

Supercondutividade

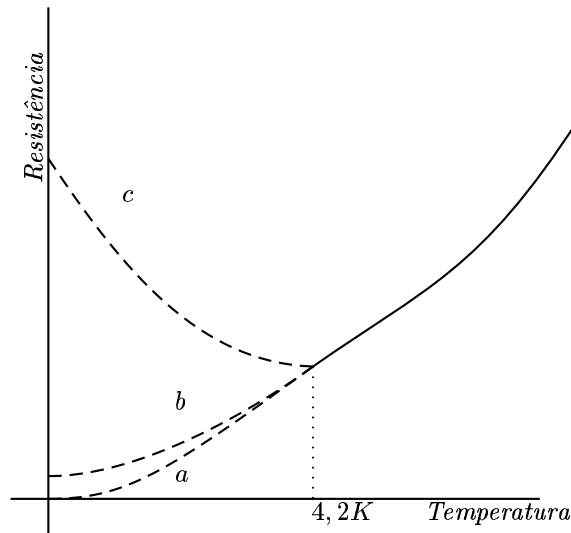
Teorias clássicas

Henrique Fleming

16-11-2001

1 Introdução

O fato de que a resistência elétrica de um metal decresce com a temperatura é conhecido há muito tempo. Logo após a liquefação do hélio, em 1908, Kammerlingh Onnes decidiu estudar a variação da resistência na região das novas temperaturas disponíveis, abaixo de 4,2K. Três comportamentos eram admitidos como possíveis, dado o estado rudimentar das teorias da condutividade então existentes. Correspondem, na figura, aos comportamentos *a*, *b* e *c*.



O comportamento *a* ocorreria se a resistência fosse inteiramente devida à obstrução das trajetórias dos elétrons pelas vibrações térmicas – a cessação dessas à temperatura zero faria cessar a resistência. O comportamento *b* era esperado no caso em que impurezas e imperfeições fossem importantes, enquanto que o

comportamento c ocorreria se houvesse uma diminuição do número de elétrons de condução devida a algum mecanismo de condensação .

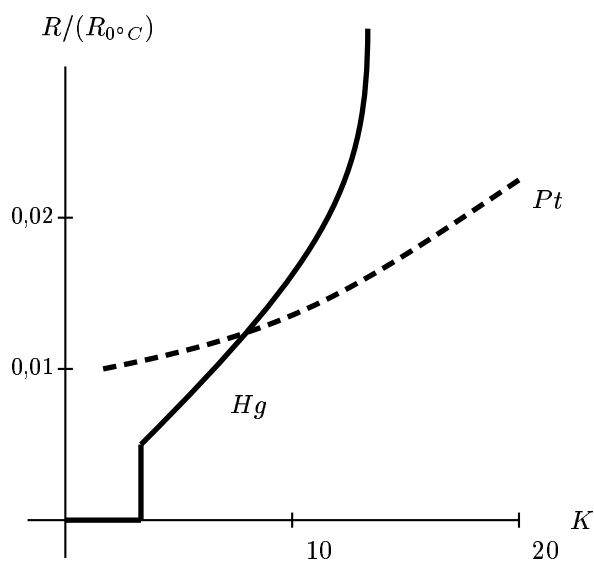
As experiências de Onnes revelaram resultados surpreendentes. Em suas palavras,

Eu estava inclinado a apoiar a idéia de Dewar, de que a resistência tenderia a se anular no zero absoluto, quando as experiências com hélio líquido trouxeram uma revelação . A resistência da platina de alta pureza tornou-se constante, ao invés de passar por um mínimo ou de tender a se anular no zero absoluto.

O valor da resistência limite, além disso, dependia muito fortemente das impurezas, e isto levou Onnes a realizar experiências com o metal que se podia obter com máxima pureza: o mercúrio.

Com esta bela perspectiva diante de mim, não havia dificuldades que me pudessem desanimar. Elas foram superadas e o resultado das experiências foi tão convincente quanto podia ser esperado. Não restou dúvida sobre a existência de um novo estado do mercúrio, no qual a sua resistência tinha praticamente desaparecido... o mercúrio tinha passado a um novo estado, que, por causa de suas extraordinárias propriedades elétricas, pode ser chamado de estado supercondutor.

A figura abaixo sumariza os resultados de Kammerlingh Onnes.



Posteriormente Onnes verificou que o problema não era intrinsecamente ligado às impurezas, uma vez que elas não inibiam a propriedade do mercúrio de se tornar supercondutor. Assim, a platina e o mercúrio pareciam ter alguma diferença fundamental, que se revelava através do fato de um se tornar supercondutor e o outro não.

Dados experimentais sobre supercondutores

	$T_c(K)$	$H_c(Gauss)$
<i>Al</i>	1.2	99
<i>Pb</i>	7.2	803
<i>Hg</i>	4.2	413
<i>Niobio</i>	9.3	(Tipo 2)

2 Influência do campo magnético externo

Aplicando-se, sobre um longo fio supercondutor, um campo magnético externo, a resistência do fio reaparece subitamente quando o campo atinge um valor bem definido, que depende da temperatura e é característico do particular metal considerado. É conhecido como *campo crítico*.

3 Primeiras teorias

3.1 Teoria de Becker, Sauter

Segundo esta teoria, um supercondutor é um condutor ôhmico de resistividade nula, ou, de condutividade infinita. Condutores ôhmicos satisfazem a equação constitutiva

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1)$$

o que implica numa potência dissipativa $\vec{j} \cdot \vec{E}$. Os supercondutores não apresentam dissipação, logo, dentro deles, segundo esta teoria,

$$\vec{E} = 0 \quad (2)$$

o que é também consistente com a condutividade infinita e corrente finita na equação (1).

Pela equação de Maxwell

$$rot \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

temos, então, que, dentro do condutor,

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

Seja \vec{B}_0 o valor do campo magnético dentro do condutor no instante em que este perdeu a resistência. Então,

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \quad (5)$$

enquanto o material for supercondutor.

Vamos supor sempre que o supercondutor tenha $\mu = 1$, o que é bem verificado experimentalmente.

Então $\vec{B} = \vec{H} = \vec{B}_0 = \vec{H}_0$ Este resultado mostra que, quando o material se torna supercondutor, o campo magnético em seu interior é “congelado” no valor \vec{B}_0 . Alterando-se o campo magnético externo (sem atingir o campo crítico), aparecerão então correntes superficiais que impedirão que o campo no interior se altere. Note-se que, como

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi} \text{rot} \vec{M} \quad (6)$$

temos também que, em qualquer instante,

$$\vec{j} = \vec{j}_0 \quad (7)$$

com

$$\vec{j}_0 = \frac{c}{4\pi} \text{rot} \vec{H}_0 \quad (8)$$

Se correntes externas forem introduzidas no condutor perfeito, elas fluirão como correntes superficiais, deixando a distribuição volumétrica inalterada.

O cálculo das correntes superficiais é bastante simples. A equação de Maxwell relevante é

$$\text{rot} \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\text{partial} t} \quad (9)$$

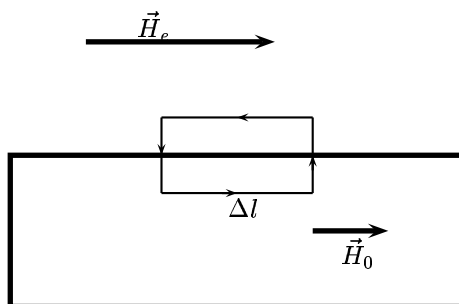
No caso estático temos

$$\text{rot} \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (10)$$

A versão integral dessa equação é

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = \frac{4\pi}{c} i \quad (11)$$

onde i é a corrente que atravessa o contorno orientado como na figura.



Corte do condutor. A normal \vec{N} é perpendicular ao papel, saindo dele.

Aplicada ao contorno da figura, e fazendo os lados paralelos à superfície tenderem um ao outro (e à superfície), tem-se

$$(H_0)_t \Delta l - (H_e)_t \Delta l = \frac{4\pi}{c} \vec{g} \cdot \vec{N} \Delta l \quad (12)$$

onde \vec{g} é a densidade superficial de corrente. A maneira mais geral de se escrever esta expressão é

$$\vec{g} = \frac{c}{4\pi} \vec{n} \times (\vec{H}_e - \vec{H}_0) \quad (13)$$

onde \vec{n} é a normal externa à superfície do condutor.

No caso em que não há correntes externas, as linhas de \vec{g} são fechadas, e aparece um momento magnético no condutor, devido a elas. Para o caso de um condutor cilíndrico longo em um campo uniforme \vec{H}_e paralelo ao eixo do cilindro,

$$m = \frac{g \Delta l}{c} A \quad (14)$$

onde m é o momento de dipolo de um trecho Δl do cilindro. O momento de dipolo por unidade de volume é a *magnetização*, que é, então, dada por

$$M = \frac{g}{c} \quad (15)$$

$$M = \left| \frac{H_e - H_0}{4\pi} \right| \quad (16)$$

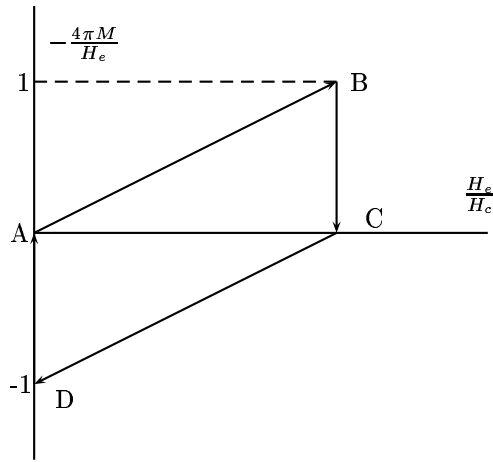
ou, em forma vetorial,

$$\vec{M} = -\frac{1}{4\pi} (\vec{H}_e - \vec{H}_0) \quad (17)$$

3.1.1 Histerese no modelo de Becker-Sauter

Um fio cilíndrico longo é tornado supercondutor na ausência de qualquer campo magnético, de maneira que $\vec{H}_0 = 0$. Aplicando-se então um campo externo \vec{H}_e , aparecerá uma magnetização dada por

$$\vec{M} = -\frac{\vec{H}_e}{4\pi} \quad (18)$$



À medida que H_e cresce, a variável do eixo das ordenadas varia de 0, passando por valores (H_e/H_c) , até 1, quando o campo externo atinge o campo crítico, em que o fenômeno da supercondutividade desaparece. A variável do eixo das ordenadas é (H_e/H_c) , logo a curva é uma reta $y = x$, até que se atinge o ponto B . Ali a magnetização desaparece, e se tem a passagem abrupta de B para C . Se, agora, o campo magnético externo é reduzido de novo, o material se torna supercondutor com um campo externo $H_e = H_c$. Logo, o campo interno é $B = H_c$. Se se continua a diminuir o campo externo, tem-se uma magnetização

$$M = -\frac{1}{4\pi}(H_e - H_c) \quad (19)$$

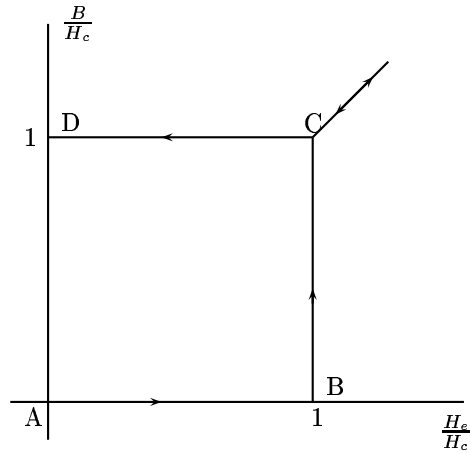
e, quando H_e se anula, permanece uma magnetização congelada

$$M = \frac{H_c}{4\pi} \quad (20)$$

Há, portanto, duas previsões importantes:

- (1) Uma magnetização “congelada” $M = \frac{H_c}{4\pi}$.
- (2) Uma energia dissipada, correspondente à dissipação das correntes superficiais quando se chega a B . A energia dissipada é proporcional à área da curva de histerese.

Uma figura mais familiar de histerese é a que mostra a variação de B com H_e , para o mesmo cilindro longo. Tem-se



Em A, o condutor é resfriado até se tornar supercondutor, na ausência de campo externo. Aumentando-se H_e , $B = B_0 = 0$, até que se atinge o valor $H_e = H_c$, quando o material deixa de ser supercondutor. Aumentando-se mais o campo externo chega-se a $B = H_e$. Se, agora, diminui-se o valor de H_e até atingir de novo H_c e depois se continua a diminuir, o valor de B continua sendo H_e .

3.2 Propriedades magnéticas reais de um supercondutor

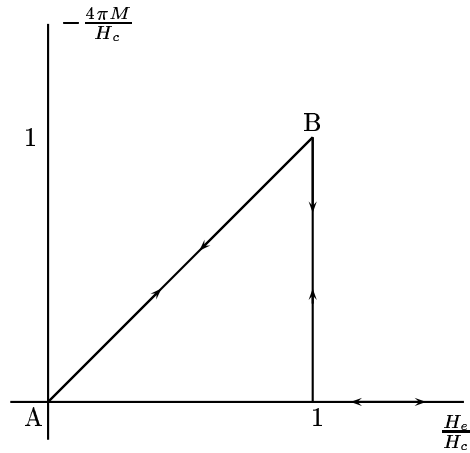
Até 1933 essas predições sobre o comportamento magnético de um condutor perfeito eram supostas verdadeiras para um supercondutor, e isto parecia tão óbvio que ninguém pensou em testá-las. Foram Meissner e Ochsenfeld, em 1933, os primeiros a mostrar que algumas das previsões para condutores perfeitos não se verificavam para supercondutores reais, descobrindo que, para um supercondutor puro, a distribuição do campo magnético correspondia sempre a campo nulo no interior do supercondutor. Isto é, dentro do supercondutor,

$$\vec{B} = 0 \quad (21)$$

em lugar de $\vec{B} = \vec{B}_0$, independentemente das condições iniciais. Este resultado é conhecido como *efeito Meissner*. À luz dessa descoberta experimental, vamos ver como se passa, na realidade, a criação de magnetização em um condutor cilíndrico longo, quando o campo externo varia.

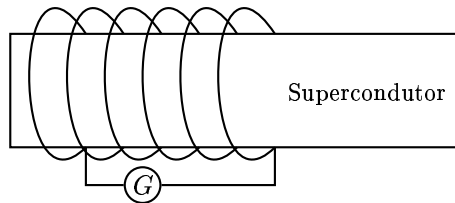
O condutor é resfriado na ausência de qualquer campo externo. Pelo efeito Meissner, $\vec{B} = 0$. Aumentando-se o campo externo até o valor crítico H_c , tem-se o mesmo comportamento do caso do condutor perfeito (uma vez que, neste caso, $\vec{B}_0 = 0$).

Na Figura abaixo representa-se o que acontece com o supercondutor.



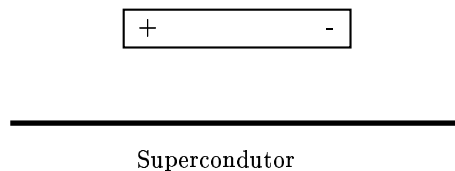
Ao atingir-se o valor $H_e = H_c$ (ponto B) o material deixa de ser supercondutor. O campo interno torna-se igual ao externo e a magnetização se anula. Tornando-se a diminuir H_e , o material volta a ser supercondutor, \vec{B} volta a ser zero, e a magnetização volta a ser $M = -\frac{H_e}{4\pi}$, e se torna zero quando H_e se anula. Não há efeito de histerese.

3.2.1 Demonstração experimental do efeito Meissner



À temperatura normal, liga-se um campo magnético H_e paralelo ao eixo do cilindro. Uma corrente é induzida na bobina, e o galvanômetro balístico mede o fluxo magnético total. Diminui-se agora lentamente a temperatura. No momento em que o material se torna supercondutor, o galvanômetro balístico registra o mesmo fluxo, com sentido oposto.

3.2.2 Experiência do ímã flutuante



A figura acima mostra um supercondutor de superfície plana e, perto dele, um ímã. Vamos ver que o fato de que o campo no interior do supercondutor tem de ser nulo, cria uma força de repulsão entre o ímã e o supercondutor que é capaz de levitar o ímã. A demonstração é fácil de obter usando técnicas de potencial.

O que acontece com um polo magnético posto diante de um plano supercondutor? Fora do plano e do ponto onde está o polo, temos as equações

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (22)$$

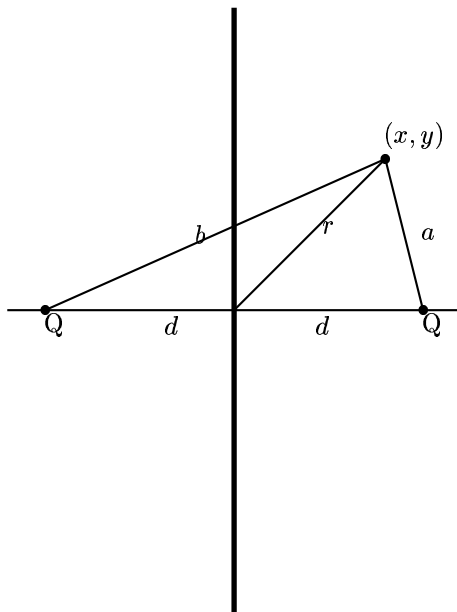
$$\operatorname{rot} \vec{B} = 0 \quad (23)$$

A primeira, que é válida sempre (inclusive na superfície) garante a continuidade da componente normal de \vec{B} . Como $\vec{B} = 0$ dentro do condutor, a componente normal de \vec{B} no plano é nula. Então, resolvemos o problema assim:

$$\operatorname{rot} \vec{B} = 0 \rightarrow \vec{B} = -\vec{\nabla} \phi \quad (24)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \rightarrow \vec{\nabla}^2 \phi = 0 \quad (25)$$

Isto é, trata-se de um problema de potencial. A condição de contorno é que $\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$ na superfície do supercondutor. O problema está completamente determinado e a solução é única. Vamos mostrar que ela pode ser obtida pelo método das imagens.



A superposição das duas “cargas” da figura satisfaz as condições do problema.

$$\phi(x, y) = \frac{Q}{a} + \frac{Q}{b} = \frac{Q}{\sqrt{(x-d)^2 + y^2}} + \frac{Q}{\sqrt{(x+d)^2 + y^2}} \quad (26)$$

É óbvio que $\phi(x, y)$ satisfaz a equação de Laplace. Sua derivada

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -2Q \left(\frac{x-d}{[(x-d)^2 + y^2]^{\frac{3}{2}}} + \frac{x+d}{[(x+d)^2 + y^2]^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (27)$$

deve se anular em $x = 0$ (componente normal do campo!). Logo,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (28)$$

É então muito fácil prever o comportamento do ímã.

3.3 Teoria de London

3.3.1 Primeira versão (Becker, Heller, Sauter)

Nesta teoria o supercondutor é considerado um condutor perfeito ($\sigma = \infty$). Neste caso a ação de um campo elétrico sobre um elétron causa uma aceleração constante: $m\vec{v} = e\vec{E}$, e, como $\vec{j} = ne\vec{v}$ (n é o número de elétrons por unidade de volume), pode-se escrever

$$\vec{E} = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2} \dot{\vec{j}} \quad (29)$$

onde

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi ne^2} \quad (30)$$

Daqui segue, usando-se as equações de Maxwell, que

$$\frac{4\pi\lambda^2}{c} \text{rot} \dot{\vec{j}} + \dot{\vec{B}} = 0 \quad (31)$$

Por causa da equação $\text{rot} \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$, temos

$$\vec{\nabla}^2 \dot{\vec{B}} = \frac{\dot{\vec{B}}}{\lambda^2} \quad (32)$$

Integrando no tempo segue que

$$\vec{\nabla}^2 (\vec{B} - \vec{B}_0) = \frac{\vec{B} - \vec{B}_0}{\lambda^2} \quad (33)$$

onde \vec{B}_0 é independente do tempo. A equação (32), como veremos a seguir, conduz a funções $\dot{\vec{B}}$ que tendem exponencialmente a zero quando se penetra no condutor perfeito. Contudo, elas não levam ao valor $\vec{B} = 0$, e devem por isso ser modificadas. A modificação proposta por F. London é a seguinte: um supercondutor é uma substância especial para a qual vale a equação :

$$\frac{4\pi\lambda^2}{c} \text{rot} \vec{j} + \vec{B} = 0 \quad (34)$$

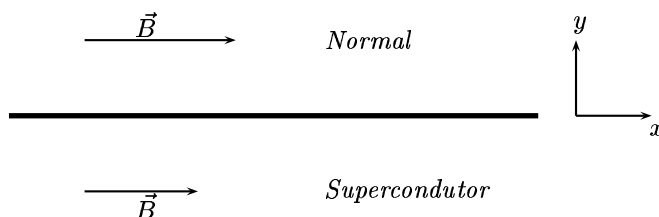
Desta obtém-se, imediatamente,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda^2} \quad (35)$$

ou, equivalentemente,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{j} = \frac{\vec{j}}{\lambda^2} \quad (36)$$

Vamos examinar rapidamente esta equação .



O campo considerado tem a direção do eixo x , e é tal que

$$\frac{dB_x}{dx} = 0 \quad (37)$$

A equação (35) diz que

$$\frac{d^2 B}{dy^2} = 0 \quad (38)$$

$$\frac{dB}{dy} \frac{d^2 B}{dy^2} = \frac{1}{\lambda^2} B \frac{dB}{dy} \rightarrow \frac{d}{dy} \left[\left(\frac{dB}{dy} \right)^2 - \frac{B^2}{\lambda^2} \right] = 0 \quad (39)$$

Logo, o termo entre colchetes é constante,

$$\left(\frac{dB}{dy} \right)^2 - \frac{B^2}{\lambda^2} = K \quad (40)$$

Mas K tem de ser zero, pois se sabe que, no âmago do supercondutor, $\vec{B} = 0$. Logo,

$$\left(\frac{dB}{dy} \right)^2 = \frac{B^2}{\lambda^2} \quad (41)$$

$$\frac{dB}{dy} = \pm \frac{B}{\lambda} \rightarrow B = B_0 e^{-\frac{y}{\lambda}} \quad (42)$$

isto é, B cai exponencialmente a zero, e existe um comprimento de penetração da ordem de λ

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}} \quad (43)$$

3.3.2 Demonstração geral de von Laue

A equação

$$\vec{\nabla}^2 u = \frac{u}{\lambda^2} \quad (44)$$

é satisfeita por qualquer das componentes do campo $vecB$. Vamos mostrar de uma maneira geral que ela (a equação !) descreve um amortecimento exponencial de u no interior de um supercondutor. Será usado o teorema de Green

$$\int_V dV (u \vec{\nabla}^2 v - v \vec{\nabla}^2 u) = \int_S dS \left(u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) \quad (45)$$

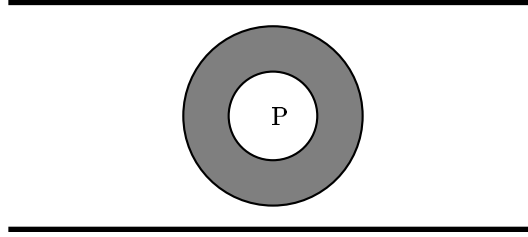
Note-se que, se u e v satisfazem (44), então (45) se reduz a

$$\int_S dS \left(u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) = 0 \quad (46)$$

A função v será escolhida como

$$v(\vec{r}) = \frac{\exp -\frac{1}{\lambda} |\vec{r} - \vec{r}_P|}{|\vec{r} - \vec{r}_P|} \quad (47)$$

que satisfaz (44) a não ser no ponto \vec{r}_P . Vamos aplicar (46) na região interna ao supercondutor mostrado na figura.



Em torno do ponto P toma-se uma superfície esférica de raio R_0 , e outra de raio $R > R_0$. A região considerada é a delimitada pelas duas superfícies esféricas, mostrada em cinza na figura.

Na superfície de raio R ,

$$\frac{\partial v}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial R} \frac{\exp -\frac{1}{\lambda} R}{R} = \frac{-\frac{R}{\lambda} \exp -\frac{R}{\lambda} - \exp -\frac{R}{\lambda}}{R^2} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)_R = \left(\frac{1}{\lambda R} + \frac{1}{R^2} \right) e^{-\frac{R}{\lambda}} \quad (49)$$

e, analogamente,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)_{R_0} = \left(\frac{1}{\lambda R_0} + \frac{1}{R_0^2} \right) e^{-\frac{R_0}{\lambda}} \quad (50)$$

Na região escolhida o teorema de Green é escrito

$$0 = \int_R dS \left[-u \left(\frac{1}{\lambda R} + \frac{1}{R^2} \right) e^{-\frac{R}{\lambda}} - \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}}}{R} \frac{\partial u}{\partial R} \right] \quad (51)$$

$$+ \int_{R_0} dS \left[u \left(\frac{1}{\lambda R_0} + \frac{1}{R_0^2} \right) e^{-\frac{R_0}{\lambda}} + \frac{e^{-\frac{R_0}{\lambda}}}{R_0} \frac{\partial u}{\partial R_0} \right]$$

o que é a mesma coisa que

$$0 = - \left(\frac{1}{\lambda R} + \frac{1}{R^2} \right) e^{-\frac{R}{\lambda}} \int_R u dS - \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}}}{R} \int_R \frac{\partial u}{\partial R} dS \quad (52)$$

$$+ 0 \left(\frac{1}{\lambda R_0} + \frac{1}{R_0^2} \right) e^{-\frac{R_0}{\lambda}} \int_{R_0} u dS + \frac{e^{-\frac{R_0}{\lambda}}}{R_0} \int_{R_0} \frac{\partial u}{\partial R_0} dS$$

No limite em que a esfera de raio R_0 tende ao ponto, temos

$$\int_{R_0} u dS \rightarrow 4\pi R_0^2 u(\vec{r}_P) \quad (53)$$

$$\int_{R_0} \frac{\partial u}{\partial R_0} dS \rightarrow 0 \quad (54)$$

Usando as eqs.(53) e (54) em (52), tem-se

$$4\pi u(\vec{r}_P) = \left(\frac{1}{\lambda R} + \frac{1}{R^2} \right) e^{-\frac{R}{\lambda}} \int u dS + \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}}}{R} \int \frac{\partial u}{\partial R} dS \quad (55)$$

Trocando-se λ por $-\lambda$, obtém-se

$$4\pi u(\vec{r}_P) = \left(-\frac{1}{\lambda R} + \frac{1}{R^2} \right) e^{\frac{R}{\lambda}} \int u dS + \frac{e^{\frac{R}{\lambda}}}{R} \int \frac{\partial u}{\partial R} dS \quad (56)$$

Multiplicando (55) por $e^{\frac{R}{\lambda}}$, (56) por $e^{-\frac{R}{\lambda}}$ e subtraindo, temos

$$4\pi u(\vec{r}_P) 2 \sinh \frac{R}{\lambda} = \frac{2}{\lambda R} \int u dS = \frac{2}{\lambda r} 4\pi R^2 \bar{u} \quad (57)$$

ou

$$u(\vec{r}_P) = \frac{(R/\lambda)}{\sinh \frac{R}{\lambda}} \quad (58)$$

Para $R \neq 0$, temos $\frac{(R/\lambda)}{\sinh \frac{R}{\lambda}} < 1$. Logo,

$$u(\vec{r}_P) < \bar{u} \quad (59)$$

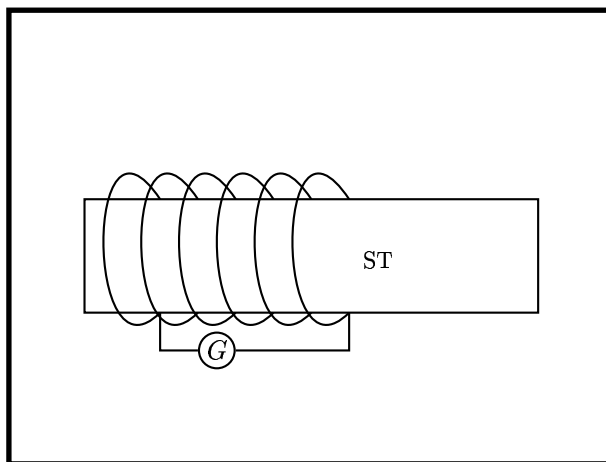
Como isto é válido para qualquer esfera centrada em qualquer ponto do supercondutor, os máximos valores de u estão na superfície, e diminuem exponencialmente com o aprofundamento no supercondutor. Note-se que, para condutores muito pouco espessos, o fenômeno da superconutividade é muito diferente, já que o campo magnético não chega a se anular na espessura do condutor. Isto abriu uma área de pesquisa, dos supercondutores superficiais.

3.4 Termodinâmica dos materiais magnéticos

Se um pedaço de matéria sofre a ação de um campo magnético, adquire, em geral, um momento magnético. O processo envolve energia, e é preciso incluir esta energia na identidade termodinâmica. O *trabalho magnético* será da forma

$$dW_{mag} = PdX \quad (60)$$

e, para determinar essas quantidades, vamos usar o arranjo esboçado na figura



Um solenoide de fio supercondutor é ligado a uma bateria de força eletromotriz regulável. Dentro do solenoide há um pedaço de matéria que será chamado de *sistema termodinâmico* (ST). O solenoide se separa do ambiente por uma parede adiabática.

Seja I a corrente que passa no solenoide, e $\vec{M}(\vec{r})$ a magnetização do ST. Variando I , varia $\vec{M}(\vec{r})$. Supõe-se que a função $\vec{M}(\vec{r}, I)$ seja unívoca de I (estão excluídos, assim, os materiais ferromagnéticos).

Na ausência de ST a corrente produzirá um campo $\vec{H}_e(I)$, que é uma função determinada de I . Este campo externo pode ser uma função da posição dentro do solenoide, e depende linearmente de I ¹. Logo,

$$\vec{H}_e = \vec{h}I \quad (61)$$

onde $\vec{h} = \vec{h}(\vec{r})$. Aumentando-se a corrente, o campo externo \vec{H}_e aumenta, e o momento magnético varia, em resposta. Para isso a bateria deve fornecer trabalho, e o que procuramos é a relação entre o trabalho feito por ela e as mudanças em \vec{H}_e e \vec{M} .

¹Por que?

A potência gasta pela bateria é

$$\frac{dW_{mag}}{dt} = IV \quad (62)$$

onde V é a força eletromotriz induzida na bobina pelas variações nos fluxos magnéticos. Provém de dois fatores:

1. Na ausência do ST , provém da variação de \vec{H}_e . Esta parte é, então, dada por

$$d_1 W_{mag} = d \left(\frac{1}{8\pi} \int \vec{H}_e^2 dV \right) \quad (63)$$

2. Efeitos devidos à presença do sistema termodinâmico. Suponhamos que, no ponto \vec{r} , exista uma pequena espira de área \vec{a} e corrente i , com um momento magnético, então, dado por $\vec{m} = \frac{i\vec{a}}{c}$. O campo do solenoide no ponto \vec{r} é $\vec{H}_e(\vec{r}) = \vec{h}(\vec{r})I$. O fluxo deste campo na espira é

$$\vec{h}(\vec{r}) \cdot \vec{a} I \quad (64)$$

Ora, o fluxo que atravessa a espira é

$$\frac{\phi_{esp}}{c} = iL_{11}^e + IL_{12} \quad (65)$$

(note que $\frac{\phi_{sol}}{c} = IL_{11}^s + iL_{12}$) onde L_{11} é o coeficiente de autoindução e L_{12} é o coeficiente de indução mútua. Logo,

$$L_{12} = \frac{\vec{h}(\vec{r}) \cdot \vec{a}}{c} \quad (66)$$

Se a corrente na espira varia, a *fem* induzida no solenoide é

$$V = \frac{1}{c} \frac{d\phi_{sol}}{dt} = L_{12} \frac{di}{dt} = \frac{\vec{h}(\vec{r}) \cdot \vec{a}}{c} \frac{di}{dt} = \vec{h}(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{m}}{dt} \quad (67)$$

ou ainda,

$$V = \frac{1}{I} \vec{H}_e(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{m}}{dt} \quad (68)$$

e, por conseguinte, para um dipolo,

$$\frac{d_2 W_{mag}}{dt} = \vec{H}_e(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{m}}{dt} \quad (69)$$

Pondo

$$\vec{m} = \vec{M}(\vec{r}) dV \quad (70)$$

tem-se

$$\frac{d_2 W_{mag}}{dt} = \int dV \vec{H}_e \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (71)$$

Somando as duas contribuições ,

$$dW_{mag} = d\left(\frac{1}{8\pi} \int \vec{H}_e^2 dV\right) + \int dV \vec{H}_e \cdot d\vec{M} \quad (72)$$

Pelos nossos resultados gerais, deveríamos esperar o seguinte:

$$\delta W_{mag} = \frac{1}{4\pi} \int dV \vec{H} \cdot d\vec{B} \quad (73)$$

e, como

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} , \quad (74)$$

$$\delta W_{mag} = \frac{1}{4\pi} \int dV \vec{H} \cdot d\vec{H} + \int dV \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (75)$$

$$\delta W_{mag} = d\left(\frac{1}{8\pi} \int dV \vec{H}^2\right) + \int dV \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (76)$$

onde \vec{H} agora é o campo magnético real. Mas é claro que $\vec{H} = \vec{H}_e$, logo, as duas quantidades coincidem.

4 Transições de fase de segunda ordem

Uma transição de uma fase com uma determinada simetria para outra fase com diferente simetria não pode se dar continuamente, no sentido de que não é possível que existam estados em que as duas fases se confundam, como acontece com líquido e vapor. Em cada estado de agregação o corpo possui uma ou outra das simetrias e, por isso, é sempre possível especificar em que fase ele se encontra.

A transição entre diferentes simetrias se dá, usualmente, por saltos, produzindo-se uma reestruturação súbita da rede cristalina, acompanhada de uma mudança súbita no estado de agregação do corpo. Pode haver, não obstante, um outro tipo de transição entre simetrias diferentes em que as propriedades do corpo variam continuamente (embora a simetria varie descontinuamente). São as chamadas transições de fase de segunda ordem. Para exemplificar, recorreremos inicialmente a um exemplo imaginário.

Imagine-se um corpo que, a baixas temperaturas, cristalice no sistema tetragonal, isto é, tenha uma célula cristalina em forma de paralelepípedo retangular de base quadrada, com a altura c diferente da aresta da base a . Suponhamos que c seja ligeiramente maior do que a , e que os coeficientes de dilatação sejam tais, a baixas temperaturas, que as arestas da base se dilatam mais do que a aresta c . A uma determinada temperatura, a se tornará igual a c . Suponhamos que, a partir dessa temperatura, os coeficientes de dilatação passem a ser iguais. Então, àquela temperatura, a simetria cristalina passa a ser cúbica. Como a modificação das posições dos átomos é contínua, muitas das propriedades do corpo variarão continuamente: volume, energia interna, entropia, etc. Por isso,

em particular, uma transição desse tipo não é acompanhada de liberação de calor.

Por outro lado, no ponto de transição se produz uma variação descontínua na dependência dessas quantidades com a temperatura. Por exemplo, até por construção, o coeficiente de dilatação térmica é muito diferente em uma ou outra fase. Os calores específicos são igualmente descontínuos.

Para que seja possível passar de uma simetria a outra por mudanças contínuas das posições dos átomos, é necessário que uma das fases possua uma simetria mais elevada que a outra, isto é, contenha todos os elementos de simetria da outra fase e mais alguns. Assim, é impossível uma transição de segunda ordem entre um sistema hexagonal e um cúbico, ou entre um cristal qualquer e um líquido.

Para caracterizar quantitativamente as simetrias (ou a ordem), introduz-se, seguindo Landau, o parâmetro de ordem η , definindo-o de maneira que seja zero na fase mais simétrica, e diferente de zero na fase menos simétrica. A fase menos simétrica será chamada, por brevidade, de fase assimétrica.

Exemplo: o cristal de titanato de bário ($BaTiO_3$). A temperaturas superiores a $120^\circ C$ o cristal é cúbico. Quando se abaixa a temperatura os átomos de Ti e O deslocam-se ao longo de uma das arestas do cubo, e a célula cristalina se transforma em um paralelepípedo, isto é, a simetria vira tetragonal. Neste caso o parâmetro de ordem pode ser o tamanho do deslocamento. Na fase cúbica, mais simétrica, $\eta = 0$. Na fase tetragonal, $\eta \neq 0$.

As transições de fase de segunda ordem não ocorrem apenas nos cristais. Transformações entre fases que se distinguem por simetrias de outro tipo podem também ser de segunda ordem: assim, o ferromagnetismo; a passagem de um metal ao estado supercondutor; a passagem do hélio ao estado superfluido.

Examinemos o comportamento dos potenciais termodinâmicos nas transições de fase de primeira e segunda ordem, em particular o da energia livre de Gibbs (ou, **potencial termodinâmico** *tout court*). Em transições de primeira ordem, o ponto de transição não é uma singularidade dos potenciais termodinâmicos. Sejam $\Phi_1(P, T)$ e $\Phi_2(P, T)$ os potenciais termodinâmicos das fases 1 e 2. Prolongando o potencial 1 além da temperatura de transição (com a mesma pressão), há ainda uma situação de equilíbrio (por exemplo, superusão) que é um mínimo local, mas não global. Logo, os dois potenciais são contínuos na transição (e, portanto, iguais na temperatura de transição). A situação é diferente nas transições de segunda ordem. Prolongando-se o potencial termodinâmico para o outro lado do ponto de transição, ele não corresponde a nenhum estado de equilíbrio. Não há um fenômeno análogo à superusão nesse tipo de transições. Deve-se, portanto, esperar que o ponto de transição de segunda ordem seja uma singularidade para o potencial termodinâmico.

5 Teoria de Landau

Considerando as grandezas termodinâmicas do cristal a um valor dado de η , podemos pensar o potencial termodinâmico como uma função de P, T e η . Contudo, na função $\Phi(P, T, \eta)$, a última variável desempenha um papel diferente, pois, dados P e T de uma maneira arbitrária, η é determinada pelo fato de que deve ter o valor que minimiza o potencial para aqueles valores de P e T . A continuidade da variação do estado durante uma transição de segunda ordem se exprime matematicamente pelo fato de que, nas vizinhanças do ponto de transição, η assume valores arbitrariamente pequenos. Ali, então,

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (77)$$

Sendo os coeficientes α, A, B, C, \dots funções de P e T .

Teorema 1: se os estados com $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ se distinguem pela simetria, então $\alpha = 0$. A demonstração deste teorema é muito longa para estas notas².

Teorema 2: no ponto de transição, $A(P, T) = A_c(P, T) = 0$.

Demonstração :a) Na fase simétrica, $\eta = 0$ deve corresponder a um mínimo de Φ . Logo, devemos ter $\frac{d\Phi}{d\eta}|_{\eta=0} = 0$ e $\left(\frac{d^2\Phi}{d\eta^2}\right)_{\eta=0} > 0$ Esta última condição é

$$\left(\frac{d^2\Phi}{d\eta^2}\right)_{\eta=0} = 2A > 0 \quad (78)$$

b) Na fase não simétrica, $\eta \neq 0$ deve corresponder a um mínimo de Φ , isto é, para cada par (P, T) deve haver um mínimo de Φ em um ponto diferente de zero. Para que isto ocorra, Φ deve ter o aspecto da figura, que é o que se obtém tomando $A < 0$ e supondo que as demais contribuições sejam, no global, positivas. De fato,

i) Suponha $B \neq 0$. Então, devemos ter

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 2A\eta + 3B\eta^2 + 4C\eta^3 \approx 2A\eta + 3B\eta^2 = 0 \quad (79)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta^2} = 2A + 6B\eta + 12C\eta^2 \approx 2A + 6B\eta > 0 \quad (80)$$

para $\eta > 0$.

Da primeira, $\eta = -(2A/3B)$. Levando à segunda, $-2A > 0 \rightsquigarrow A < 0$.

ii) Se $B = 0$,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} \approx 2A\eta + 4C\eta^3 \rightsquigarrow \eta^2 = -\frac{A}{2C} \quad (81)$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} \approx 2A + 12C\eta^2 \rightsquigarrow -4A > 0 \quad (82)$$

Então, como $A > 0$ de um lado do ponto de transição e $A < 0$ do outro,

$$A_c(P, T) = 0 \quad (83)$$

²Veja a ref.[1], §144

Teorema 3:

$$B_c(P, T) = 0 \quad (84)$$

$$C_c(P, T) > 0 \quad (85)$$

Pois então , no ponto de transição ,

$$\Phi = \Phi_0 + B_c \eta^3 + C_c \eta^4 \quad (86)$$

Para que haja mínimo para $\eta = 0$ é preciso que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 3\eta^2 B_c + 4\eta^3 C_c \quad (87)$$

mude de sinal ao passar por $\eta = 0$. Para isso, $B_c = 0$. É óbvio que o mínimo implica $C_c > 0$. Por continuidade, C é positivo também nas vizinhanças do ponto de transição . Há duas situações possíveis:

1) $B(P, T) \equiv 0$. (B é identicamente nulo). A condição que determina o ponto de transição é, então ,

$$A(P, T) = 0 \quad (88)$$

e se tem uma linha de pontos de transição no plano P, T .

2) B não é identicamente nulo. Há então duas equações

$$B(P, T) = 0 \quad (89)$$

e

$$A(P, T) = 0 \quad (90)$$

Os pontos de transição são isolados.

Usaremos o nome de transições de segunda ordem apenas para o caso 1). Logo, estaremos sempre supondo $B = 0$. A forma geral para Φ é, então ,

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4 + \dots \quad (91)$$

sendo $C > 0$ e

$$A > 0 \quad \text{na fase simetrica} \quad (92)$$

$$A < 0 \quad \text{na fase assimetrica} \quad (93)$$

$$A(P, T) = 0 \quad \text{determina os pontos de transicao} \quad (94)$$

Fixando-se a pressão , examinemos Φ do ponto de vista da temperatura. Nas vizinhanças do ponto de transição T_c , temos

$$A(T) = a(T - T_c) \quad (95)$$

Para C , usaremos

$$C(T) = C(T_c) \quad (96)$$

Para determinar η em função da temperatura, põe-se

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 2\eta(A + 2C\eta^2) = 0 \quad (97)$$

que dá

$$\eta = 0 \quad (98)$$

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T_c - T) \quad (99)$$

Note-se que

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta^2} = 2A + 12C\eta^2 \quad (100)$$

Para $\eta^2 = -(A/2C)$, temos

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta^2} = -4A \quad (101)$$

Para que isto seja um mínimo, $A < 0$. Isto é, $\eta^2 = -(A/2C)$ é um estado de equilíbrio na fase em que $A < 0$ (não simétrica). Inversamente, para $eta = 0$,

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} \quad (102)$$

mostrando que $\eta = 0$ é um estado de equilíbrio para a fase na qual $A > 0$ (simétrica). A solução $eta = 0$ na fase não -simétrica é um máximo do potencial termodinâmico!

Para calcular a entropia usamos

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{P,\eta} - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{P,T} \frac{\partial\eta}{\partial T} \quad (103)$$

e, pela condição de mínimo, $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 0$, logo,

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{P,\eta} \quad (104)$$

$$S = -\frac{\partial\Phi_0}{\partial T} - \eta^2 \frac{\partial A}{\partial T} + O(\eta^4) \quad (105)$$

$$S = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2 \quad (106)$$

Esta expressão é válida nas vizinhanças do ponto de transição. Na fase simétrica, $\eta = 0$ e então $S = S_0$. Na fase não -simétrica, $\eta^2 = -(A/2C)$. Logo,

$$S = S_0 + \frac{A}{2C} \frac{\partial A}{\partial T} \quad (107)$$

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2C} (T - T_c) \quad (108)$$

Resumindo,

$$S_0 \text{ para } T > T_c \quad (109)$$

$$S = S_0 \text{ para } T = T_c \quad (110)$$

$$S_0 + \frac{a^2}{2C} (T - T_c) \text{ para } T < T_c \quad (111)$$

logo, a entropia é contínua na transição .

De (111) se pode determinar facilmente o calor específico a pressão constante

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (112)$$

obtendo

$$C_{p0} \text{ para } T > T_c \quad (113)$$

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C} \text{ para } T = T_c \quad (114)$$

$$C_{p0} + \frac{a^2 T}{2C} \text{ para } T < T_c \quad (115)$$

sendo $C_{p0} = T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_P$.

O calor específico é então descontínuo na transição . Uma informação importante é que, como $C > 0$, no ponto de transição se tem $C_p > C_{p0}$, isto é, o calor específico aumenta na passagem da fase simétrica para a não-simétrica.

Outros saltos podem ser obtidos das relações $\Delta V = 0$ e $\Delta S = 0$ da forma seguinte: a curva de transição , dada por $A(P, T) = 0$, tem uma equação $P = P(T)$. Derivando a equação $\Delta V = 0$ ao longo da curva de transição em relação à temperatura, temos

$$\frac{d}{dT} \Delta V (P(T), T) = \Delta \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} \right] = 0 \quad (116)$$

isto é,

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (117)$$

Por outro lado, de $\Delta S = 0$ segue que

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = 0 \quad (118)$$

Ora,

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P \quad (119)$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad (120)$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (121)$$

e, então, de (118),

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (122)$$

6 Teoria da supercondutividade de Ginzburg-Landau

6.1 Problemas com a teoria de London

Há problemas no confronto com a experiência.

1.O acordo das equações de London com a experiência é qualitativo; quantitativamente o acordo é duvidoso.

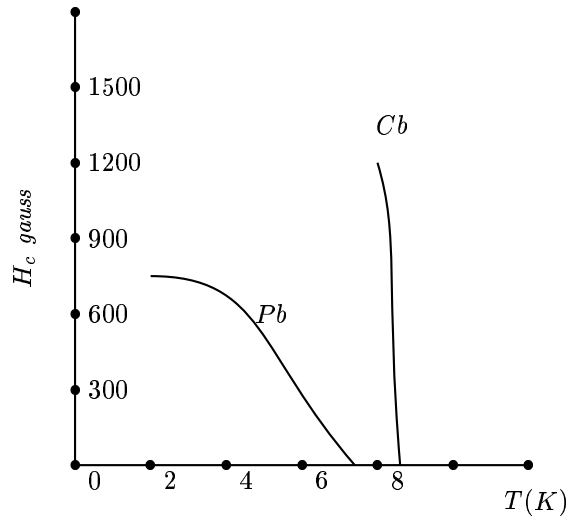
2.A teoria está em contradição com a experiência em relação à destruição da supercondutividade de um filme fino por um campo magnético. De fato, o uso da termodinâmica acoplada às equações de London leva, para o caso da transição de um filme fino de espessura $2d$ do estado supercondutor para o normal, à seguinte expressão para o campo magnético H_c :

$$\left(\frac{H_c}{H_{cb}}\right)^2 = \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{d} \tanh \frac{d}{\lambda}} \quad (123)$$

onde H_{cb} é o campo crítico de um supercondutor volumoso de mesmo material. Esta expressão não está de acordo com a experiência, pois, medindo-se $\left(\frac{H_c}{H_{cb}}\right)^2$ e variando-se d , não se obtém um valor constante para λ .

3. Questões ligadas à energia superficial.

Assim, a teoria precisa ser modificada. O primeiro fato importante é que o campo crítico é uma função da temperatura. $H_c(T)$ se anula à temperatura crítica, com um *slope* finito. As variáveis relevantes são o campo magnético, a temperatura e a pressão. Como, porém, as mudanças de volume no processo são muito pequenas, ignoraremos a dependência na pressão.



A variação da energia por centímetro cúbico é dada por

$$dE = \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{B} + \dots \quad (124)$$

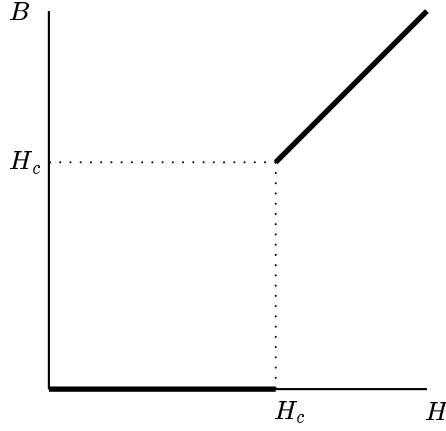
Em um processo isotérmico, toda a energia magnética pode ser transformada em trabalho, logo,

$$dF = \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{B} \quad (125)$$

Integrando,

$$F(\vec{B}, T) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\vec{B}} \vec{H} \cdot d\vec{B} + \phi(T) \quad (126)$$

sendo $\phi(T)$ uma função só da temperatura. É preferível trabalhar com potenciais termodinâmicos que tenham como variável independente \vec{H} , pois, enquanto \vec{B} é uma função unívoca de \vec{H} , o inverso não é verdade.



H não é uma função unívoca de B .

$$\tilde{F}(\vec{H}, T) = F(\vec{B}, T) - \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{4\pi} = \phi(T) - \frac{1}{4\pi} \int_0^{\vec{H}} \vec{B}(\vec{H}) \cdot d\vec{H} \quad (127)$$

onde se supõe que $\vec{H} = 0 \rightsquigarrow \vec{B} = 0$.

De acordo com Meissner,

$$\vec{B} = 0 \text{ para } |\vec{H}| < H_c \quad (128)$$

$$\vec{B} = \vec{H} \text{ para } |\vec{H}| \geq H_c \quad (129)$$

e, em consequência ,

$$\tilde{F}(\vec{H}, T) = \phi(T) \text{ para } |\vec{H}| < H_c \quad (130)$$

$$\tilde{F}(\vec{H}, T) = \phi(T) - \frac{1}{8\pi} (\vec{H}^2 - H_c^2) \text{ para } |\vec{H}| \geq H_c \quad (131)$$

Como $H_c = H_c(T)$ e $S = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_H$ temos, para a parte normal,

$$S_n = -\frac{\partial \phi}{\partial T} - \frac{1}{8\pi} \frac{\partial H_c^2}{\partial T} = -\frac{\partial \phi}{\partial T} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_c}{\partial T} H_c \quad (132)$$

e

$$S_s = -\frac{\partial \phi}{\partial T} \quad (133)$$

para a fase supercondutora. Logo,

$$S_n - S_s = -\frac{1}{4\pi} H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} \quad (134)$$

o que mostra que a transição é de primeira ordem quando se dá na presença de um campo magnético ($T < T_c$), envolvendo um calor de transição por mol

$$Q = T(S_n - S_s)V_m = -\frac{T}{4\pi} H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} V_m \quad (135)$$

que é absorvido pelo sistema quando a transição se dá do estado supercondutor para o normal. Por outro lado, na ausência de campo magnético a transição se dá $T = T_c$ com $H_c(T_c) = 0$. Logo, $S_n - S_s = 0$, e a transição é de segunda ordem.

Derivando (134) e multiplicando por T temos, para os calores específicos por mol,

$$C_n - C_c = -\frac{1}{8\pi} \frac{\partial^2 H_c^2}{\partial T^2} V_m = -\frac{T}{4\pi} \left(H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} + \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 \right) V_m \quad (136)$$

e, em $T = T_c$,

$$[C_n - C_s]_{T=T_c} = -\frac{T}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2_{T=T_c} V_m \quad (137)$$

que é a fórmula de Rutgers.

Finalmente, para a energia livre $F(\vec{B}, T)$, temos, introduzindo

$$\phi_0 = \phi(T) + \frac{1}{8\pi} H_c^2(T) \quad , \quad (138)$$

$$F(\vec{B}, T) = \phi_0 - \frac{H_c^2}{8\pi} \text{ para } \vec{B} = 0 \quad (139)$$

$$F(\vec{B}, T) = \phi_0 + \frac{\vec{B}^2}{8\pi} \text{ para } \vec{B} \geq H_c \quad (140)$$

Consideremos a situação em que $T < T_c$. Vamos estimar o valor da diferença entre $\tilde{F}(0, T)$ e $\tilde{F}_n(0, T_c)$, onde esta última é a energia livre da fase normal à temperatura T_c . A presença de um campo magnético não causa praticamente nenhum efeito na fase normal. Então, já que a transição, com \vec{H} , é de primeira ordem, podemos estender \tilde{F}_n para $H < H_c$. Supomos a mesma forma, isto é:

$$\tilde{F}_n(\vec{H}, T) \cong \phi(T) - \frac{1}{8\pi} (\vec{H}^2 - H_c^2) \quad (141)$$

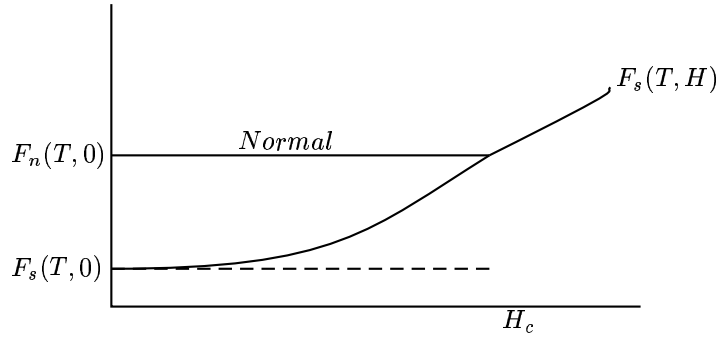
$$\tilde{F}(\vec{H}, T) = \phi(T) \quad (142)$$

Logo,

$$\tilde{F}(0, T) - \tilde{F}_n(0, T_c) \approx -\frac{H_c^2}{8\pi} \quad (143)$$

6.2 Argumento de Rose-Innes, Rhoderic

Considere um supercondutor com a forma de um longo bastão. Quando ele é resfriado a uma temperatura $T < T_c$, torna-se supercondutor. Isto quer dizer que, para $T < T_c$ os potenciais termodinâmicos da fase supercondutora têm um valor menor do que os análogos da fase normal (se não, o material permaneceria na fase normal). Suponhamos que a essa temperatura e na ausência de campo magnético externo ($\vec{H} = 0$) a energia livre por unidade de volume no estado supercondutor seja $F_s(T, 0)$, e na fase normal seja $F_n(T, 0)$.



Suponhamos agora que um campo magnético seja ligado paralelamente ao bastão, e vejamos como vão variar os potenciais termodinâmicos. A energia livre de todo o sistema é aumentada de

$$dF = \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{B} = d \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{4\pi} \right) - \frac{1}{4\pi} \vec{B} \cdot d\vec{H} \quad (144)$$

Definindo o novo potencial termodinâmico \tilde{F} , temos

$$d\tilde{F} = -\frac{1}{4\pi} \vec{B} \cdot d\vec{H} \quad (145)$$

Queremos isolar nesta expressão o termo que corresponde à mudança da energia livre do bastão supercondutor. O processo físico responsável por isto é a *magnetização* do bastão. Como se tem

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (146)$$

temos

$$d\tilde{F} = -\frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{H} - \vec{M} \cdot d\vec{M} \quad (147)$$

de onde se vê que a variação correspondente ao supercondutor é

$$d\tilde{F} = -\vec{M} \cdot d\vec{M} \quad (148)$$

Mas, no supercondutor, $\vec{B} = 0$, logo, $\vec{M} = -\frac{\vec{H}}{4\pi}$. Logo,

$$d\tilde{F} = \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{H} \quad (149)$$

O aumento de energia livre, uma vez aplicado o campo, é, então,

$$\Delta\tilde{F} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\vec{H}} \vec{H} \cdot d\vec{H} = \frac{H^2}{8\pi} \quad (150)$$

isto é

$$\tilde{F}_s(T, H) = \tilde{F}_s(T, 0) + \frac{h^2}{8\pi} \quad (151)$$

Logo, a aplicação de um campo externo *umenta* a energia livre da fase supercondutora. A condição para que o material se mantenha supercondutor é que

$$\tilde{F}_s(T, H) - \tilde{F}_n(T, H) < 0 \quad (152)$$

e, como $\tilde{F}_n(T, H) \approx \tilde{F}_n(T, 0)$,

$$\tilde{F}_s(T, H) - \tilde{F}_n(T, 0) < 0 \quad (153)$$

o que dá, ainda,

$$\tilde{F}_n(T, 0) - \tilde{F}_s(T, 0) > \frac{H^2}{8\pi} \quad (154)$$

O campo crítico é aquele para o qual

$$\frac{h_c^2}{8\pi} = \tilde{F}_n(T, 0) - \tilde{F}_s(T, 0) \quad (155)$$

Uma expressão útil para o campo crítico é obtida supondo-se que $\tilde{F}_n(T, 0) \approx \tilde{F}_n(T_c, 0)$. Então ,

$$\frac{H_c^2}{8\pi} \approx \tilde{F}_n(T_c, 0) - \tilde{F}_s(T, 0) \quad (156)$$

6.3 Teoria de Ginzburg-Landau

Na ausência de campo magnético a transição para o estado supercondutor é de segunda ordem. O parâmetro de ordem, denotado por ψ , será tal que

$$\psi = 0 \quad T > T_c \quad (157)$$

$$\psi \neq 0 \quad T < T_c \quad (158)$$

A idéia de partida é que ψ representa uma *função de onda efetiva* dos elétrons supercondutores. Logo, a fase de ψ não deve ser determinável, isto é, nas quantidades observáveis devem ocorrer apenas combinações de ψ e ψ^* invariantes pela transformação $\psi \rightarrow e^{i\alpha}\psi$, sendo α um número real. A normalização é, por enquanto, arbitrária.

Considere um supercondutor uniforme na ausência de um campo magnético, e suponha que ψ seja independente da posição . De acordo com a teoria das transições de fase de segunda ordem, temos, para T suficientemente próximo de T_c ,

$$F_{s0} = F_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \quad (159)$$

onde F_{s0} e F_{n0} são as energias livres (a campo externo zero) da fase supercondutora e normal, respectivamente, e α e β são funções da temperatura que têm as propriedades gerais:

$$\alpha_c = 0 \quad (160)$$

$$\beta_c > 0 \quad (161)$$

$$\alpha(T) > 0 \quad \text{para } T > T_c \quad (162)$$

$$\alpha(T) < 0 \quad \text{para } T < T_c \quad (163)$$

No equilíbrio, naturalmente,

$$\frac{\partial F_{s0}}{\partial |\psi|^2} = 0 \quad \frac{\partial^2 F_{s0}}{\partial (|\psi|^2)^2} > 0 \quad (164)$$

isto é

$$\alpha + \beta |\psi|^2 = 0 \quad (165)$$

dando

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (166)$$

Usando

$$\alpha(t) = \alpha_c + \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_c (T - T_c) = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_c (T - T_c) \quad (167)$$

$$\beta(T) = \beta_c \quad (168)$$

temos

$$|\psi|^2 = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_c (T - T_c) \frac{1}{\beta_c} = \frac{T_c - T}{\beta_c} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_c \quad (169)$$

e

$$F_{s0} = F_{n0} - \frac{\alpha^2}{\beta_c} + \frac{\beta_c \alpha^2}{2 \beta_c^2} = F_{n0} - \frac{\alpha^2}{2 \beta_c} \quad (170)$$

Como vimos anteriormente,

$$F_{s0} - F_{n0} \approx -\frac{H_{cb}^2}{8\pi} \quad (171)$$

logo,

$$H_{cb}^2 = \frac{4\pi}{\beta_c} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_c (T - T_c)^2 \quad (172)$$

que é uma relação muito bem verificada experimentalmente.

Examinemos agora o efeito, sobre o condutor, de um campo magnético independente do tempo. Para se obter F_{sH} é preciso somar a F_{s0} duas contribuições :

- (1) A energia do campo: $\frac{H^2}{8\pi}$
- (2) A energia proveniente do aparecimento possível de um gradiente de ψ , por influência do campo externo.

Vamos estimar esta segunda energia. Ela é função do gradiente de ψ , e deve ter a estrutura

$$f \left[\vec{\nabla} \psi^* \cdot \vec{\nabla} \psi \right] . \quad (173)$$

Para pequenos valores de $|\vec{\nabla} \psi|$, podemos escrever

$$f \left[\vec{\nabla} \psi^* \cdot \vec{\nabla} \psi \right] = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla} \psi|^2 + \dots \quad (174)$$

onde m é um parâmetro. O sistema deve, contudo, ser gauge-invariante, e isto implica em que a dependência seja em

$$\frac{1}{2m} \left| -i\hbar \text{grad} \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right|^2 \quad (175)$$

Logo, em primeira aproximação ,

$$F_{sH} = F_{s0} + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar \text{grad} \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right|^2 \quad (176)$$

A equação para ψ pode agora ser obtida impondo-se que

$$\int d^3x F_{sH} \quad (177)$$

seja estacionário por variações de ψ^* . A energia livre total é

$$\int d^3x F_{s0} + \int d^3x \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m} \int d^3x \left| -i\hbar \text{grad} \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right|^2 \quad (178)$$

Desses termos, só o último depende de ψ . Escrito em detalhe, ele é:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m} \int d^3x \left(i\hbar \vec{\nabla} \psi^* - \frac{e}{c} \vec{A} \psi^* \right) \cdot \left(-i\hbar \vec{\nabla} \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right) = \\ & \frac{1}{2m} \int d^3x \left[(i\hbar \vec{\nabla} \psi^*) \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} \psi) + (i\hbar \vec{\nabla} \psi^*) \cdot \left(-\frac{e}{c} \vec{A} \psi \right) \right] \\ & + \frac{1}{2m} \int d^3x \left[\left(-\frac{e}{c} \vec{A} \psi^* \right) \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} \psi) + \frac{e^2}{c^2} \vec{A} \psi^* \cdot \vec{A} \psi \right] \end{aligned}$$

Isto é, a parte da energia dependente de ψ é:

$$\frac{1}{2m} \int d^3x \psi^* \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi + \frac{\hbar}{2m} \int_S \psi^* \left(\hbar \vec{\nabla} \psi - \frac{ie}{c} \vec{A} \psi \right) \cdot \vec{n} dS \quad (179)$$

Derivando em relação a ψ^* e igualando a zero, temos

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi + \frac{\partial F_{s0}}{\partial \psi^*} = 0 \quad (180)$$

e

$$\vec{n} \cdot \left[-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right] = 0, \quad (181)$$

sendo a primeira interpretada como a equação de movimento, e a segunda como uma condição de contorno.

6.3.1 Equação para \vec{A}

Variando-se a expressão para a energia livre do condutor em relação a \vec{A} , obtém-se a equação de movimento para o potencial vetor. A expressão é:

$$\mathcal{F}_{sH} \equiv \int d^3x F_{sH}$$

$$\begin{aligned}
&= \int d^3x F_{s0} + \int d^3x \frac{H^2}{8\pi} \\
&+ \frac{1}{2m} \int d^3x \left(i\hbar \vec{\nabla} \psi^* - \frac{e}{c} \vec{A} \psi^* \right) \cdot \left(-i\hbar \vec{\nabla} \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right)
\end{aligned}$$

que abreviaremos assim:

$$\mathcal{F}_{sH} \equiv \int d^3x F_{sH} = \int d^3x F_{s0} + I_1 + I_2 \quad (182)$$

Um cálculo simples leva a

$$\frac{\delta I_1}{\delta A_k(y)} = -\frac{1}{4\pi} \vec{\nabla}^2 A_k(y) \quad (183)$$

enquanto que

$$\frac{\delta I_2}{\delta \vec{A}} = \frac{1}{2m} \left[-\frac{i\hbar e}{c} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) + \frac{2e^2}{c^2} |\psi|^2 \vec{A} \right] \quad (184)$$

logo, a variação total igualada a zero é

$$-\frac{1}{4\pi} \vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{i\hbar e}{2mc} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) + \frac{e^2}{mc^2} |\psi|^2 \vec{A} = 0 \quad (185)$$

ou

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = -\frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (186)$$

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar e}{2m} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{e^2}{mc} |\psi|^2 \vec{A} \quad (187)$$

A solução do problema de determinar a distribuição do campo e da corrente em um supercondutor é então reduzido à integração das equações

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi + \frac{\partial F_{s0}}{\partial \psi^*} = 0 \quad (188)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = \frac{2\pi i e \hbar}{mc} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) + \frac{4\pi e^2}{mc^2} |\psi|^2 \vec{A} \quad (189)$$

com a condição de contorno

$$\vec{n} \cdot \left[-i\hbar \vec{\nabla} \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right] = 0 \quad (190)$$

na superfície do condutor.

7 Problema unidimensional

Considere um supercondutor com uma superfície plana, que tomamos como o plano yz . Assim o eixo x é perpendicular ao plano. Sobre o supercondutor age um campo magnético externo

$$\vec{H} = H \vec{j} \quad (191)$$

Tomando o potencial vetor com a condição de gauge $div\vec{A} = 0$, obtém-se facilmente que

$$\vec{A} = A(z)\vec{i} \quad (192)$$

De fato,

$$rot(A(z)\vec{i}) = \frac{\partial A_z}{\partial z}\vec{j} \quad (193)$$

Neste gauge,

$$\vec{\nabla}^2\vec{A} = -\frac{4\pi}{c}\vec{J} \quad (194)$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente (escrita em maiúscula para distinguir do versor \vec{j}). Esta equação degenera em

$$\frac{\partial^2 A_i}{\partial z^2} = -\frac{4\pi}{c}J_i \quad (195)$$

de onde se conclui que

$$\vec{J} = J(z)\vec{i} \quad (196)$$

Da equação

$$rot\vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{J} \quad (197)$$

temos ainda que

$$\frac{4\pi}{c}J = -\frac{dH}{dz} \quad (198)$$

Resumindo,

$$\vec{H} = H(z)\vec{j} \quad (199)$$

$$\vec{J} = j(z)\vec{i} \quad (200)$$

$$\vec{A} = A(z)\vec{i} \quad (201)$$

A função de onda ψ , naturalmente, só pode depender também de z . Na verdade, tudo o que se pode afirmar é que o *módulo* de ψ só pode depender de z . A função de onda pode ser da forma

$$\psi = e^{i\alpha(x,y)}\phi(z) \quad (202)$$

onde $\alpha(x,y)$ é uma função real. Contudo, a invariância de gauge da teoria permite tomar³ $\alpha = 0$, e, então,

$$\psi = \psi(z) \quad (205)$$

³A equação de Schrödinger é invariante pelas transformações simultâneas

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla}f \quad (203)$$

$$\psi \rightarrow \exp\left(\frac{ie}{\hbar c}f\right)\psi \quad (204)$$

7.1 A corrente

A corrente de probabilidade na presença de um potencial vetor \vec{A} é

$$\vec{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{e^2}{mc} \psi^* \vec{A} \psi \quad (206)$$

e, como \vec{J} só tem a componente x e ψ só depende de z , esta expressão se simplifica para

$$J = -\frac{e^2}{mc} |\psi|^2 A \quad (207)$$

Mostramos no apêndice que a função de onda é real. Lembrando que

$$F_{s0} = F_{n0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 \quad (208)$$

temos, para a equação para ψ ,

$$\frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \vec{\nabla}^2 \psi + \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2 \psi \right] + \frac{\partial F_{s0}}{\partial \psi^*} = 0 \quad (209)$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \psi + \alpha \psi + \beta \psi^3 = 0 \quad (210)$$

com $\alpha > 0$. Logo,

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} |\alpha| \left(1 - \frac{e^2}{2mc^2 |\alpha|} A^2 \right) \psi - \frac{2m}{\hbar^2} \beta \psi^3 = 0 \quad (211)$$

A equação para \vec{A} é

$$\frac{d^2 A}{dz^2} - \frac{4\pi e^2}{mc^2} |\psi|^2 A = 0 \quad (212)$$

7.2 Comparação com as equações de London

À equação (212) corresponde, na teoria de London, a equação

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} = \frac{\vec{H}}{\lambda^2} \quad (213)$$

que, no nosso caso, é:

$$\frac{d^2 H}{dz^2} = \frac{H}{\lambda^2} \quad (214)$$

Derivando a eq.(212), temos

$$\frac{d^3 A}{dz^3} = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \psi^2 \frac{dA}{dz} + A \frac{4\pi e^2}{mc^2} \frac{d\psi^2}{dz} \quad (215)$$

Se ψ é aproximadamente constante, temos

$$\frac{d^3 A}{dz^3} = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \psi^2 \frac{dA}{dz} \quad (216)$$

e, pondo $\lambda = \frac{mc^2}{4\pi e^2 \psi^2}$ e levando em conta que $H = \frac{dA}{dz}$,

$$\frac{d^2 H}{dz^2} = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \psi^2 H = \frac{H}{\lambda^2}. \quad (217)$$

Segundo London,

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi e^2 n} \quad (218)$$

onde n é o número de elétrons por unidade de volume, em perfeita analogia com a teoria de Ginzburg-Landau. Note-se ainda que, pondo-se $\frac{d^2 \psi}{dz^2} = 0$ na equação para ψ , tem-se

$$\psi \left[\frac{2m}{\hbar^2} |\alpha| \left(1 - \frac{e^2}{2mc^2 |\alpha|} A^2 \right) - \frac{2m}{\hbar^2} \beta \psi^2 \right] = 0 \quad (219)$$

de onde sai que

$$\psi^2 = \frac{|\alpha| \left(1 - \frac{e^2}{2mc^2 |\alpha|} A^2 \right)}{\beta} \quad (220)$$

isto é, o comprimento de penetração λ^2 na teoria de Ginzburg-Landau é uma função do campo, como previsto pela experiência.

7.3 Energia de superfície em um supercondutor

Em um material homogêneo sob a ação de um campo magnético com uma direção fixa, supomos a existência de uma fase normal e uma supercondutora. A passagem de uma a outra se dá numa camada pouco espessa que será tratada como uma superfície. Seja T a temperatura. Vamos calcular a energia livre por unidade de volume na região de transição. Partindo da fase supercondutora ($\vec{H} = 0$) em direção à fase normal, iremos encontrando campos cada vez maiores. A fase normal será encontrada quando $\vec{H} = \vec{H}_c$. Na região próxima e anterior a esta, qual é a energia livre por unidade de volume? Numa região propriamente supercondutora na presença de um campo magnético externo \vec{H}_{ext} , tem-se

$$F_{sH} = \bar{F}_{sH} + \frac{H_{ext}^2}{8\pi} \quad (221)$$

o que quer dizer que a energia interna do supercondutor contém um termo que é a energia necessária para manter o campo fora dele. Na região de transição, o campo externo é \vec{H}_c , e o campo interno *não é nulo*, e sim $\vec{H}(z)$. Logo, a energia por unidade de volume é

$$F_{sH}^t = \bar{F}_{sH} + \frac{(\vec{H}_c - \vec{H})^2}{8\pi} \quad (222)$$

exibindo-se o termo necessário para cancelar o campo $\vec{H}_c - \vec{H}$. Então,

$$F_{sH}^t = \bar{F}_{sH} - \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_c}{4\pi} + \frac{\vec{H}_c^2}{8\pi} \quad (223)$$

Considere a quantidade

$$F_{sH}^t - F_{n0} = F_{sH} - \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_c}{4\pi} + \frac{\vec{H}_c^2}{8\pi} - F_{n0} \quad (224)$$

que tem as propriedades:

(1) Na fase supercondutora, $F_{sH}^t - F_{n0} = 0$. De fato, ali, $\vec{H} = 0$, logo, $F_{sH} \rightarrow F_{n0}$, e

$$F_{sH} - \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_c}{4\pi} + \frac{\vec{H}_c^2}{8\pi} - F_{n0} \rightarrow F_{n0} + \frac{H^2}{8\pi} - \frac{H_c^2}{8\pi} - F_{n0} = 0 \quad (225)$$

Logo, a quantidade $F_{sH}^t - F_{n0}$ só é diferente de zero na região de transição entre as fases. Definimos

$$\sigma_{ns} = \int dz \left(F_{sH}(z) - \frac{H(z)H_c}{4\pi} - F_{n0} + \frac{H_c^2}{8\pi} \right) \quad (226)$$

senda a integração estendida à região de transição, como a densidade de energia de superfície. Usando as equações

$$F_{s0} - F_{n0} = \alpha\psi^2 + \frac{\beta}{2}\psi^4 \quad (227)$$

$$F_{sH} = F_{s0} + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar\vec{\nabla}\psi - \frac{e}{c}\vec{A}\psi \right|^2 \quad (228)$$

temos

$$\sigma_{ns} = \int dz \left[\alpha\psi^2 + \frac{\beta}{2}\psi^4 + \frac{\alpha^2}{2\beta} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \psi^2 + \frac{H^2}{8\pi} - \frac{H_c H}{4\pi} \right] \quad (229)$$

onde se usou $H_c^2 = \frac{4\pi\alpha^2}{\beta}$.

Vamos introduzir uma nova notação, em termos dos parâmetros H_c , δ_0 , κ , definidos assim:

$$\delta_0^2 = \frac{mc^2\beta}{4\pi e^2|\alpha|} \quad (230)$$

$$H_c^2 = \frac{4\pi\alpha^2}{\beta} \quad (231)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{mc}{e\hbar} \right)^2 \beta \quad (232)$$

$$\psi_\infty^2 = \frac{|\alpha|}{\beta} \quad (233)$$

Introduzindo novas variáveis

$$z' = \frac{z}{\delta_0} \quad (234)$$

$$\psi'^2 = \frac{\psi^2}{\psi_\infty^2} \quad (235)$$

$$A' = \frac{A}{\sqrt{2}H_c\delta_0} \quad (236)$$

$$H' = \frac{dA'}{dz'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H}{H_c} \quad (237)$$

as equações são escritas

$$\frac{d^2\psi'}{dz'^2} = \kappa^2 [-(1 - A'^2)\psi' + \psi'^3] \quad (238)$$

$$\frac{d^2A'}{dz'^2} = \psi'^2 A' \quad (239)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} = & \frac{H_c^2}{4\pi} \delta_0 \int \left[\frac{1}{2} - (1 - A'^2)\psi'^2 + \frac{1}{2}\psi'^4 + \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{d\psi'}{dz'} \right)^2 \right] dz' \\ & + \frac{H_c^2}{4\pi} \delta_0 \int \left[\left(\frac{dA'}{dz'} \right)^2 - 2 \left(\frac{dA'}{dz'} \right)_c \left(\frac{dA'}{dz'} \right) \right] dz' \end{aligned} \quad (240)$$

Se $\kappa = 0$, temos

$$\frac{d^2\psi'}{dz'^2} = 0 \quad (241)$$

que, com a condição de contorno (neste caso, $\frac{d\psi'}{dz'} = 0$ na superfície), dá

$$\frac{d\psi'}{dz'} = cte = 0 \quad (242)$$

Logo,

$$\psi' = cte. \quad (243)$$

e, em particular,

$$\frac{d\psi'^2}{dz'} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d\psi^2}{dz} = 0 \quad (244)$$

Isto dá o significado do parâmetro κ . O inverso dele mede essencialmente a distância típica em que a variação de ψ é grande.

Vamos agora examinar a densidade superficial de energia em dois casos extremos:

(1) $\kappa = 0$ - densidade de energia positiva- 1.^o tipo.

(2) $\kappa \rightarrow \infty$ - a equação

$$\frac{d^2\psi'}{dz'^2} = \kappa^2 [-(1 - A'^2)\psi' + \psi'^3] \quad (245)$$

dá

$$\psi' (\psi'^2 - (1 - A'^2)) = 0 \quad \rightarrow \quad \psi^3 = 1 - A'^2 \quad (246)$$

Levando isto à expressão para a energia superficial, tem-se

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} = & \frac{H_c^2}{4\pi} \delta_0 \times \\ & \int \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\psi'^4 + \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{d\psi'}{dz'} \right)^2 + \left(\frac{dA'}{dz'} \right)^2 - 2 \left(\frac{dA'}{dz'} \right)_c \left(\frac{dA'}{dz'} \right) \right\} dz' \end{aligned} \quad (247)$$

isto é, a energia de superfície é negativa. Logo, há uma tendência para o aumento da superfície, o que acarreta uma penetração do campo magnético no material. Condutores deste tipo são chamados supercondutores do 2.^o tipo (Abrikosov, 1957).

8 Apêndice

Vamos mostrar aqui que ψ pode ser tomada real sem perda de generalidade. A equação para ψ é:

$$\frac{1}{2m} \left\{ -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 \psi + \frac{2i\hbar e}{c} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi + \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2 \psi \right\} + \frac{\partial F_{s0}}{\partial \psi^*} = 0 \quad (249)$$

e, usando os fatos conhecidos para o problema unidimensional,

$$\frac{1}{2m} \left\{ -\hbar^2 \frac{d^2 \psi}{dz^2} + \frac{e^2}{c^2} A^2 \psi \right\} + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (250)$$

Esta equação tem coeficientes reais. Logo, se ψ_1 é uma solução, ψ_1^* também é, para os mesmos autovalores. Logo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dz^2} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \psi_1 + \alpha \psi_1 + \beta |\psi_1|^2 \psi_1 = 0 \quad (251)$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1^*}{dz^2} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \psi_1^* + \alpha \psi_1^* + \beta |\psi_1|^2 \psi_1^* = 0 \quad (252)$$

Multiplicando a primeira por ψ_1^* , a segunda por ψ_1 e subtraindo, tem-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi_1^* \frac{d^2 \psi_1}{dz^2} - \psi_1 \frac{d^2 \psi_1^*}{dz^2} \right) = 0 \quad (253)$$

de onde segue que

$$\frac{d}{dz} \left(\psi_1^* \frac{d\psi_1}{dz} - \psi_1 \frac{d\psi_1^*}{dz} \right) = 0 \quad (254)$$

e, conseqüentemente,

$$\psi_1^* \frac{d\psi_1}{dz} - \psi_1 \frac{d\psi_1^*}{dz} = \text{const.} \quad (255)$$

A condição de contorno diz que, na superfície, $\frac{d\psi}{dz} = 0$. Logo, na superfície, a constante é zero, e, por ser constante, é zero em todo lugar. Segue que

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{d\psi_1}{dz} = \frac{1}{\psi_1^*} \frac{d\psi_1^*}{dz} \quad (256)$$

ou

$$\psi_1 = K \psi_1^* \quad (257)$$

e, como funções de onda múltiplas são equivalentes,

$$\psi_1 = \psi_1^* \quad (258)$$

que é o que pretendíamos demonstrar.

References

- [1] L.D.Landau, E.M.Lifshitz,*Statistical Physics, Part 1*, Pergamon Press, London.