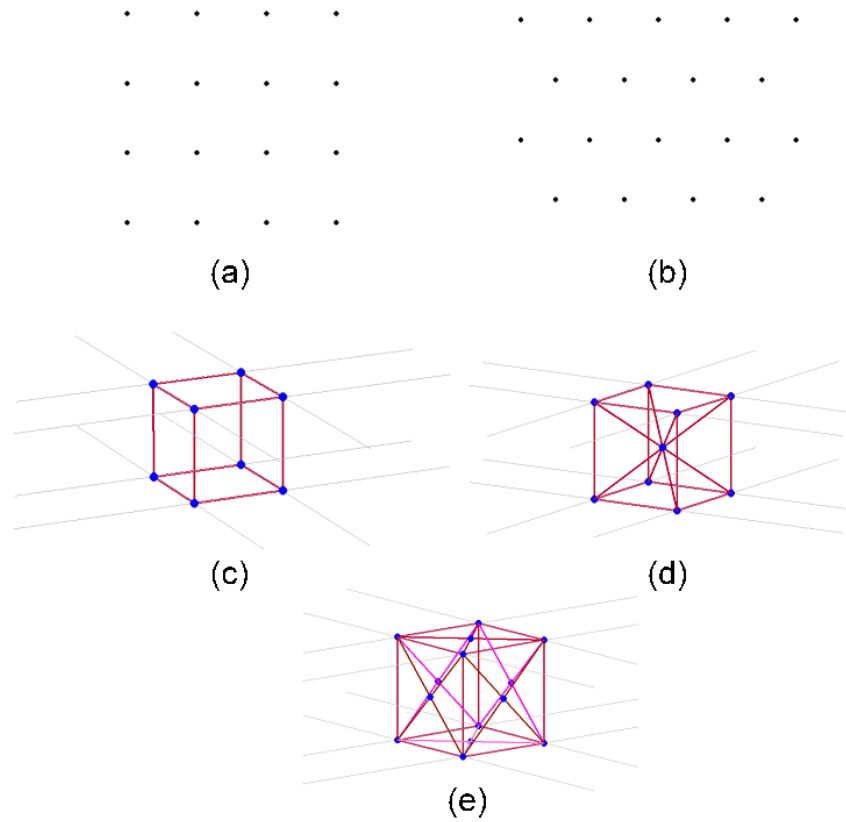
APÊNDICE A – Estruturas Cristalinas

Um dos principais objetivos da Física do Estado Sólido é de descrever como um grande número de átomos é organizado e, para tal, utiliza como um de seus pilares o princípio da simetria. Embora a grande maioria dos materiais não seja cristalina, muito menos que acabe evoluindo naturalmente para um cristal, os princípios da simetria ainda são válidos em estruturas que não possuem essa mesma ordem. A ordem cristalina é o modo mais simples que os átomos podem ser arranjar para formar um sólido macroscópico. Há, no caso dos materiais em geral, uma tendência a repetição de unidades básicas, que guardam características que podem ser encontradas no sólido como um todo.

Um cristal é um sólido cujos átomos estão arranados em forma de uma rede que, por sua vez, é um arranjo de pontos onde o mesmo padrão se repete indefinidamente. Deve-se levar em conta sua diferença principal: um cristal é um ente físico, formado por átomos; já a rede é um ente matemático, formado por pontos. Em geral trata-se teoricamente da rede para descrever cristais reais. Das redes cristalinas existentes, valem menção as redes bidimensionais quadrada e triangular, e as redes cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada, como pode ser visto na Figura 29.

Desta forma, todas as informações de um cristal podem ser retiradas de uma pequena região do espaço, uma vez que a mesma se repete. Uma célula unitária é uma região no espaço tal que, quando repetida diversas vezes, ocupando todo o espaço, reconstrói a estrutura completa. Entretanto, pode ser necessário trabalhar com o menor célula possível, a célula unitária primitiva, que diferencia-se por conter exatamente um único ponto na rede cristalina. Em geral, na Física do Estado Sólido, costuma-se utilizar a Célula de Wigner-Seitz, definida como o conjunto de todos os pontos no espaço mais próximos de um ponto específico na rede cristalina do que qualquer outro. As diferenças principais entre os três tipos estão destacadas na Figura 30, que exemplifica em uma rede cristalina de triangular de duas dimensões. (MARDER, 2010, SIMON, 2013).

Figura 29: Redes Cristalinas.



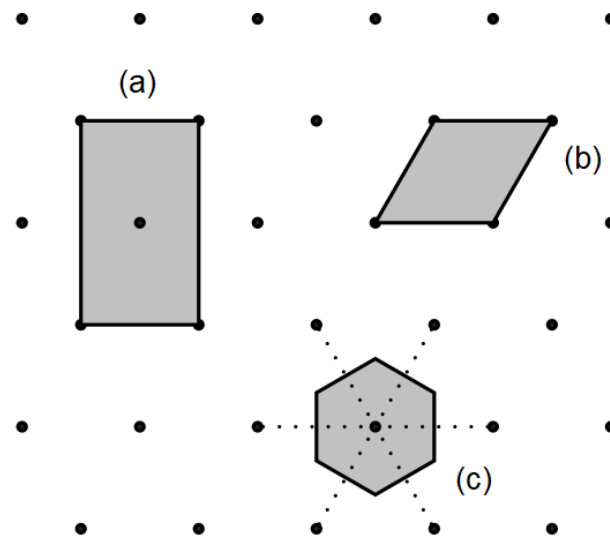
(a) Rede quadrada , (b) Rede triangular, (c) Rede Cúbica Simples,
 (d) Rede Cúbica de Corpo Centrado (CCC), (e) Rede Cúbica de Face Centrada (CFC).

Fonte: O Autor.

A grande vantagem da utilização da célula de Wigner-Seitz é a sua unicidade: é possível determiná-la univocamente traçando retas (para estruturas bidimensionais) ou planos (para tridimensionais) que passam pelo ponto médio do ponto em questão com os vizinhos mais próximos e que seja perpendiculares à reta de menor distância entre os mesmos, conforme ilustrado pela Figura 30. A partir deste procedimento, pode-se rapidamente determinar as células de W-S para redes quadradas, como sendo igualmente quadradas e, com uma análise mais apurada, de algumas estruturas tridimensionais.

Para descrição completa do cristal, é necessário também conhecer o conceito da distribuição de átomos dentro da estrutura. A descrição de objetos na célula unitária com relação ao ponto de referência na célula unitária é conhecida como base. Deste modo, pode ser dito que a posição dos átomos no cristal são descritos satisfatoriamente somente associando a rede (conjunto de pontos) com a base (posição dos átomos a partir dos pontos)

Figura 30: Células unitárias na rede triangular.



(a) Célula unitária convencional, (b) Célula unitária primitiva e (c) célula unitária de Wigner-Seitz.

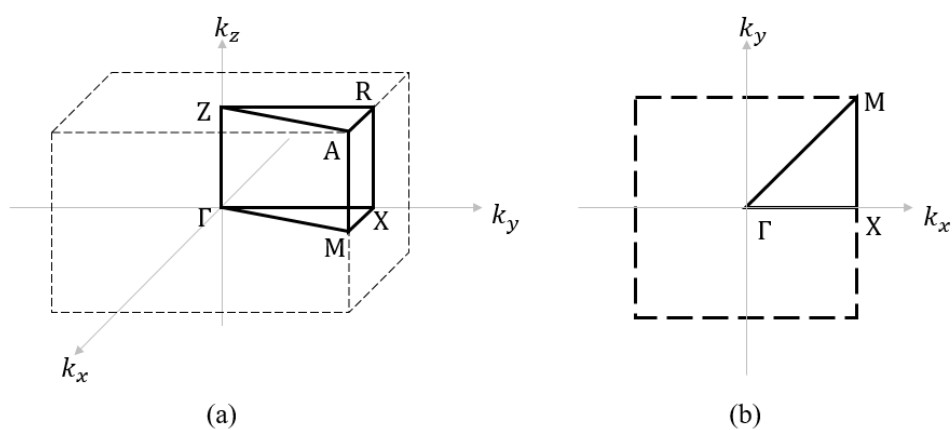
Fonte: Adaptado (SIMON, 2013).

Por vezes, é necessário trabalhar com o cristal em sua rede recíproca, realizando uma transformação que permita utilizar como referência não somente as posições dos átomos, mas o momento dos mesmos. A rede recíproca, de forma mais simples, pode ser também pensada como uma transformada de Fourier da rede direta. Uma transformação na rede direta pode resultar em uma rede de mesma geometria (como no caso da rede cúbica simples, que resulta em uma rede recíproca cúbica simples) ou de geometria distinta (como na rede CCC que gera uma recíproca CFC ou uma rede CFC que gera uma rede recíproca CCC)(ASHCROFT; MERMIN, 1976).

A unidade periódica (ou “célula unitária”) no espaço recíproco é conhecida como zona de Brillouin. É conhecida como “primeira zona de Brillouin” a célula unitária no espaço recíproco, centrado em $k = 0$. Os contornos dessa primeira zona de Brillouin são os pontos onde $k = \pm\pi/a$, definidos em cada ponto. De modo geral, considera-se que a primeira zona de Brillouin corresponde à célula de Wigner-Seitz do espaço recíproco. (SIMON, 2013).

A Figura 31 apresenta duas das zonas de Brillouin mais comuns em supercondutores baseados em ferro: a rede tetragonal simples (a), usada em modelos mais completos que levam em conta todas as camadas do composto e a rede quadrada (b), usada em modelos mais simplificados de condução, seguindo a simetria planar quadrada dos átomos de Fe nestes compostos.

Figura 31: Primeira zona de Brillouin para o sistema tetragonal simples e quadrado (2D)



Representação gráfica da primeira zona de Brillouin para o sistema tetragonal simples (a) e para a rede bidimensional quadrada (b)

ANEXO A – Artigos publicados

FILLIPI KLOS RODRIGUES DE CAMPOS; FERNANDO ZANELLA; C. A. DARTORA, On the Coexistence of Superconductivity and Magnetic Ordering in Unconventional Superconductors, **Brazilian Journal of Physics**, v. 47, n. 2, pp 151-156, Aceito em 21 de Fevereiro de 2017, ISSN 1678-4448, DOI: <https://doi.org/10.1007/s13538-017-0490-3>

DARTORA, C.A.; CAMPOS, F. K. R., On the similarity transformations in second quantized fermion-boson interacting hamiltonian and the BCS theory, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 38, n. 3, e3313, Aceito em 14 de Abril de 2016, ISSN 1806-1117, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2015-0032>

On the Coexistence of Superconductivity and Magnetic Ordering in Unconventional Superconductors

Fillipi Klos Rodrigues de Campos¹ · Fernando Zanella¹ · C. A. Dartora¹

Received: 27 December 2016 / Published online: 21 February 2017
© Sociedade Brasileira de Física 2017

Abstract It is demonstrated that the coexistence of superconductivity and magnetic ordering, occurring, for instance, in iron-based pnictides and uranium compounds, is not forbidden by classical Maxwell's equations and London-type equations. It predicts simply that internal magnetization is allowed but localized magnetic moments are screened at distances of the order of the London penetration depth. A microscopic theory is considered for the case of ferromagnetic ordering, described in simple terms by electron-magnon coupling. For the sake of simplicity, we assume that itinerant electrons are not responsible for the magnetic ordering, but interact with phonon and magnon excitations, leading to an alternative Cooper pair channel. The temperature dependence and the isotope effect of the superconducting gap is also analysed.

Keywords Iron-based superconductors · London equations · Unconventional superconductivity · BCS theory

1 Introduction

The BCS theory of superconductivity is based on effective electron-electron attractive interactions emerging from the exchange of virtual phonons, leading to the formation of the so-called Cooper pairs. It gained a prestigious status

in the scientific community due to its enormous success in explaining the superconducting state of many elements and materials known as conventional superconductors [1–6]. For instance, the BCS theory properly predicts the isotope effect [7–10], known to occur in conventional superconductors, for which the product of the critical superconducting transition temperature T_c and the square root of the mass of lattice ions is a constant, i.e., $T_c\sqrt{M_i} = cte$. Such result is a consequence of electron-electron interaction being mediated by acoustic phonons, although optical phonons can also be responsible for Cooper pair formation in crystals having atoms with distinct masses in the basis, weakening the isotope effect [11]. However, the conventional BCS theory is put into serious difficulties when applied to the so-called high- T_c superconductors, often based on ceramic cuprates [12]. It fails to explain the microscopic mechanisms leading the Cooper pairing in these materials, because of the lack of Fermi surface above T_c in cuprates and the fact that, as is commonly believed, electron-phonon coupling, at least in the acoustic branches, is not strong enough to enhance the critical temperature above $\sim 30\text{K}$ [13, 14]. Attempts to explain the recently reported high- T_c superconductivity at $T_c = 203\text{K}$ in sulfur hydride systems subjected to high pressures based on the conventional BCS mechanism [15], because they exhibit a strong isotope effect when hydrogen is replaced by deuterium, can be considered as an exception regarding the underlying microscopic mechanism describing high- T_c , probably restricted to hydrogen dominant metallic alloys [16, 17]. Disregarding the microscopic mechanism responsible for the Cooper pair formation, from the spin singlet nature of the Cooper pairing in the usual BCS model, one can draw the misleading conclusion that superconductivity and magnetic order cannot coexist, which was a long standing belief in the scientific community,

✉ C. A. Dartora
cadartora@eletrica.ufpr.br

¹ Electrical Engineering Department, Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba, Brazil

overthrown by the experimental discovery of superconductivity in iron-based pnictides (such as LaOFeAs) having antiferromagnetic order [18] and other ferromagnetic compounds [19–31]. Therefore, a correct microscopic theory predicting the mechanism responsible for Cooper pairing and coexistence with a magnetic ordering is demanded. A sort of theories discussing magnetic order and superconductivity coexistence have been proposed over the years [29, 32–39], some of them are known for a long time. For instance, K. Scharnberg and R.A. Klemm [40, 41] used the Gorkov method based on the solution of Green's functions, to obtain the gap equations for a p -wave superconductor, for which a triplet state of the Cooper pairs is assumed. Their theory was used as a possible model for describing ferromagnetic superconductors, such as UGe₂, URhGe and UCoGe [42–44]. Among the most exotic superconductors, there are the heavy fermion superconductors, such as UPt₃, for which topological aspects seem to play a crucial role, but the pairing mechanisms and existence of magnetic order are still unclear [45]. On the other side, the superconducting state of layered superconductors, including cuprates, transition metal dichalcogenides, iron-based pnictides and layered organic materials exhibit remarkable similarities. In iron-based pnictides the antiferromagnetism competing with superconductivity may be attributed to a spin density wave, in close resemblance to what happens in the case of transition metal dichalcogenides, for which it has been shown that charge density waves compete with a superconducting phase [46, 47].

Considering the enormous variety of dissimilar unconventional superconductors, the search for a single non-BCS theory explaining superconductivity in the whole range of unconventional materials from microscopic first principles seems to be an impossible task. Therefore, the primary goal of this letter is to demonstrate that classical Maxwell's equations and London equations do not forbid the coexistence between superconductivity and magnetic ordering. Furthermore, attention is devoted to the problem of a particular class of materials supposed to be described by a microscopic model in which itinerant electrons are not directly responsible for magnetic ordering, but they interact with magnon-like excitations, leading to an alternative Cooper pair formation channel, in competition with phonon-like excitations.

This work is structured as follows: in Section 2, the possibility of coexistence between magnetic order and superconductivity is discussed at a classical level, based on Maxwell's equations. In Section 3, a toy model for a material having ferromagnetic order and superconductivity mediated by phonons as well as magnons will be analysed. Finally, in Section 4, a few remarks and conclusion are added.

2 A Classical Analysis of Magnetic Order and Superconductivity Coexistence

The present analysis starts from the macroscopic Maxwell equations, written below:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (4)$$

where \mathbf{D} is the electric flux density (or displacement vector), \mathbf{E} is the electric field, \mathbf{B} is the magnetic flux density, \mathbf{H} is the magnetic field, ρ is the volumetric charge density and \mathbf{J} is the current density vector. The solution of the above system is possible with the aid of the material constitutive relations. For a superconductor material, the first condition is the vanishing of the electrical resistance, which means that the current density flows without dissipation, i.e.

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = \frac{nq^2}{m} \mathbf{E}, \quad (5)$$

where n is the volumetric density of charge carries having electric charge q and mass m . Additionally, let us assume isotropic constitutive relations of the form:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (6)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (7)$$

where ε is the dielectric permittivity of the medium, μ_0 is the vacuum magnetic permeability and \mathbf{M} is the total magnetization, which takes into account the internal magnetic ordering of the medium and the magnetization produced by the externally applied \mathbf{H} -field. In order to obtain London-type equation for the superconductor, the magnetic field \mathbf{B} is expressed as a function of the magnetic vector potential \mathbf{A} by the usual relation, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, such that (2) is automatically satisfied. The straightforward path to the London equations is to take the curl of (5) and (4), followed by the use of (3), (6) and (7), to obtain:

$$\mathbf{J} = -\frac{nq^2}{m} \mathbf{A}, \quad (8)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{nq^2 \mu_0}{m} \mathbf{A} - \mu_0 \nabla \times \mathbf{M}. \quad (9)$$

It must be pointed out that the displacement current density $\partial \mathbf{D} / \partial t$ is being neglected, which is a good approximation in the slowly time-varying regime. Also, notice that (9) brings an additional term $\mu_0 \nabla \times \mathbf{M}$, when compared to the usual London equations. That sharp difference comes from the fact that the constitutive relation (7) is neglected and Ampère-Maxwell's law (4) is written as $\nabla \times \mathbf{B} =$

$\mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \partial \mathbf{D} / \partial t$ in the conventional derivation of London’s equations, which is certainly an incorrect approach, considering macroscopic Maxwell’s equations. Despite that, the $U(1)$ gauge symmetry breaking, which is a characteristic feature of superconductivity derived from the original London equations, is also warranted here, being implied by the proportionality between \mathbf{J} and \mathbf{A} given by (8). Hence, the Meissner effect is still present for a material with nearly constant internal magnetization, provided that $\frac{nq^2}{m} |\mathbf{A}| \gg |\nabla \times \mathbf{M}|$. The general solution of the above equation for the vector potential can be written as follows:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{-\alpha \cdot \mathbf{r}} + \frac{\mu_0}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \frac{i \mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k})}{k^2 + \alpha^2} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (10)$$

where \mathbf{A}_0 is a constant vector, $\alpha = \sqrt{nq^2 \mu_0 / m} = 1 / \lambda_L$ is the inverse of the London penetration depth λ_L , and from the London gauge, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, one finds that $\alpha \cdot \mathbf{A}_0 = 0$, where $|\alpha| = \alpha$. Notice that a magnetic moment \mathbf{m}_0 located at $\mathbf{r} = 0$, such that $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}_0 \delta^3(\mathbf{r})$, will be “screened” by the superconducting state in a distance corresponding to the London penetration depth, since the poles $\pm i\alpha$ appearing in the integrand of the last term in the RHS of (10), by virtue of the Cauchy’s residue theorem, will lead to exponential damping of the form $e^{-\alpha r}$, after integration. However, the spin-spin interactions take place at very small distances compared to the London penetration depth, allowing for magnetic ordering of the material at small scale.

3 A Simple Microscopic Model for the Coexistence of Ferromagnetism and Phonon-Magnon-Mediated Superconductivity

As previously mentioned in the Introduction, the large variety of distinct superconducting materials, possessing very dissimilar characteristic and crystalline structures, prevents one from being able to build up a single general microscopic theory of superconductivity. Restricting attention to magnetically ordered superconductors, it is possible to observe experimentally antiferromagnetism in iron-based pnictides, such as (Ba, K)Fe₂As₂, or ferromagnetism in UGe₂, URhGe and UCoGe. For the later ones, it is believed that the electrons responsible for transport and magnetic ordering are the same ones, leading to a long-range weak ferromagnetism bearing an Ising symmetry and an anisotropic superconductivity coexisting in the p -wave state [42–44]. Therefore, in order to get a deeper understanding of the superconductivity coexisting with ferromagnetic ordering, it is considered a simple microscopic model, described by the total Hamiltonian $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-p} + \hat{H}_{e-m}$, consisting of

the unperturbed part \hat{H}_0 plus electron-phonon and electron-magnon interactions, \hat{H}_{e-p} and \hat{H}_{e-m} , respectively, explicitly written below:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} (\omega_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}}), \quad (11)$$

$$\hat{H}_{e-p} = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} D_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} [\hat{a}_{\mathbf{q}} - \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger], \quad (12)$$

$$\hat{H}_{e-m} = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} [\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \hat{b}_{\mathbf{q}} - \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow} \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger], \quad (13)$$

where $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ ($\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$) annihilates (creates) an electron with momentum $\hbar \mathbf{k}$, spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$, and energy $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m) \pm \sigma M$, σM is the Zeeman energy due to magnetization M and the sign $+(-)$ corresponds to anti-ferromagnetic (ferromagnetic) coupling of itinerant electrons to localized spins, $\hat{a}_{\mathbf{q}}$ ($\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger$) annihilates (creates) a phonon with momentum $\hbar \mathbf{q}$ and energy $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$, $\hat{b}_{\mathbf{q}}$ ($\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger$) is the annihilation (creation) operator for a magnon possessing momentum $\hbar \mathbf{q}$ and energy $\hbar \Omega_{\mathbf{q}}$, $D_{\mathbf{q}}$ and $J_{\mathbf{q}}$ are the electron-phonon and electron-magnon coupling constants, respectively. From now on $\hbar = 1$ in proper units. In the above model, for the sake of simplicity, it is being assumed that the spins contributing to the magnetic ordering are localized, being described by a Heisenberg Hamiltonian of the form $\hat{H}_{Heis} = -\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, which, after diagonalization through the Holstein-Primakoff transformation and the introduction of magnon variables, leads to $\hat{H}_{Heis} = -AM^2 + \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}}$, where A is some constant and M is again the saturation magnetization of the material. Since the constant $-AM^2$ only sets the energy scale, it is dropped out from \hat{H}_0 . Of course, these assumption poses limitations to the use of the proposed model in describing materials such as UGe₂. In addition, the interaction between itinerant electrons and localized spins is described by the electron-magnon coupling. For the sake of simplicity, the magnon-phonon coupling is being ignored. The hamiltonian hermiticity implies that $D_{\mathbf{q}}^* = D_{-\mathbf{q}}$ and $J_{\mathbf{q}}^* = J_{-\mathbf{q}}$. Following a straightforward procedure, the perturbation $\hat{V} = \hat{H}_{e-p} + \hat{H}_{e-m}$ can be eliminated to first order in the couplings $D_{\mathbf{q}}$ and $J_{\mathbf{q}}$ by a similarity transformation $\hat{H}' = e^{\hat{S}} \hat{H} e^{-\hat{S}}$, such that $\hat{V} + [\hat{S}, \hat{H}_0] = 0$ and $\hat{H}' \approx \hat{H}_0 + \frac{1}{2} [\hat{S}, \hat{V}] = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}$. After a little bit of algebra, one obtains the following electron-electron interaction Hamiltonian:

$$\hat{H}_{int} = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{c}_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},-\sigma}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},-\sigma} - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} W_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \hat{c}_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow}, \quad (14)$$

where $V_{\mathbf{kq}}$ and $W_{\mathbf{kq}}$ are the effective couplings corresponding to the electron-electron scattering by exchange of virtual phonons and magnons, respectively, given by:

$$V_{\mathbf{kq}} = \frac{|D_{\mathbf{q}}|^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\omega_{\mathbf{q}}^2 - [(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2)/(2m)]^2}, \tag{15}$$

$$W_{\mathbf{kq}} = \frac{|J_{\mathbf{q}}|^2 (\Omega_{\mathbf{q}} \pm 2M)}{(\Omega_{\mathbf{q}} \pm 2M)^2 - [(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2)/(2m)]^2}. \tag{16}$$

The attractive electron-electron interaction by exchange of virtual phonons is already present in the conventional BCS theory and occurs for $\omega_{\mathbf{q}} > |(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2)/(2m)|$. On the other hand, the exchange of virtual magnons introduces an alternative channel for Cooper pairing, competing with the phonon-mediated interaction. It can produce an attractive interaction in two distinct situations: (i) $\Omega_{\mathbf{q}} \pm 2M > 0$ and $|\Omega_{\mathbf{q}} \pm 2M| > |(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2)/(2m)|$, or (ii) $\Omega_{\mathbf{q}} \pm 2M < 0$ and $|\Omega_{\mathbf{q}} \pm 2M| < |(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2)/(2m)|$. Considering the above mentioned scenario, the total electron-electron coupling $U_{\mathbf{kq}}$ is given by the superposition of phonon and magnon-mediated couplings, $U_{\mathbf{kq}} = (V_{\mathbf{kq}} + W_{\mathbf{kq}})$. Notice that an isotope effect is allowed by the phonon-mediated part due to the fact that phonon-dispersion relation $\omega_{\mathbf{q}} = c_s |\mathbf{q}|$ depends on the masses of the lattice ions, c_s is the speed of sound in the material, but it has no contribution from magnon-mediated interactions, since the magnon-dispersion relation $\Omega_{\mathbf{q}} = |\mathbf{q}|^2/(2m_b)$ does not depend on the ion masses. Therefore, the isotope effect is expected to diverge from the BCS theory prediction (constancy of the product $T_c \sqrt{M_i}$). Unlike the BCS theory, for which the effective coupling is assumed to be constant, the constancy of $U_{\mathbf{kq}}$ no longer holds in the whole range of attractive interactions, due to the fact that the Debye frequencies for phonons and magnons are distinct in general, and $V_{\mathbf{kq}}$ and $W_{\mathbf{kq}}$ will be distinct functions of momentum and energy. In order to achieve a superconducting state, the total coupling $U_{\mathbf{kq}}$ must be positive in some range of energies in the vicinity of the Fermi level, i.e. $V_{\mathbf{kq}} + W_{\mathbf{kq}} > 0$. From a conservative point of view, it is legitimate to assume that phonon-mediated coupling will satisfy the condition $V_{\mathbf{kq}} > 0$ for energies ranging between $E_F - \omega_D$ and $E_F + \omega_D$, where ω_D is the Debye energy of acoustic phonons, which is typically in the range of 20 – 50 meV. Meanwhile, the Debye energy of magnons can be as high as 240 meV, but usually it does not exceed 80 meV. This way, three distinct scenarios are possible: (i) a constructive interference between phonon and magnon-mediated processes provided that $W_{\mathbf{kq}}$ is also positive for some energy range, which will enhance the superconducting gap and raise the critical temperature T_c ; (ii) a destructive interference for $W_{\mathbf{kq}}$ assuming a negative value, but still allowing a superconducting state for $V_{\mathbf{kq}} > |W_{\mathbf{kq}}|$, in which case the superconducting gap and critical temperature are

lowered by the magnon-mediated interaction; (iii) a destructive interference for $W_{\mathbf{kq}} < 0$ and $V_{\mathbf{kq}} < |W_{\mathbf{kq}}|$, such that superconductivity is suppressed and cannot coexist with magnetic ordering. Of course, the last case is of no relevance for the present contribution.

The most interesting situation is clear that one of constructive interference between phonon- and magnon-mediated interactions, for which the superconductivity is enhanced and the isotope effect diverges from the BCS prediction. Assuming the usual singlet state for the Cooper pairs, one can write the interaction Hamiltonian as follows:

$$\hat{H}_{int} = - \sum_{\mathbf{kk}'} U_{\mathbf{kk}'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}. \tag{17}$$

Adopting the formalism devised by P.W. Anderson and N.N. Bogolyubov, the total Hamiltonian $\hat{H}_0 + H_{int}$ for the electrons can be mapped to a pseudo-spin system [1], by making the replacements $\hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} = \sigma_{\mathbf{k}}^+$ $(\sigma_{x\mathbf{k}} + i\sigma_{y\mathbf{k}})/2$ and $\sigma_{z\mathbf{k}} = 1 - \sum_{\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$, which yields:

$$\hat{H} = - \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \sigma_{z\mathbf{k}} - \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{kk}'} U_{\mathbf{kk}'} [\sigma_{x\mathbf{k}} \sigma_{x\mathbf{k}'} + \sigma_{y\mathbf{k}} \sigma_{y\mathbf{k}'}], \tag{18}$$

where $\sigma_{x\mathbf{k}}, \sigma_{y\mathbf{k}}$ and $\sigma_{z\mathbf{k}}$ are the Pauli matrices and $\varepsilon_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} - E_F$ is the energy relative to the Fermi level E_F . The above Hamiltonian can be exactly diagonalized within the mean field approximation, assuming that the average of pseudo-spins in the y-axis vanishes, $\langle \sigma_{y\mathbf{k}} \rangle = 0$ and defining the gap function below:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{kk}'} \langle \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{kk}'} \langle \sigma_{x\mathbf{k}'} \rangle, \tag{19}$$

which corresponds to solving the problem of a collection of uncoupled spin-1/2 systems in the presence of a pseudo-magnetic field $B_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{z} + \Delta_{\mathbf{k}} \hat{x}$. This way, the energy eigenvalues are $\pm \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$. Making the replacement $\sum_{\mathbf{k}'} \rightarrow \int d\epsilon \rho(\epsilon)$, where $\rho(\epsilon)$ is the density of states of itinerant electrons, and taking the thermal average, the gap equation reads:

$$\Delta(\varepsilon) = \int d\epsilon \rho(\epsilon) U(\varepsilon, \epsilon) \Delta(\epsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(\epsilon)}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(\epsilon)}}, \tag{20}$$

where $\beta = 1/(k_B T)$ is the reciprocal temperature. The above integral equation must be solved self-consistently. Since phonon and magnon Debye energies can differ significantly, in general, one can assume that the coupling parameter has the form below:

$$U(E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{k}'}) = \begin{cases} U_1, & |E_{\mathbf{k}}|, |E_{\mathbf{k}'}| < \omega_1 \\ U_2, & \omega_1 < |E_{\mathbf{k}}|, |E_{\mathbf{k}'}| < \omega_2 \\ 0, & |E_{\mathbf{k}}|, |E_{\mathbf{k}'}| < \omega_2 \end{cases} \tag{21}$$

where U_1 and U_2 are positive constants and $\omega_1 = \min(\omega_D, \Omega_D)$, $\omega_2 = \max(\omega_D, \Omega_D)$, being $\omega_D(\Omega_D)$ the Debye energy of phonons (magnons). As a result of $\omega_1 \neq \omega_2$, at least two distinct solutions for the superconducting gap, Δ_1 and Δ_2 , may occur. For the sake of simplicity, it is assumed that $\omega_D \approx \Omega_D$, then $U_1 \approx U_2 = U$, but the individual couplings V and W can be distinct. This way, a gross approximation is obtained by averaging the Debye frequency of phonons and magnon as $\omega_0 = (\omega_D V + \Omega_D W)/(V + W)$ and taking $\pm\omega_0$ as the limits of integration, while considering a nearly constant density of states in the neighborhood of the Fermi level, $\rho(\epsilon) \approx \rho_F$. The result is:

$$1 = \rho_F U \sinh^{-1} \left(\frac{\beta \omega_0}{\sqrt{\beta^2 \Delta^2 + 4}} \right). \quad (22)$$

For temperatures well below the critical temperature, $T \ll T_c$ one gets the gap equation:

$$\Delta = 2 \frac{\omega_D V + \Omega_D W}{(V + W)} e^{-1/(\rho_F U)}. \quad (23)$$

Notice that the gap function Δ no longer satisfies the BCS prediction for the isotope effect. As a matter of fact, the acoustic phonon frequency ω_D is a function of $M_i^{-1/2}$ and the gap is to be proportional to the transition temperature T_c , but the magnon frequency Ω_D does not depend on the ionic mass, while optical phonon frequency depends on some form of reduced mass of the atomic elements constituting the basis for the Bravais lattice, which breaks the constancy of the product $T_c M_i^{-1/2}$. Nonetheless, the constructive interference between phonon- and magnon-mediated processes enhances the superconductivity by raising the critical temperature and superconducting gap, since the exponential factor $e^{-1/(\rho_F U)}$ increases with the augment of the coupling $U = V + W$. It is important to point out that the above model is not too sensible to specific features of the material, such as crystalline structure, type of magnetic order and so on. As a matter of fact, it can be considered an advantage of above model to some extent, since it can be applied to ferromagnetic as well as anti-ferromagnetic superconductors, i.e., to UGe_2 as well as to iron-based pnictides, provided that the characteristic features of a particular scenario are encoded in the magnon energy-momentum-dispersion relation. Recent studies conducted on the iron-based superconductor $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ shown a transition temperature around 38K and the breaking of the isotope effect, even showing an inverse effect [48], suggesting that the superconducting mechanism cannot be understood by means of the conventional BCS theory.

4 Conclusion

In summary, in the present manuscript, it was demonstrated that the coexistence of superconductivity and magnetic ordering, which is experimentally verified in iron compounds, is not forbidden by classical Maxwell's equations and London-type equations. The internal magnetization is allowed but localized magnetic moments are screened at distances of the order of the London penetration depth, but spin-spin interactions usually take place at distances shorter than that. A microscopic theory was considered for the case of ferromagnetic ordering, described in simple terms by an electron-magnon coupling. Therefore, the Cooper pairing has two concurrent channels, based on phonon-mediated and magno-mediated electron-electron interactions. The transition temperature and the superconducting gap may not obey the isotope effect law predicted by the conventional BCS theory. For the constructive interference of magnons and phonons, the superconducting gap and transition temperature can be raised, leading to high- T_c superconductivity.

Acknowledgments C.A. Dartora would like to thank the Brazilian agency CNPq for partial financial support through grant and scholarship CNPq 471521/2013-2 and 301894/2014-0.

References

1. C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*, 1st ed. (John Wiley and Sons, 1963)
2. A. Altland, B. Simons, *Condensed Matter Field Theory*, 2nd edn. (Cambridge University Press, 2010)
3. O. Madelung, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd edn (Springer, Berlin, 1996)
4. M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd edn. (Dover Publications 2004, Under Permission of Mcgraw-Hill, New York)
5. J.R. Schrieffer, M. Tinkham, Rev. Mod. Phys. **71**, S313 (1999)
6. J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
7. E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950)
8. E. Maxwell, M. Strongin, T.B. Reed, Phys. Rev. **166**, 457 (1968)
9. J. de Launay, Phys. Rev. **93**, 661 (1954)
10. A. Bill, V.Z. Kresin, S.A. Wolf, Phys. Rev. B **57**, 10814 (1998)
11. H. Rietschel, Z. Physik B **22**, 133 (1975)
12. K.A. Müller, J.G. Bednorz, Science **237**, 1133 (1987)
13. A. Mann, Nature **475**, 280 (2011)
14. W.L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968)
15. A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015)
16. N.W. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968)
17. N.W. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. **92**, 187002 (2004)
18. C. de la Cruz, Q. Huang, J.W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J.L. Zarestky, H.A. Mook, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, P. Dai, Nature **453**, 899 (2008)
19. P. Steiner, D. Gumprecht, S. Hüfner, Phys. Rev. Lett. **30**, 1132 (1973)
20. H. Hosono, K. Tanabe, E. Takayama-Muromachi, H. Kageyama, S. Yamanaka, H. Kumakura, M. Nohara, H. Hiramatsu, S. Fujitsu, Sci. Technol. Adv. Mater. **16**, 033503 (2015)

21. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008)
22. S. Medvedev, T.M. McQueen, I.A. Troyan, T. Palasyuk, M.I. Eremets, R.J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, C. Felser, *Nat. Mater.* **8**, 630 (2009)
23. X.H. Chen, T. Wu, G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, D.F. Fang, *Nature* **453**, 761 (2008)
24. P.M. Shirage, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, *Phys. Rev. B* **78**, 172503 (2008)
25. K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A.M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, C.-W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107007 (2008)
26. J.H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P.C.W. Chu, A.M. Guloy, *Phys. Rev. B* **78**, 060505 (2008)
27. T.R. Kirkpatrick, D. Belitz, *Phys. Rev. B* **67**, 024515 (2003)
28. D.A. Dikin, M. Mehta, C.W. Bark, C.M. Folkman, C.B. Eom, V. Chandrasekhar, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056802 (2011)
29. N.I. Karchev, K.B. Blagoev, K.S. Bedell, P.B. Littlewood, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 846 (2001)
30. W.-H. Li, C.-W. Wang, C.-Y. Li, C.K. Hsu, C.C. Yang, C.-M. Wu, *Phys. Rev. B* **77**, 094508 (2008)
31. A. Ptok, M.M. Maska, M. Mierzejewski, *Phys. Rev. B* **84**, 094526 (2011)
32. B.T. Matthias, H. Suhl, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 51 (1960)
33. D.K. Finnemore, D.C. Hopkins, P.E. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 891 (1965)
34. J. Ashkenazi, C.G. Kuper, A. Ron, *Phys. Rev. B* **28**, 418 (1983)
35. M.J. Nass, K. Levin, G.S. Grest, *Phys. Rev. B* **23**, 1111 (1981)
36. W. Zhang, C.A.R. Sá de Melo, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 047001 (2006)
37. M. Sgrist, K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991)
38. E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 849 (2013)
39. D.J. Scalapino, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383 (2012)
40. K. Scharnberg, R.A. Klemm, *Phys. Rev. B* **22**, 5233 (1980)
41. K. Scharnberg, R.A. Klemm, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2445 (1985)
42. F. Hardy, A.D. Huxley, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247006 (2005)
43. A. de Visser, N.T. Huy, A. Gasparini, D.E. de Nijs, D. Andreica, C. Baines, A. Amato, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167003 (2009)
44. D. Aoki, J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011003 (2012)
45. Y. Machida, A. Itoh, Y. So, K. Izawa, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Onuki, Y. Tsutsumi, K. Machida, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 157002 (2012)
46. R.A. Klemm, *Phys. C* **341–348**, 839 (2000)
47. R.A. Klemm, *Phys. C* **514**, 86 (2015)
48. P.M. Shirage, K. Kihou, K. Miyazawa, C.-H. Lee, H. Kito, Y. Yoshida, H. Eisaki, Y. Tanaka, A. Iyo, *Phys. C: Supercond.* **470**, S291 (2010)

On the similarity transformations in second quantized fermion-boson interacting hamiltonian and the BCS theory

Sobre a transformação de similaridade em sistemas férmion-bóson interagentes na segunda quantização e a teoria BCS

C.A. Dartora*, Fillipi Klos Rodrigues de Campos

Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná, PR, Brasil

Received on December 28, 2015. Revised on April 4, 2016. Accepted on April 14, 2016

Uma transformação de similaridade é uma relação de equivalência entre matrizes quadradas que preserva o determinante, traço e autovalores da matriz, tendo papel fundamental na mecânica quântica para fins de simplificar sistemas hamiltonianos muito complexos, o que permite melhorar de forma significativa as soluções analíticas no uso de teoria de perturbações. Um exemplo prototípico desse tipo é a teoria BCS para a supercondutividade convencional, derivada de uma transformação de similaridade da interação elétron-fônon original, escrita na forma de segunda quantização. Nesse trabalho, discutimos o método geral para escrever o operador de transformação de similaridade na forma de segunda quantização, permitindo reescrever o hamiltoniano de interação entre férmions e bósons, obtendo uma teoria efetiva em que somente os graus de liberdade de interesse são retidos depois da transformação.

Palavras-chave: sistemas férmion-bóson, transformações de similaridade, segunda quantização, supercondutividade.

A similarity transformation is an equivalence relation between square matrices which preserves determinant, trace and eigenvalues, playing a key role in quantum mechanics in simplifying complex hamiltonian systems and improving analytical results attainable from the use of perturbation theory. As a prototypical example, the conventional BCS theory of superconductivity is usually derived from a similarity transformation of the original electron-phonon hamiltonian, written in second quantized version. Here we discuss the general method for writing the similarity transformation operator in second quantized form, allowing one to recast a hamiltonian describing an interacting fermion-boson system into an effective theory in which only the desired degrees of freedom are kept after the transformation.

Keywords: fermion-boson systems; similarity transformation; second quantization; superconductivity.

1. Introduction

There is little room for controversy in stating that fermion-boson interacting systems are among the most general problems in physics, since they can be used to describe almost everything in the real world, at least at a quantum-mechanical level. For instance, in the standard model of elementary particles the interaction between fermions (electrons, neutrinos and quarks) are mediated by the so-called gauge bosons (photons, gluons and so on) [1–3]. In cavity quantum electrodynamics problems, fermion states

in a multilevel system are coupled via photons, leading to a large class of problems that can be mapped to the Jaynes-Cummings models [4, 5]. Electronic transport properties are affected by electron-phonon coupling in solids, leading to the phenomenon of superconductivity in many materials [6–8]. Despite the apparent simplicity of fermion-boson models when written in second quantization formalism, the vast majority of these problems are not solvable in an exact manner and, therefore, demand clever methods and mathematical tricks in order to obtain an analytically tractable perturbation scheme, allowing one to predict meaningful physical results.

*Endereço de correspondência: cadartora@eletrica.ufpr.br.

As a matter of fact, the term *second quantization* is synonymous to quantum field theory, which naturally describes many-body problems and can be represented in two very dissimilar but otherwise equivalent ways, to be known [1–3, 9, 10]: i) Feynman path integral formulation, based on “sum over histories”, which is beyond the scope of the present contribution and ii) canonical quantization formalism, firmly grounded on the use of the so-called creation and annihilation operator algebra. While Feynman formalism deals with gaussian integration gymnastics [10], one of the most important mathematical tool for the canonical formalism is the similarity transformation of the hamiltonian. A similarity transformation is an equivalence relation between square matrices which preserves all the relevant information in quantum mechanics, i.e., matrix determinant, trace and eigenvalues. It can be used to promote a change of basis or a symmetry transformation [11,12], leading to an equivalent hamiltonian, in which the terms **too complicated to be dealt with** are completely eliminated, at least in first order of a perturbation series expansion, thusly simplifying the problem. In the canonical formalism, the conventional BCS theory of superconductivity is usually derived from a similarity transformation of the original electron-phonon hamiltonian [12].

In the present contribution, we discuss the general method for writing similarity transformation operators in second quantized form, allowing one to recast a hamiltonian describing an interacting fermion-boson system into an effective theory, in which only the desired degrees of freedom are kept after the transformation. The proposed rule of thumb is applied to the problem of electron-phonon interactions in obtaining the BCS theory of superconductivity.

The content of this paper is organized in the following way: in the next Section we will introduce and briefly discuss the fermion-boson general problem in the canonical formalism. In Section 3 the general method for obtaining similarity transformation operators in second-quantized version is presented. Section 4 brings the application of the method to the BCS theory of superconductivity and, finally, in the last Section a few conclusions and remarks are added.

2. The general form of fermion-boson interacting hamiltonians

Our primary interest is in the problem of fermion-boson interacting systems, described by the follow-

ing general hamiltonian:

$$\hat{H} = \sum_i E_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \sum_n \hbar\omega_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n + \sum_{ijn} [\gamma_{ijn} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_n + \gamma_{ijn}^* \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{a}_n^\dagger], \quad (1)$$

where E_i are the energy eigenstates of the fermionic degrees of freedom with a set of quantum numbers labeled by the index i , $\hbar\omega_n$ is the energy of a bosonic state with quantum numbers labeled by n and γ_{ijn} is the fermion-boson coupling parameter, depending on the bosonic quantum number, \hat{c}_i (\hat{c}_i^\dagger) is a fermionic operator which annihilates (creates) a fermion in the i -th quantum state, while \hat{a}_i (\hat{a}_i^\dagger) is a bosonic annihilation (creation) operator. Fermionic operators must obey the following anti-commuting algebra:

$$\{\hat{c}_i, \hat{c}_j\} = \{\hat{c}_i^\dagger, \hat{c}_j^\dagger\} = 0, \quad (2)$$

$$\{\hat{c}_i, \hat{c}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad (3)$$

where $\{A, B\} = AB + BA$ is the anti-commutator for any two operators A and B , δ_{ij} is the Kronecker delta function, yielding 1(0) for $i = j$ ($i \neq j$). By contrast, bosonic operators obey a commuting algebra, explicitly written below:

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j] = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0, \quad (4)$$

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad (5)$$

where $[A, B] = AB - BA$ is the commutator of A and B . The number operators are defined as $\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$ and $\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n$ for fermions and bosons, respectively.

In the above hamiltonian, the first term, $\sum_i E_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$, is related to the fermion system alone, whose energies are supposed to be exactly known. The second term, $\sum_n \hbar\omega_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n$, is related to the energy of the bosonic degrees of freedom, and it conserves the boson number, since it is diagonal in the number representation. The last terms represent the fermion-boson interaction, which permits non-conservation of the boson number. For instance, the term $\gamma_{ijn} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_n$ represents the transition of the fermion from the j -th state to the i -th state by absorbing a boson with quantum number n . The last term $\gamma_{ijn}^* \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{a}_n^\dagger$ represents the fermion transition with boson emission. In either case, it is clear that the total boson number is not preserved, i.e., states with distinct boson number are coupled due to the interaction. It is usually the case that

the fermion-boson interaction is weak and can be treated as a small perturbation, which is known as the weak coupling limit.

3. The general method of similarity transformation

As the starting point, consider the following hamiltonian:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} , \tag{6}$$

where \hat{H}_0 is an unperturbed hamiltonian and \hat{V} is the perturbation, usually responsible for the interactions. The parameter λ is used to control the intensity of the perturbation term. For $\lambda \rightarrow 0$ interactions are absent, but for small λ perturbation theory is generally valid, while for $\lambda \rightarrow \infty$ the system is dominated by the interaction term and perturbation theory breaks down. In order to solve the problem in the weak coupling limit ($\lambda < 1$), we assume the eigenstates of \hat{H}_0 are known, and therefore we want to eliminate the perturbation term \hat{V} , at least to first order in the coupling parameter λ . This way, in the transformed hamiltonian the perturbation will appear only at the next leading order, which is λ^2 . If necessary, the next leading order can also be eliminated by continuing the transformation procedure to be described below. Elimination of \hat{V} to first order in λ is accomplished by applying a similarity transformation to \hat{H} , as follows:

$$\hat{H}' = e^{\hat{S}} \hat{H} e^{-\hat{S}} . \tag{7}$$

Notice that, since the hamiltonian must be hermitian in quantum mechanics and $e^{\hat{S}}$ must be an unitary operator, the matrix \hat{S} must obey the relation $\hat{S}^\dagger = -\hat{S}$. Expanding the above equation in Taylor series yields:

$$\hat{H}' = \left(1 + \hat{S} + \frac{1}{2!} \hat{S}^2 + \dots \right) \hat{H} \left(1 - \hat{S} + \frac{1}{2!} \hat{S}^2 + \dots \right) , \tag{8}$$

which can be promptly recast into the following form:

$$\hat{H}' = \hat{H} + [\hat{S}, \hat{H}] + \frac{1}{2} [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}]] + \dots \tag{9}$$

After inserting (6) into the above equation, we get:

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} + [\hat{S}, \hat{H}_0] + \lambda [\hat{S}, \hat{V}] + \frac{1}{2} [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}_0]] + \lambda [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{V}]] \dots \tag{10}$$

Going further, the term $\lambda \hat{V}$ can be eliminated from the problem to first order in λ by making:

$$\lambda \hat{V} + [\hat{S}, \hat{H}_0] = 0. \tag{11}$$

Looking at the above equation, it is clear that \hat{S} will depend linearly on λ . Using the set of \hat{H}_0 eigenstates, satisfying the eigenvalue equation below,

$$\hat{H}_0 |m\rangle = E_m |m\rangle , \tag{12}$$

we can straightforwardly solve the equation (11) for the operator \hat{S} , being the result:

$$\hat{S} = \lambda \sum_{m,n} \frac{\langle m | \hat{V} | n \rangle}{E_m - E_n} |m\rangle \langle n| . \tag{13}$$

Making use of (11), we can rewrite the transformed hamiltonian \hat{H}' in the following way:

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \frac{\lambda}{2} [\hat{S}, \hat{V}] + \dots \tag{14}$$

Now the perturbation is in the term $\frac{\lambda}{2} [\hat{S}, \hat{V}]$, which depends on λ^2 . It must be pointed out that the quantum state of \hat{H} satisfying the equation $\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$ is also transformed, $|\psi'\rangle = e^{\hat{S}} |\psi\rangle$, but it possesses the same energy eigenvalue E .

Next, we turn our attention to the form of the transformation matrix \hat{S} given by equation (13) and its connection to the fermion-boson problem. The term $|m\rangle \langle n|$ can be interpreted as an operator which annihilates the initial state $|n\rangle$ and creates the final state $|m\rangle$. It is weighted by the matrix element $\langle m | \hat{V} | n \rangle$ of the perturbation operator \hat{V} divided by the energy difference ($E_m - E_n$) between final and initial states. It is our aim to write \hat{S} as a second-quantized operator, observing the form of the perturbation operator \hat{V} . To do that, we must replace $|m\rangle \langle n|$ in (13) by creation and annihilation operators exactly in the same order as they appear in the operator \hat{V} . The energy difference $E_m - E_n$ can be easily calculated considering the total number of particles appearing in the final and initial states. Let us consider the fermion-boson hamiltonian (1) written as follows:

$$\hat{H}_0 = \sum_i E_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \sum_n \hbar \omega_n \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n , \tag{15}$$

$$\lambda \hat{V} = \sum_{ijn} [\gamma_{ijn} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_n + \gamma_{ijn}^* \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{a}_n^\dagger] . \tag{16}$$

Taking a closer look at the term $\gamma_{ijn} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_n$ in \hat{V} , we know that it will annihilate a boson in the n -th state

and a fermion in the j -th state, creating a fermion in the i -th final state. Therefore, the initial energy of the fermion-boson system is $E_0 + E_j + \hbar\omega_n$ and the final energy is $E_0 + E_i$, where E_0 is the sum of all other energies in the system, not involved in this specific interaction process. The energy difference between final and initial states will be given by $E_i - E_j - \hbar\omega_n$. In writing down the matrix \hat{S} , this term will show up as $\gamma_n \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_n / (E_i - E_j - \hbar\omega_n)$. Taking into consideration the above discussion, we prescribe, as a rule of thumb, a direct method for obtaining \hat{S} , as follows: i) write down the perturbation operator \hat{V} for \hat{S} and ii) divide each term by the energy difference between final and initial states produced by that specific term. It is easy to see that for the perturbation (16) the transformation matrix \hat{S} will be given by:

$$\hat{S} = \sum_{ijn} \left[\frac{\gamma_{ijn} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_n}{E_i - E_j - \hbar\omega_n} + \frac{\gamma_{ijn}^* \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{a}_n^\dagger}{E_j - E_i + \hbar\omega_n} \right]. \quad (17)$$

The interested reader is encouraged to demonstrate explicitly that the above expression for \hat{S} exactly solves equation (11), provided the knowledge of the fermionic and bosonic relations (2)-(5 and the Hamiltonian (6), conveniently splitted as (15) and (16).

Notice that the prescribed method for writing down \hat{S} works for very general situations. For the sake of simplicity, consider the boson hamiltonian below:

$$\hat{H} = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \gamma(\hat{a} + \hat{a}^\dagger). \quad (18)$$

Indeed, the above problem is a trivial one, since it can be exactly diagonalized by the replacement $\hat{a} \rightarrow \hat{a} - \gamma/\hbar\omega$, leading to $\hat{H} = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} - \gamma^2/(\hbar\omega)$, but we will use the similarity transformation method in order to eliminate the perturbation $\hat{V} = \gamma(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$. Following the above mentioned prescription, we write down the matrix \hat{S} :

$$\hat{S} = -\frac{\gamma}{\hbar\omega} \hat{a} + \frac{\gamma}{\hbar\omega} \hat{a}^\dagger. \quad (19)$$

It is straightforward to show that the energy difference between final and initial state due to the term $\gamma \hat{a}$ is $-\hbar\omega$, since initially there are n bosons of energy $\hbar\omega$ and, after annihilation of one boson we are left with $n - 1$ bosons, leading to an energy deficit of $\hbar\omega$. Inserting (18) and (19) into (14) and

making use of $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ we obtain:

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \hat{H}_0 + \frac{1}{2}[\hat{S}, \hat{V}] \\ &= \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{\gamma^2}{2\hbar\omega} (-[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}]) \\ &= \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} - \frac{\gamma^2}{\hbar\omega}, \end{aligned} \quad (20)$$

which is the exact result in this particular case.

In the next Section we will use the method described here to obtain the BCS hamiltonian describing conventional superconductivity.

4. The conventional BCS superconductivity theory

The BCS theory successfully explains the conventional superconductivity of materials, by considering attractive electron-electron interactions mediated by the exchange of virtual phonons (the quantized excitations of lattice vibrations), which leads to the formation of the so-called Cooper pairs, a **bound** state of electrons in momentum space. The starting point of the BCS theory is the electron-phonon Hamiltonian [12]:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}}, \quad (21)$$

$$\lambda \hat{V} = i \sum_{\mathbf{kq}} D_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} [\hat{a}_{\mathbf{q}} - \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger]. \quad (22)$$

where $\hat{c}_{\mathbf{k}} (\hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger)$ annihilates (creates) an electron (fermion) with momentum $\hbar\mathbf{k}$ (and spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$, which is being omitted) and energy $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$, $\hat{a}_{\mathbf{q}} (\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger)$ annihilates (creates) a phonon (boson) with momentum $\hbar\mathbf{q}$ and energy $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, the parameter $D_{\mathbf{q}}$ is the electron-phonon coupling and depends only on the phonon momentum $\hbar\mathbf{q}$, not on the electronic momentum $\hbar\mathbf{k}$, in the present case. It is left as an exercise to show that the requirement of hermiticity of the hamiltonian leads to the condition $D_{\mathbf{q}}^* = D_{-\mathbf{q}}$. Using the prescription described in the previous Section we can easily write down the transformation matrix \hat{S} :

$$\begin{aligned} \hat{S} &= i \sum_{\mathbf{kq}} D_{\mathbf{q}} \left[\frac{\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right], \end{aligned} \quad (23)$$

where we have used the fact that $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$. Going further, we need to determine $[\hat{S}, \lambda \hat{V}]$ in order to obtain \hat{H}' . The result is:

$$[\hat{S}, \lambda \hat{V}] = - \sum_{\mathbf{kq}} \sum_{\mathbf{k'q'}} D_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}'} (A_1 - A_2 - A_3 + A_4), \tag{24}$$

where we defined the terms below

$$A_1 = \frac{[\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{q}}, \hat{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{q}'}]}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}}, \tag{25}$$

$$A_2 = \frac{[\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{q}}, \hat{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{-\mathbf{q}'}^\dagger]}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}}, \tag{26}$$

$$A_3 = \frac{[\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger, \hat{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{q}'}]}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}}, \tag{27}$$

$$A_4 = \frac{[\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger, \hat{c}_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{-\mathbf{q}'}^\dagger]}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}}. \tag{28}$$

As a final step, we want to retain only fermionic degrees of freedom by tracing out the phonon variables. It can be done by averaging phonon operators in the canonical ensemble, for which the density matrix is written as $\hat{\rho} = e^{-\beta \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}}} / \text{tr}(e^{-\beta \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}}})$, where $\beta = 1/(k_B T)$ is the reciprocal of the temperature. Notice that the terms A_1 and A_4 vanish by virtue of the trace properties $\text{tr}(\hat{\rho} \hat{a}_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}'}) = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}'}) = 0$. The remaining terms must be carefully calculated, taking into account that in the canonical ensemble $\text{tr}(\hat{\rho} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}'}) = \hat{n}_{\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}$ for phonon operators. The commutators appearing in A_3 and A_4 are of the form below:

$$[\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{a}_m, \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l \hat{a}_n^\dagger] = \delta_{m,n} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_m [\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j, \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l], \tag{29}$$

where $i = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, $j = \mathbf{k}$ and so on. The commutator $[\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j, \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l]$ can be handled with the help of the following identity:

$$[AB, CD] = A\{B, C\}D - \{A, C\}BD + CA\{B, D\} - C\{A, D\}B. \tag{30}$$

The last steps towards the BCS hamiltonian are left as an exercise, but the result $\hat{H}' = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} [\hat{S}, \lambda \hat{V}]$, after averaging over the phonon operators, is shown below:

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}' c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}} |D_{\mathbf{q}}|^2 \times \left[\frac{\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} - \frac{\hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right], \tag{31}$$

where $E_{\mathbf{k}}'$ is the electron energy, corrected by phonon interactions:

$$E_{\mathbf{k}}' = E_{\mathbf{k}} - 2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{q}} |D_{\mathbf{q}}|^2 (E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2}, \tag{32}$$

$n_{\mathbf{q}} = \text{tr}(\hat{\rho}_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}}) = 1/(e^{\beta \hbar\omega_{\mathbf{q}}} - 1)$ is the phonon number. At $T = 0$ the phonon number vanishes for any \mathbf{q} and the electron-phonon interactions does not produce any effect on the electron energy, i.e., $E_{\mathbf{k}}' = E_{\mathbf{k}}$, but for higher temperatures it deviates from the parabolic energy-momentum dispersion relation, which is characteristic of non-relativistic free particles. Now we will put the effective electron-electron interaction, by making some rearrangements in the last term in (31). Using the fermionic relations one can rewrite $\hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}}$ as follows:

$$\begin{aligned} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} &= \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger (\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'}) \hat{c}_{\mathbf{k}}, \\ &= \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} - \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}'}, \\ &= \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} - \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger (\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger) \hat{c}_{\mathbf{k}'}, \\ &= \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} - \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'-\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \\ &+ \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'}, \end{aligned} \tag{33}$$

Inserting this last result into equation (31) one can show that:

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}'' c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}} V_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'}, \tag{34}$$

where $E_{\mathbf{k}}''$ is the re-corrected electron energy, given by:

$$E_{\mathbf{k}}'' = E_{\mathbf{k}}' - \sum_{\mathbf{q}} |D_{\mathbf{q}}|^2 \frac{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2}, \tag{35}$$

and $V_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}}$ is the effective coupling resulting from the (virtual) phonon exchange, firstly derived by J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer [13], who shared the Nobel Prize in 1972 for their achievements in the theory of superconductivity, The famous result is given below [8, 12–14]:

$$V_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}} |D_{\mathbf{q}}|^2}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2}. \tag{36}$$

We point out that it is usual to label $V_{\mathbf{kk}'\mathbf{q}}$ just as $V_{\mathbf{kq}}$ in the current literature [8, 12, 14]. Notice that for $(\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2 > (E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})^2$ the coupling $V_{\mathbf{kq}}$ becomes negative, meaning that the interaction is attractive, which is the key ingredient for

the formation of Cooper pairs, a **bound** state of two electrons in momentum space, in the conventional BCS theory of superconductivity. Further discussions can be found in classical textbooks on condensed matter theory [6–8, 12, 14].

5. Conclusion

In summary, in the present manuscript we presented a brief introduction to general fermion-boson hamiltonians, in which boson number is not conserved due to the fermion-boson interactions, thus complicating the search for exact solutions in closed analytical form, demanding a perturbation scheme to deal with the mathematical problem. One of the most useful methods is based on similarity transformation of the original hamiltonian, eliminating the interactions to first order in the coupling constant. A rule of thumb for obtaining the similarity transformation operator in second-quantized form is presented and applied to the problem of BCS theory of superconductivity.

Acknowledgements

C.A. Dartora would like to thank the Brazilian agency CNPq for partial financial support through grant and scholarship CNPq 471521/2013-2 and 301894/2014-0. The authors thank the anonymous referee for valuable contributions for the final version of this work.

References

- [1] S. Weinberg, *The Quantum Theory of Fields* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996), v. I and v. II, and references therein.
- [2] L.H. Ryder, *Quantum Field Theory*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996), 2nd ed.
- [3] M.E. Peskin and D.V. Schroeder, *An Introduction To Quantum Field Theory* (Addison-Wesley Publishing Company, Boston, 1995), 1st ed.
- [4] E.T. Jaynes and F.W. Cummings, Proc. IEEE **51**, 89 (1963).
- [5] F.W. Cummings, Phys. Rev. **140**, A1051 (1965).
- [6] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Cengage Learning, Boston, 1976), 1st ed.
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, 2004), 8th ed.
- [8] O. Matelung, *Introduction to Solid State Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1996), 3rd ed.
- [9] W. Greiner and J. Reinhardt, *Field Quantization* (Springer-Verlag, Berlin, 1996), 1st ed.
- [10] A. Altland and B. Simons, *Condensed Matter Field Theory* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010), 2nd ed.
- [11] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (Dover Publications, New York, 2003), under permission of McGraw-Hill.
- [12] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley and Sons, New York, 1963), 1st ed.
- [13] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Physical Review **108**, 1175 (1957).
- [14] W. Jones and N.H. March, *Theoretical Solid State Physics, Volume 2, Non-Equilibrium and Disorder* (Dover Edition, New York, 1985).