

Supercondutividade

- ORIGEM: Principais elementos
- 1. Interação Elétron-Fônon
- 2. Força de Atração
- 3. Formação do Par de Cooper
- 4. Comportamento Bosônico
- 5. Comportamento Coletivo:

➤ 1. Interação Elétron-Fônon:

Elétrons que se movem através da rede cristalina de um supercondutor distorcem levemente a estrutura da rede, criando uma região de maior densidade de carga positiva.

➤ 2. Força de Atração:

Outro elétron, atraído para essa região de carga positiva, é atraído em direção ao primeiro elétron.

➤ 3. Formação do Par de Cooper:

Essa **atração indireta, mediada** pelas vibrações da rede (**fônons**), supera a repulsão natural entre os dois elétrons, fazendo com que eles formem um par de Cooper.

➡ 4. Comportamento Bosônico:

Como um par de Cooper tem um spin líquido um número inteiro, ele se comporta como um bóson, que pode ocupar o mesmo estado quântico. **Isso é crucial para a supercondutividade, permitindo que muitos pares de Cooper se condensem no mesmo estado de menor energia, resultando em um estado de resistência elétrica zero.**

➡ 5. Comportamento Coletivo:

A formação de **pares de Cooper** leva a um **estado** altamente **coletivo**, onde os pares são fortemente correlacionados. Esse **comportamento coletivo** é essencial para a supercondutividade, pois torna o **material resistente a perturbações** que normalmente interromperiam o fluxo de elétrons.

Ferromagnetismo

Antiferromagnetismo

Interações de Troca

O que é?

■ A interação de troca reflete:

■ a repulsão de Coulomb entre dois elétrons próximos, geralmente em átomos vizinhos

+

■ o princípio de Pauli, que proíbe os dois elétrons de estar no mesmo estado quântico com spins paralelos.

- Elétrons são partículas indistinguíveis
- Algumas propriedades devem ser lembradas

- A troca da posição de dois elétrons deve dar a mesma densidade de elétrons

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2$$

- Elétrons são férmions, a única solução é que a **função de onda total dos dois elétrons** seja antissimétrica

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1).$$

Funções de onda

➡ Para 2 elétrons: a função de onda total Ψ é o produto de funções:

➡ do espaço

➡ $\phi(r1, r2)$

➡ do spin

➡ $\chi(s1, s2).$



$$\Psi = \phi \cdot \chi$$

Parte Espacial - $\phi(r_1, r_2)$

- As funções de onda de ligações químicas que envolvem funções de onda hibridizadas **de elétrons de átomos vizinhos (r_1 e r_2)** são geralmente classificadas desta maneira:

Simetria com relação à posição do elétron

$$\phi_{sim} = (1/\sqrt{2})(\psi_a(r_1) + \psi_b(r_2)) \Rightarrow \begin{array}{l} \text{simétrica} \\ \phi_s^{ab} = \phi_s^{ba} \end{array}$$

$$\phi_{ant} = (1/\sqrt{2})(\psi_a(r_1) - \psi_b(r_2)) \Rightarrow \begin{array}{l} \text{antissimétrica} \\ \phi_a^{ab} = -\phi_a^{ba} \end{array}$$

$\psi_a(r_1)$ - *eletron a na posição r_1*
 $\psi_b(r_2)$ - *elétron b na posição r_2*



Soluções da equação de Schrödinger.

Parte do Spin - $\chi (s1, s2)$

- Também há as funções simétricas e antissimétricas

Simétrica (**Triplet**) $\rightarrow S = 1$

$$-S \leq M_S \leq S$$

$$\chi_{sim} = |\uparrow_a, \uparrow_b\rangle \quad M_S = 1$$

$$\chi_{sim} = (1/\sqrt{2})[|\uparrow_a, \downarrow_b\rangle + |\downarrow_a, \uparrow_b\rangle] \quad M_S = 0$$

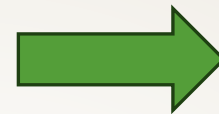
$$\chi_{sim} = |\downarrow_a, \downarrow_b\rangle \quad M_S = -1$$

Simetria quanto à inversão do spin

Antissimétrica (**Singlet**) $\rightarrow S = 0$

$$\chi_{ant} = (1/\sqrt{2})[\uparrow_a, \downarrow_b\rangle - |\downarrow_a, \uparrow_b\rangle] \quad M_S = 0$$

Mas para elétrons ... A função de onda completa



$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1).$$

► Combinações possíveis:

Função simétrica x função antissimétrica → antissimétrica

$$\Psi_I = \phi_{sim}(a, b) \cdot \chi_{ant}(a, b)$$

Se os elétrons estão no estado de **spin singlet** de spins (antiparalelos).

$$\Psi_{II} = \phi_{ant}(a, b) \cdot \chi_{sim}(a, b)$$

Se os elétrons estão no estado **triplet de spin** (paralelos)

Funções antissimétricas: Ψ_I e Ψ_{II}

$$\Psi_I = \phi_{sim}(a,b) \cdot \chi_{ant}(a,b)$$

Elétrons no estado de **spin singlet** de spins :

$$\chi_{ant} = (1/\sqrt{2})[\uparrow_a, \downarrow_b\rangle - |\downarrow_a, \uparrow_b\rangle]$$

Existe alguma probabilidade de encontrá-los no mesmo local do espaço..

$$\phi_{sim} = (1/\sqrt{2})(\psi_a + \psi_b)$$

$$\Psi_{II} = \phi_{ant}(a,b) \cdot \chi_{sim}(a,b)$$

Elétrons estão no estado **triplet** de spin:

$$\chi_{sim} = |\uparrow_a, \uparrow_b\rangle$$

$$\chi_{sim} = (1/\sqrt{2})[|\uparrow_a, \downarrow_b\rangle + |\downarrow_a, \uparrow_b\rangle]$$

$$\chi_{sim} = |\downarrow_a, \downarrow_b\rangle$$

Não há chance de encontrá-los no mesmo local do espaço.

$$\phi_{ant} = (1/\sqrt{2})(\psi_a - \psi_b)$$

Energias dos estados possíveis

$$E_S = \int \Psi_I^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_I \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$$E_T = \int \Psi_{II}^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_{II} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$$\Psi_I = \phi_{sim}(a,b) \cdot \chi_{ant}(a,b)$$

$$\Psi_{II} = \phi_{ant}(a,b) \cdot \chi_{sim}(a,b)$$

$$\phi_{sim} = (1/\sqrt{2})(\psi_a + \psi_b) \quad \phi_{ant} = (1/\sqrt{2})(\psi_a - \psi_b)$$

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

- χ_a e χ_s são normalizadas e H atua somente sobre r_1 e r_2

Pode ser mostrado que:

- A separação de energia entre o estado Singlet e o estado Triplet é $2J$.
- J é a integral de troca

$$J = \frac{E_S - E_T}{2}$$

$$J = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_a(r_2) \psi_b(r_1) dV$$

$\mathcal{H}(r_1, r_2)$ contém essencialmente a repulsão entre elétrons

- ▶ J é a integral de Troca
- ▶ C é a integral de Coulomb

$$J = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_a(r_2) \psi_b(r_1) dV$$

$$C = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) dV$$

Troca Direta de Heisenberg

➤ Heisenberg 1929

➤ $\xi_{ij} = -\mu_0 n_{ij} m_i m_j$ i e j são dois átomos vizinhos

$$n_{ab} = J_{ab}$$

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

➤ $J_{ab} > 0$ – alinhamento paralelo $\rightarrow E_T < E_S$

➤ $J_{ab} < 0$ – alinhamento antiparalelo $\rightarrow E_S < E_T$

menor energia

“

Existe de fato esse mecanismo de troca direta?

”

E_T

16

Interação de troca em:

- **Óxidos**
- **Metais**



Óxidos

- ➡ Estados eletrônicos são mais do tipo localizados – materiais isolantes
- ➡ Os elétrons em óxidos podem ser descritos pelos mesmos números quânticos que se aplicam aos átomos isolados (Multipletos)

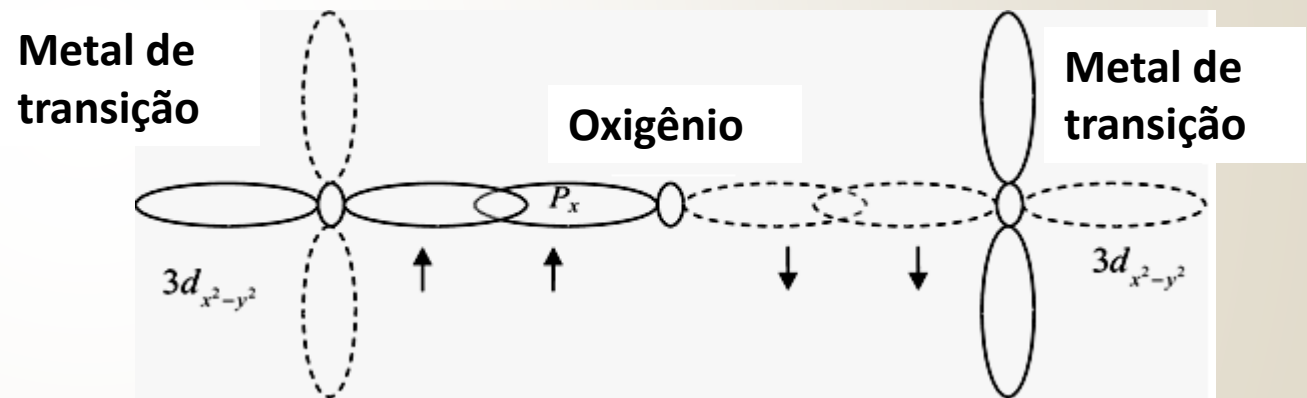
Interação de Troca em Óxidos

Superexchange - Supertroca

❖ $O^{2-} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow$ compartilha elétrons com os orbitais 3d;

❖ A ligação é do tipo iônica, mas alguns saltos acontecem;

❖ Os saltos conservam a orientação do spin.



Interação de troca em íons e átomos isolados: **elétrons bem localizados** nos sítios iônicos/atômicos

- ➡ “Pulos” ou caráter itinerante (elétrons de condução): insipientes
- ➡ Tratamento Quântico:
 - ➡ Super-troca (mediada pelo oxigênio)
 - ➡ Troca de Heisenberg: A interação elétron-elétron existe, mas é fraca (separação é grande entre os íons)

Como
considerar a
troca em
metais?



Cálculos de estrutura de banda => adiciona-se um termo de correlação/troca (aproximação grosseira).



Efeitos de impurezas



Troca indireta: elétrons de condução acoplam spins que são localizados em átomos diferentes.

Algumas definições

- Bandas (faixas de energias);
- **Estados ligantes:** mais longe do núcleo, participam ligações químicas (elétrons s, por exemplo tem probabilidade nula de passar perto do núcleo);
- **Estados antiligantes:** mais próximos do núcleo, não participam de ligações (elétrons d);
- **Energia de Fermi:** valor médio da energia entre os estados ocupados e desocupados em 0 K.

Alguns Conceitos

- Estados ligantes entre dois átomos favorecem emparelhamento antiparalelo $\Rightarrow \uparrow\downarrow$
- Estados antiligantes favorecem spins paralelos $\Rightarrow \uparrow\uparrow$
- Em V, Cr e Mn, a primeira metade dos metais de transição, a energia de Fermi fica na parte ligante da banda d $\Rightarrow$ antiferromagnetismo.
- Em Fe, Co e Ni, a segunda metade dos metais de transição, a energia de Fermi fica na parte antiligante da banda d $\Rightarrow$ ferromagnetismo. *
- Bandas estreitas $\rightarrow$ Alto $Z(E_F)$ $\rightarrow$ + do tipo localizado: favorece ferromagnetismo; ligação enfraquece o ferromagnetismo.
- * A banda 3d hibridiza com a 4s e parte dos elétrons são itinerantes e parte são localizados

Modelo de Bandas para Fe e Ni: diferenças importantes

Fe: 8 elétrons de valência

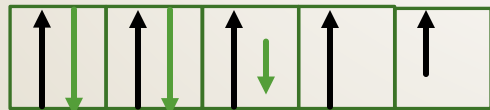
$4s^{0,95}$: 0,95 elétrons livres
(medidas de efeito Hall e resistividade)

$3d^{7,05}$: 7,05 elétrons ocupam estados
localizados d

$$N_d^{\uparrow} + N_d^{\downarrow} = 7,05 \text{ e}$$

$$N_d^{\uparrow} - N_d^{\downarrow} = 2,2 \text{ (medida de magnetização)}$$

$$2,42 N_d^{\downarrow} \text{ e } 4,62 N_d^{\uparrow}$$



Ni: 10 elétrons de valência

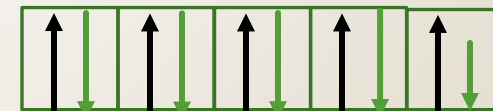
$4s^{0,6}$ elétrons livres (medidas de efeito Hall e resistividade)

$3d^{9,4}$: 9,4 elétrons ocupam estados
localizados d

$$N_d^{\uparrow} + N_d^{\downarrow} = 9,4 \text{ e}$$

$$N_d^{\uparrow} - N_d^{\downarrow} = 0,6 \text{ (medida de magnetização)}$$

$$4,4 N_d^{\downarrow} \text{ e } 5 N_d^{\uparrow}$$



Terras Raras

- Momentos determinados pelo preenchimento parcial dos estados **4f** → **altamente localizados**. **Possuem ordenamento FM ou AFM**; elétrons de valência: $5d^1 6s^2$
- **Troca direta** : Em metais 4f isto **não é possível** pois os elétrons são muito localizados. **(o raio de uma função de onda 4f é apenas 10% do espaçamento interatômico)**
- **Elétrons de condução mediam a troca**
 - Momentos $4f^n$ polarizam elétrons de condução (6s)
(6s → grande amplitude para r pequeno)
Há transferência de informação devido a extensão da função de onda

Troca Indireta → Modelo RKKY
RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida)

Mecanismos de Troca no Fe

- Heisenberg não é possível em Fe → elétrons 3d têm extensão espacial pequena ($\sim a/2$).
- Difração de nêutrons → momentos altamente localizados
- Banda d hibridiza parcialmente com a banda de condução.
- ??? Qual o mecanismo de troca???

Explicações propostas por Stern (1976)

- Forte acoplamento de troca
- Troca Indireta: pequena fração de elétrons d são itinerantes devido à mistura com a banda s
- Elétrons de condução $4s^{0,95}$, portanto o restante 1,05 seriam elétrons d itinerantes → maior alcance de interação.
 - Cálculos mostram que 5 – 8% dos 7 elétrons d (0,35 – 0,6 elétrons) em Fe metálico são suficientemente itinerantes para mediar a troca entre átomos por um mecanismo do tipo RKKY.
 - RKKY explica parcialmente a interação de longo alcance de ordenamento no Fe.