



**Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física**

Dissertação de Mestrado

**Investigação Teórica da Supercondutividade em
Diamante: Efeitos de Dopagem e Pressão**

Fábio Juvêncio Ramalho Costa

**Salvador
2020**

Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Investigação Teórica da Supercondutividade em Diamante: Efeitos de Dopagem e Pressão

Fábio Juvêncio Ramalho Costa

Orientador: Jailton Souza de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Salvador
2020

Costa, F. J. R.

Investigação Teórica da Supercondutividade em Diamante: Efeitos de Dopagem e Pressão / Fábio Juvêncio Ramalho Costa. – Salvador, 6 de agosto de 2020-
123 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Jailton Souza de Almeida

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física, 6 de agosto de 2020.

1. Supercondutividade. 2. Diamante dopado. 3. Pressão. I. Almeida, J. S. de.
II. Universidade Federal da Bahia. III. Instituto de Física. IV. Título

Fábio Juvêncio Ramalho Costa

Investigação Teórica da Supercondutividade em Diamante: Efeitos de Dopagem e Pressão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Trabalho aprovado. Salvador, 6 de agosto de 2020:

Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Andreia Luísa da Rosa
Universidade Federal de Goiás

Salvador
6 de agosto de 2020

Dedico este trabalho aos meus queridos avós, que são para mim grandes exemplos.

À memória de seu Juvinha, um grande referencial de serenidade e respeito, deixou muitas saudades.

À memória de dona Liete, sempre bem humorada, que com sua grande sede pelo conhecimento me inspirou a seguir o mesmo caminho, e também deixou muitas saudades.

A seu Eliezer, um grande referencial de caráter e de como lidar com as situações da vida, e também meu ídolo no dominó.

A dona Lurdinha, um poço de amor, carinho e sabedoria, além de ter o dom de fazer comidas maravilhosas.

*So you run and you run to catch up with the
sun but it's sinking
Racing around to come up behind you again
The sun is the same in a relative way but
you're older
Shorter of breath and one day closer to death.
Trecho da música Time, do Pink Floyd.*

Agradecimentos

Esta dissertação foi o resultado de inúmeras horas de estudo e trabalho, e nada disso teria sido possível sem as contribuições das tantas pessoas especiais que tenho em minha vida. Ficam aqui alguns agradecimentos.

Ao prof. Jailton, que foi um grande parceiro, desde a escolha do tema até a conclusão do trabalho, sempre disponível a colaborar com novas ideias, boas discussões, recursos computacionais e sugestões de como lidar com os problemas encontrados pelo caminho. Sou imensamente grato pela confiança em mim depositada, o que me possibilitou realizar esta investigação com bastante independência, algo que considero muito importante para minha formação.

Aos meus pais, que considero como grandes amigos e companheiros. Agradeço por sempre me apoiarem neste caminho que escolhi, e por me proporcionarem as condições de ter a melhor educação possível.

A Sthella, que vem sendo uma grande parceira e amiga em todos os momentos. Agradeço por estar sempre ao meu lado, nos altos e também nos baixos, e por muitas vezes acreditar mais em mim do que eu mesmo.

A toda a minha família, em especial a Paula, Gui, Vene e Du, que sempre me apoiaram e vibraram a cada etapa que superei.

Aos colegas da pós, em especial a Sérgio, Rodrigo, Alex e Ademir, pela agradável convivência neste período.

Ao Instituto de Física da UFBA, representado pelos docentes, técnicos e funcionários. Foram muitos anos de aprendizado, pelos quais serei sempre grato.

Finalmente, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Foram realizados cálculos da estrutura eletrônica, dinâmica de rede e acoplamento elétron-fônon no carbono na estrutura diamante, nos estados puro e dopado com boro e nitrogênio, através das aproximações do gradiente generalizado e do cristal virtual. Investigou-se como a concentração de impurezas e a pressão afetam a supercondutividade nestes sistemas. Para tal, foram determinados o parâmetro de acoplamento elétron-fônon (λ) e a temperatura crítica (T_c) para concentrações entre 0 e 15%, e pressões na faixa 0-90 GPa. Para o caso dopado com boro, os cálculos indicaram que o acoplamento elétron-fônon é fortemente vinculado aos ramos ópticos, além de produzir estimativas de T_c em concordância com resultados teóricos e experimentais já publicados. Para o diamante dopado com nitrogênio, foram observados acoplamento e temperaturas críticas mais elevadas que no caso anterior. Este sistema apresentou como característica distinta uma crescente contribuição acústica ao acoplamento elétron-fônon, resultando em elevados valores para λ e T_c . Todos os casos apresentaram temperaturas críticas que decaíam com a pressão. Contratando esta tendência, o sistema $C_{0.85}N_{0.15}$ exibiu uma dependência positiva entre T_c e pressão, sendo estimada a transição ao estado supercondutor na elevada marca de 121.92 K, a 20 GPa.

Palavras-chaves: Supercondutividade. Diamante dopado. Pressão.

Abstract

The electronic structure, lattice dynamics and electron-phonon coupling of pure, boron and nitrogen-doped diamond carbon were investigated, within the generalised-gradient and virtual crystal approximations. To examine the influence of impurity content and pressure on the superconductivity of these systems, the electron-phonon coupling constant (λ) and the critical temperature (T_c) were calculated, within concentration from 0-15% and pressures from 0-90 GPa. Regarding the boron-doped diamond, the calculations indicated that this system's electron-phonon coupling strongly relates to the optical phonon modes, and the estimated critical temperatures matched previous theoretical and experimental results. Regarding the nitrogen-doped case, it was observed that both λ and T_c were larger than those obtained for the hole-doped case. The most distinguishing feature of this system was its rising acoustic contribution to the electron-phonon coupling, which led to significant values for λ and T_c . All scenarios presented a decreasing critical temperature with increasing pressure. In opposition to the other cases, the $C_{0.85}N_{0.15}$ system exhibited a positive dependence between critical temperature and pressure, leading to an estimate of the superconducting transition to happen at 121.92 K, at 20 GPa.

Key-words: Superconductivity. Doped-diamond. Pressure.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Linha do tempo da descoberta de novos supercondutores[1]. • Supercondutores bem descritos pela teoria BCS, ◆ Cupratos, ▼ Sistemas baseados no fulereno, ▲ Formas alotrópicas do carbono, ■ Compostos em camadas baseados em ferro e ★ Supercondutores baseados em férmions pesados.	2
Figura 2 – Representação simplificada de um sistema de muitos corpos.	6
Figura 3 – Algoritmo utilizado nos cálculos baseados na DFT.	13
Figura 4 – Comparação entre funções de onda devidas ao potencial de todos os elétrons (ϕ_{ae}) e ao pseudopotencial (ϕ_{ps}).	18
Figura 5 – Representação da divisão de uma célula unitária diatômica em esferas de <i>muffin-tin</i> S_α e S_β e na região intersticial I . A origem do sistema de coordenadas encontra-se centrada na espécie β	24
Figura 6 – Cadeia linear diatômica.	31
Figura 7 – Representação dos modos de vibração óptico e acústico.	34
Figura 8 – Resistividade elétrica em sistemas metálico e supercondutor, em função da temperatura.	43
Figura 9 – Representação de um supercondutor (SC) e de um condutor ideal (CI) sujeitos a um campo magnético externo. Os eventos ocorrem de maneira sequencial, da esquerda para a direita.	44
Figura 10 – Magnetização em função do campo externo aplicado em supercondutores dos tipos I e II.	45
Figura 11 – Representação qualitativa do comportamento da capacidade térmica em função da temperatura em um sistema metálico, em seus estados normal e supercondutor.	46

Figura 12 – Representação do mecanismo de formação de um par de Cooper, como descrito pela teoria BCS. No primeiro quadro, em resposta à passagem de um elétron, os núcleos deslocam-se levemente de suas posições de equilíbrio. Esta momentânea aglomeração gera uma região de caráter levemente positivo, representada no quadro 2. Por fim, no quadro 3, observa-se que fruto da momentânea deformação sofrida pelo cristal, um segundo elétron é atraído para esta região, em decorrência da passagem do primeiro.	49
Figura 13 – Representação da superfície de Fermi e da camada que contém os níveis de energia permitidos para os elétrons envolvidos nos processos de espalhamento.	51
Figura 14 – Representação da densidade de níveis de energia para sistemas nos estados normal e supercondutor.	60
Figura 15 – Comportamento do parâmetro de gap Δ previsto pela teoria BCS.	62
Figura 16 – O quadro (a) representa os níveis de energia em sistemas condutores, semicondutores e isolantes. Os estados ocupados e livres encontram-se representados respectivamente em azul e branco. Os quadros (b) e (c) representam respectivamente as bandas de condução e valência em semicondutores de gap direto e indireto.	66
Figura 17 – O quadro (a) ilustra a formação de estados doadores e receptores em um semicondutor dopado. Nos quadros subsequentes, tomou-se como referência um sistema dopado com buracos, onde o percentual de impurezas é incrementado gradualmente. No quadro (b) é ilustrada a formação de uma faixa contínua de níveis de energia associados às impurezas receptoras. Em (c), estas bandas se superpõe, caracterizando uma transição a uma fase metálica. Em virtude de um aumento subsequente na dopagem, a banda de impurezas se expande, combinando-se com os estados de valência, como representado no quadro (d). Adaptado de Blase <i>et. al</i> [49]	68
Figura 18 – Representações de um mesmo sistema dopado, modelados através da <i>supercell</i> (1) e da VCA (2).	72
Figura 19 – <i>Fitting</i> dos pontos $E \times V$ obtidos para o carbono na estrutura diamante.	74
Figura 20 – Estrutura eletrônica e densidade de estados do carbono na estrutura diamante. As linhas horizontais representam os níveis de Fermi do sistema sob cada uma das dopagens consideradas.	80
Figura 21 – Dispersão de fônons do carbono na estrutura diamante, sob efeito de diferentes níveis de dopagem. O quadro superior contém os dados referentes à dopagem com boro, enquanto que no inferior o sistema foi dopado com nitrogênio.	81

Figura 22 – Dispersão de fônons do carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	83
Figura 23 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	84
Figura 24 – Função espectral do carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	85
Figura 25 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2\rangle$ para o carbono dopado com boro a 5%, sob diferentes pressões.	86
Figura 26 – Dispersão de fônons do carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	87
Figura 27 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	88
Figura 28 – Função espectral do carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	88
Figura 29 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2\rangle$ para o carbono dopado com boro a 10%, sob diferentes pressões.	90
Figura 30 – Dispersão de fônons do carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	92
Figura 31 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	92
Figura 32 – Função espectral do carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	93
Figura 33 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2\rangle$ para o carbono dopado com nitrogênio a 5%, sob diferentes pressões.	94
Figura 34 – Dispersão de fônons do carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	95
Figura 35 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	95
Figura 36 – Função espectral do carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	96
Figura 37 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2\rangle$ para o carbono dopado com nitrogênio a 10%, sob diferentes pressões.	97
Figura 38 – Dispersão de fônons do carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	98
Figura 39 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	99
Figura 40 – Função espectral do carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	99

Figura 41 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2\rangle$ para o carbono dopado com nitrogênio a 15%, sob diferentes pressões.	100
Figura 42 – Comparação das densidades de estados para o sistema $C_{0.95}B_{0.05}$, sob diversas pressões.	101
Figura 43 – Comparação da densidade de estados no nível de Fermi obtida para todas as dopagens e pressões analisadas.	102
Figura 44 – Comparação das frequências quadráticas médias obtidas para todas as dopagens e pressões analisadas.	103
Figura 45 – Comparação dos parâmetros de acoplamento elétron-fônon obtidos para todas as dopagens e pressões analisadas.	104
Figura 46 – Comparação das temperaturas críticas obtidas para todas as dopagens e pressões analisadas.	104

Lista de tabelas

Tabela 1 – Temperaturas críticas de alguns supercondutores convencionais e não convencionais.	47
Tabela 2 – Razão $\Delta/K_B T_c$ e parâmetro de acoplamento elétron-fônon λ para alguns materiais supercondutores.	62
Tabela 3 – Parâmetro de rede a , <i>bulk modulus</i> B_0 , energia de gap E_g e frequência do modo óptico no centro da zona de Brillouin ω_Γ calculados e obtidos na literatura.	80
Tabela 4 – Parâmetro de rede a e módulo de compressibilidade B_0 calculados para o carbono dopado com boro nas concentrações de 5 e 10%.	83
Tabela 5 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	86
Tabela 6 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	89
Tabela 7 – Parâmetro de rede a e <i>bulk modulus</i> B_0 calculados para o carbono dopado com nitrogênio nas concentrações de 5, 10 e 15%.	91
Tabela 8 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	94
Tabela 9 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	97
Tabela 10 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.	100

Sumário

Introdução	1	
1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	5
1.1	Introdução	5
1.1.1	Aproximação Adiabática	6
1.2	Sistema de Unidades Atômicas	8
1.3	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	8
1.4	As Equações de Kohn-Sham	10
1.4.1	Aproximação da densidade local (LDA)	14
1.4.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA)	14
1.5	Funções Base	15
1.5.1	Método dos Pseudopotenciais	17
1.5.1.1	Pseudopotenciais de Norma Conservada	20
1.5.1.2	Pseudopotenciais Ultrasoft	21
1.5.2	Métodos Lineares	23
1.5.2.1	Método APW	23
1.5.2.2	Método LAPW	24
1.5.2.3	Método PAW	25
2	DINÂMICA DA REDE CRISTALINA	29
2.1	Introdução	29
2.1.1	Aproximação Adiabática no Contexto da Dinâmica de Rede	30
2.1.2	Aproximação Harmônica	30
2.2	Dinâmica de uma Cadeia Linear Diatômica	31
2.3	Dinâmica de um Cristal Tridimensional	34
2.4	Densidade de Modos Normais de Vibração	36
2.5	Quantização dos Modos Vibracionais	37
2.6	Teoria de Perturbações do Funcional da Densidade	39
3	SUPERCONDUTIVIDADE	43
3.1	Introdução	43
3.2	As Equações de London	47
3.3	A Teoria BCS	49
3.3.1	Os Pares de Cooper	49

3.3.2	O Estado Fundamental BCS	53
3.3.3	Estados Excitados a Temperatura Zero	57
3.3.4	Teoria BCS a Temperaturas Finitas	60
4	SEMICONDUCTORES	65
4.1	Introdução	65
4.2	Dopagem	67
4.3	Supercondutividade em Semicondutores Dopados	69
5	TÉCNICAS E APROXIMAÇÕES	71
5.1	Introdução	71
5.2	Aproximação do Cristal Virtual	71
5.3	Determinação dos Parâmetros Estruturais	73
5.4	Interação Elétron-Fônon e Supercondutividade	75
5.5	Parâmetros Computacionais	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
6.1	Introdução	79
6.2	Carbono dopado com boro	83
6.3	Carbono dopado com nitrogênio	91
6.4	Análise Comparativa	101
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	107
	Apêndices	111
	REFERÊNCIAS	117

Introdução

Mesmo após mais de um século de sua descoberta, a supercondutividade ainda é um fenômeno que desperta bastante interesse dentro da comunidade científica. Isto certamente se deve aos peculiares atributos apresentados por um material supercondutor: resistividade elétrica nula e diamagnetismo perfeito¹. Para que estas propriedades se manifestem, é necessário que o sistema seja resfriado abaixo de uma temperatura particular a cada material, e em geral bastante baixa, sendo comumente denominada como crítica.

A figura 1 mostra que desde a descoberta do primeiro supercondutor, em 1911, um grande número de novos materiais foi incluído nesta classe. Vale ressaltar que apesar de exibirem características semelhantes quando resfriados abaixo de suas respectivas temperaturas críticas, estes sistemas apresentam uma grande variedade de formas e composições, dando origem a diversas classes de supercondutores. Dentre estas, destacam-se os chamados supercondutores convencionais, que em geral são bem descritos pela teoria BCS. O mesmo não pode ser dito sobre os demais grupos, de forma que ainda hoje a formulação de uma teoria geral, capaz de caracterizar adequadamente todos os supercondutores, ainda é um ponto em aberto na física do estado sólido.

Não menos fascinante do que o aspecto teórico que tange a natureza da supercondutividade, há também um outro foco de grande interesse nestes sistemas: suas aplicações. Num cenário onde praticamente toda a tecnologia que nos cerca depende em certo grau da eletrônica, a quantidade de energia que se perde por conta dos efeitos de resistência elétrica nos dispositivos é imensurável. Quer seja nas linhas de transmissão ou nos aparelhos que se aquecem durante o uso, fica evidente que há varias possibilidades para se melhorar a eficiência com que a eletricidade é utilizada. Isto seria prontamente resolvido caso fosse descoberto algum material que exibisse a supercondutividade em condições ambiente, o que por enquanto ainda não ocorreu.

¹ No caso dos supercondutores, esta propriedade é usualmente chamada de efeito Meissner.

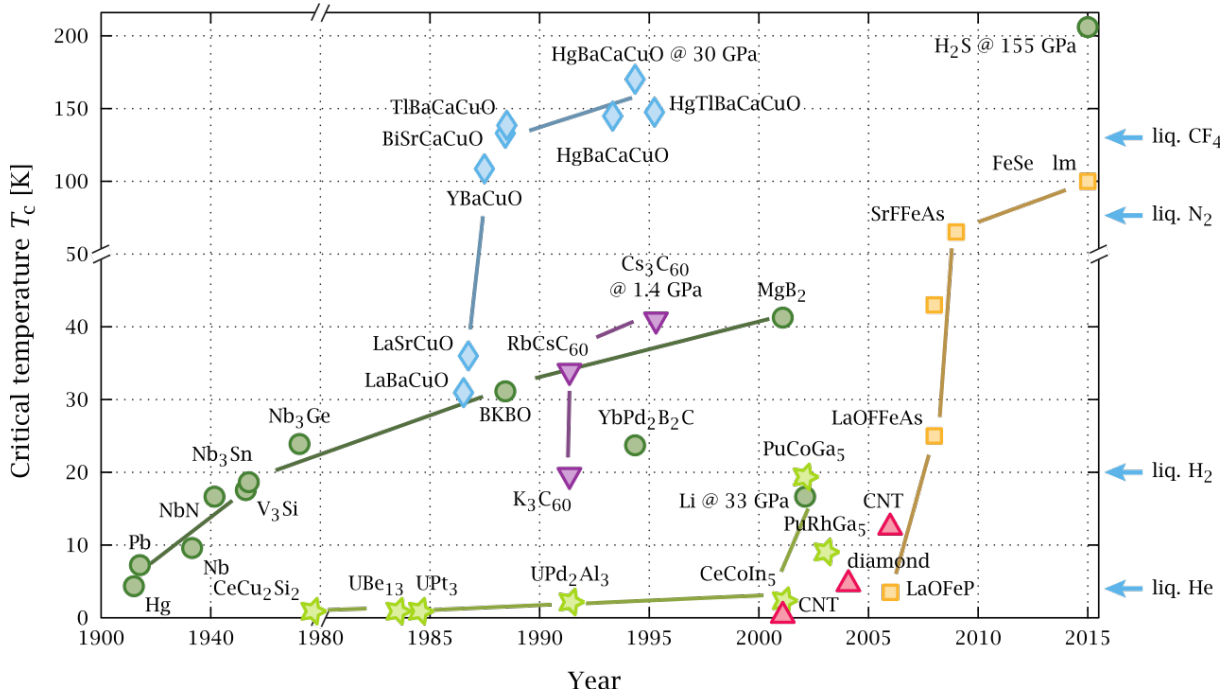


Figura 1 – Linha do tempo da descoberta de novos supercondutores[1]. ● Supercondutores bem descritos pela teoria BCS, ◆ Cupratos, ▼ Sistemas baseados no fulereno, ▲ Formas alotrópicas do carbono, ■ Compostos em camadas baseados em ferro e ★ Supercondutores baseados em férmions pesados.

Apesar da limitação imposta pela temperatura crítica, já existem algumas aplicações específicas que fazem uso bem sucedido das propriedades apresentadas pelos supercondutores. Uma delas são os aparelhos de ressonância magnética, que se valem da resistência elétrica nula para gerar correntes altíssimas. Estas, por sua vez produzem campos magnéticos igualmente intensos, capazes de interagir com os átomos de hidrogênio constituintes das moléculas de água e do tecido adiposo[2]. Tal interação resulta na emissão de radiação numa frequência específica, que é captada e processada, resultando em imagens bem detalhadas do interior do corpo, hoje indispensáveis em diversos diagnósticos clínicos.

Outra aplicação bastante relevante se dá no âmbito da mobilidade: os veículos baseados em levitação magnética, como o *MagLev*². Este nada mais é do que um trem usual, mas que no lugar das tradicionais rodas e trilhos, tem como base um conjunto de supercondutores e ímãs. O diamagnetismo perfeito permite que todo o sistema flutue sobre seu alicerce, se deslocando com o mínimo de atrito, possibilitando ganhos em durabilidade e eficiência. Sistemas deste tipo vem sendo desenvolvidos em diversos países, destacando-se a linha que ligará Tokyo a Nagoya, que em fase de testes chegou a atingir velocidades de 600 Km/h[3]. Vale citar também o projeto *MagLev Cobra* da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro[4], que estuda a viabilidade econômica e os impactos sociais e ambientais de transportes deste tipo nas cidades brasileiras.

² *Magnetic levitation transport.*

Outra aplicação recente dos supercondutores, talvez uma das mais promissoras, se dá nos computadores quânticos. Nos sistemas usuais, a informação é salva na forma de bits, que traduzem a presença/ausência de um elétron, podendo assumir os valores 0 ou 1. Já no cenário quântico, a informação é armazenada nos chamados qubits, que representam um vetor de estado de um sistema quântico de dois níveis, assumindo os valores 0 e 1, além de uma superposição destes dois estados, podendo interagir com seus pares através de efeitos de emaranhamento. Isto possibilita que o computador quântico seja muito superior ao clássico: enquanto que a adição de bits ao sistema aumenta seu poder de processamento de maneira linear, com os qubits este crescimento se dá de maneira exponencial[5].

Equipamentos deste tipo são hoje uma realidade, e parte de seu funcionamento se deve a junções supercondutoras. Através da geração de supercorrentes, são produzidos campos magnéticos intensos, capazes de manipular os spins do sistema. Para tal, naturalmente é necessário que o equipamento esteja em baixas temperaturas. Um exemplo são os sistemas comercializados pela companhia canadense D-wave Systems, cujo modelo D-Wave 2 opera na escala de décimos de Kelvin acima do zero absoluto[6]. Numa demonstração do poder destes dispositivos, pesquisadores da Google realizaram testes com seu sistema, também baseado em supercondutores, onde foi verificada a chamada *supremacia quântica*[7]: em questão de minutos, o computador quântico realizou uma tarefa cuja duração estimada numa máquina clássica de ponta é de alguns milhares de anos. Este tipo de tecnologia ainda requer condições muito específicas para seu bom funcionamento, e naturalmente a descoberta de sistemas onde a supercondutividade ocorra em temperaturas elevadas pode contribuir de maneira positiva neste cenário.

O alvo das investigações aqui reportadas foi o carbono. Este versátil material se apresenta na natureza em diversas formas, exibindo uma ampla gama de propriedades interessantes. No que tange a supercondutividade, esta já foi observada em compostos baseados no grafite, fulerenos, nanotubos e até em hidrocarbonetos[8]. Tendo como base resultados promissores observados para o diamante dopado com boro[9, 10], buscou-se ampliar as investigações teóricas sobre este sistema, analisando as influências de diferentes níveis de dopagem e da aplicação de pressão. Seguindo esta mesma linha, buscou-se também investigar as implicações decorrentes de uma dopagem do mesmo material com nitrogênio, a fim de traçar uma comparação entre os efeitos das impurezas de caráter oposto sobre o sistema.

A realização do trabalho se deu através de cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade, que com o auxílio de algumas aproximações permite simular os sistemas cristalinos de interesse, descrevendo-os de maneira precisa. No que tange a supercondutividade de cada sistema, esta pôde ser investigada através da realização de cálculos da dinâmica de rede e também da interação elétron-fônon.

O texto a seguir encontra-se dividido da seguinte forma: os primeiros quatro

capítulos tratam das bases teóricas que fundamentaram este trabalho, abrangendo revisões pautadas nos seguintes tópicos: [teoria do funcional da densidade](#), [dinâmica da rede cristalina](#), [supercondutividade](#) e [semicondutores](#). O capítulo seguinte trata das [técnicas e aproximações](#) utilizadas no trabalho, descrevendo sucintamente os procedimentos aplicados durante cada uma das etapas. O sexto capítulo engloba os [resultados e discussão](#), seguido pelo sétimo, que contém as principais [conclusões e perspectivas](#).

Capítulo 1

Teoria do Funcional da Densidade

1.1 Introdução

A física do estado sólido tem como foco o estudo das características de materiais nesta fase da matéria, buscando descrever a origem de suas propriedades macroscópicas a partir de fenômenos quânticos. Em geral, os sistemas de interesse são modelados como cristais, sendo representados por uma estrutura ordenada que contém um grande número de átomos interagentes entre si. O termo "ordenada" aqui refere-se ao fato de que a localização de cada átomo segue um padrão geométrico, definindo um arranjo periódico e simétrico no espaço. Neste cenário, qualquer átomo pertencente à estrutura cristalina pode ser localizado em termos de uma base de coordenadas, regida pelos chamados vetores da rede. Há também o caso dos sólidos amorfos, cuja estrutura não segue um padrão geométrico bem definido. A discussão desenvolvida a seguir restringirá-se ao primeiro cenário.

Como é usual dentro da teoria quântica, o tratamento de um sistema se dá em termos da determinação das autofunções da hamiltoniana que o descreve. No caso particular de um sólido cristalino, é conveniente que esta descrição seja feita com base em dois constituintes fundamentais: os núcleos atômicos e seus elétrons. Partindo desta divisão, a hamiltoniana geral que descreve um sistema cristalino genérico pode ser expressa como:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} + \sum_j \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2m_e} + \sum_{i>i'} \frac{e^2 Z_i Z_{i'}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} \\
 & + \sum_{j>j'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Será convencionada a notação onde os índices em maiúsculo referem-se aos núcleos

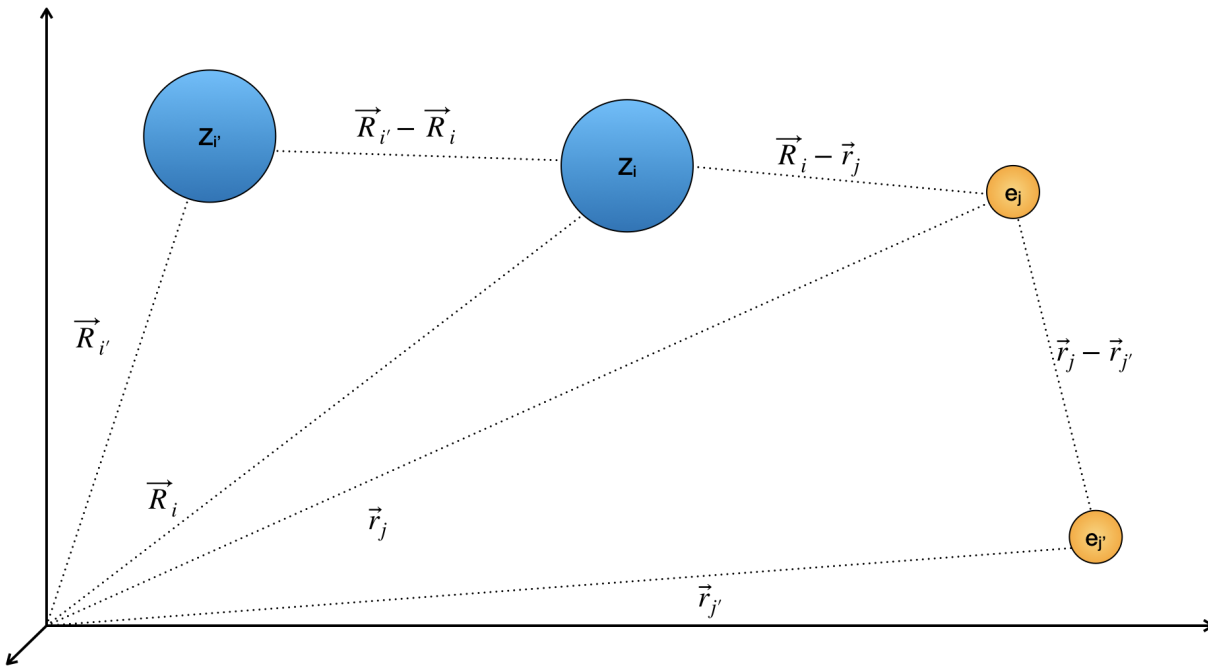


Figura 2 – Representação simplificada de um sistema de muitos corpos.

atômicos, enquanto os índices minúsculos referem-se aos elétrons, conforme representado na figura 2. Os termos da hamiltoniana são, respectivamente, as somas das contribuições cinéticas de cada núcleo e de cada elétron, seguidos pela soma das interações núcleo-núcleo, elétron-elétron e elétron-núcleo.

Como em geral um sistema cristalino pode ser composto por um número de átomos da ordem de 10^{23} , as somas presentes na equação 1.1 darão origem a uma enorme quantidade de termos. Isto torna a determinação dos autovalores e autofunções da hamiltoniana uma tarefa de enorme complexidade, definindo o chamado problema de muitos corpos. Para que a equação de Schrödinger deste sistema possa de fato ser resolvida, é necessário que seja empregado algum grau de aproximação.

1.1.1 Aproximação Adiabática

Uma importante contribuição para o tratamento do problema de muitos corpos foi proposta por M. Born e R. Oppenheimer, em seu trabalho de 1954[11]. Esta se fundamenta no fato de que os núcleos atômicos são algumas ordens de grandeza mais pesados que os elétrons. Neste cenário, as cargas negativas movem-se em velocidades muito superiores às cargas positivas. Assume-se então que a dinâmica nuclear será suficientemente lenta, de forma que qualquer oscilação será incapaz de alterar o estado dos elétrons do sistema. Em analogia aos processos adiabáticos da termodinâmica, onde as transições de estado se dão quase-estaticamente e o sistema não tem seu equilíbrio abalado, esta aproximação também recebe o nome de adiabática.

Como consequência desta linha de raciocínio, o conjunto de núcleos atômicos pode ser tratado como um pano de fundo estático, no qual os elétrons se movimentam. Fruto disto, considera-se que a função de onda total do sistema (Ω) possa ser separada em termos de uma componente associada aos elétrons (Ψ) e de outra associada aos núcleos (Υ):

$$\Omega(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Upsilon(\mathbf{R}) \quad (1.2)$$

Igualmente, a hamiltoniana pode ser dividida em duas partes, uma eletrônica e outra nuclear:

$$H = \underbrace{\sum_j \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2m_e} + \sum_{j>j'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}}_{H_e} + \underbrace{\sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} + \sum_{i>i'} \frac{e^2 Z_i Z_{i'}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|}}_{H_n} \quad (1.3)$$

Naturalmente, a função de onda eletrônica $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ deve ser autofunção de H_e :

$$H_e \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.4)$$

Reescrevendo a equação de Schrödinger em termos das componentes da função de onda total, pode-se obter a seguinte forma¹:

$$H\Omega = \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})[H_n + E_e(\mathbf{R})]\Upsilon(\mathbf{R}) + \sum_i \left[\frac{-\Upsilon(\mathbf{R})\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{2M_i} - \frac{\hbar^2}{M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} \Upsilon(\mathbf{R}) \right] = E\Omega \quad (1.5)$$

Sob o argumento de que a contribuição energética dos termos contidos no segundo par de colchetes pode ser desprezada[12, 13], a energia total do sistema pode ser calculada como o autovalor da equação:

$$[H_n + E_e]\Omega = E\Omega \quad (1.6)$$

Como por hipótese foi considerado que os núcleos encontram-se numa configuração estática, é comum que se considere sua contribuição cinética desprezível. Outra consequência é que neste cenário imóvel a interação núcleo-núcleo torna-se apenas um fator constante, que também pode ser desconsiderado.

Tal abordagem permite simplificar toda a situação, que passa a ser descrito em termos de um conjunto de elétrons interagentes sob o efeito de um potencial associado a uma coleção de núcleos fixos. Neste cenário, o problema pode ser tratado em termos de uma hamiltoniana eletrônica, que possibilita a obtenção das funções de onda que descrevem o comportamento das cargas negativas do sistema, bem como sua energia total.

$$\left[\underbrace{\sum_j \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2m_e}}_{T_e} + \underbrace{\sum_{j>j'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|}}_U + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ext}} \right] \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.7)$$

¹ Nesse passo, utilizou-se a identidade $\nabla^2(\Psi\Upsilon) = 2\nabla\Psi \cdot \nabla\Upsilon + \Psi\nabla^2\Upsilon + \Upsilon\nabla^2\Psi$.

Respectivamente, os termos que compõe H_e (eq. 1.7) são a energia cinética T_e , a interação elétron-elétron U e o potencial elétron-núcleo, que nesse contexto é usualmente intitulado potencial externo (V_{ext}). Vale ressaltar que a representação dos dois primeiros termos é universal, já que descreve apenas o movimento e a interação entre o conjunto de cargas negativas. Informações intrínsecas ao sistema, como sua composição química ou sua geometria, ficam contidas no potencial externo.

1.2 Sistema de Unidades Atômicas

Até este ponto a discussão deu-se utilizando as unidades do sistema internacional de medidas (SI). Em geral, o tratamento quântico de problemas do estado sólido pode se valer de uma outra convenção, as chamadas unidades atômicas. Estas foram propostas inicialmente por H. Shull e G. G. Hall[14], com o objetivo de unificar um sistema de unidades para a expressão dos resultados de cálculos em sistemas atômicos e moleculares. Além disto, elas também trazem a vantagem de reduzir significativamente a notação utilizada nas equações.

A simplicidade desta notação se dá pois nela, constantes fundamentais são igualadas à unidade, isto é:

$$|e| = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1 \quad (1.8)$$

Nesta convenção, os comprimentos passam a ser expressos em termos do raio de Bohr (a_0), definido segundo a relação $1a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\text{\AA}$. De forma semelhante, a energia também recebe uma nova unidade, o Hartree (Ha), definido como $1\text{Ha} \equiv \frac{e^2}{a_0} = 27.21\text{eV}$. Alternativamente, esta grandeza também pode ser expressa na unidade Rydberg (Ry), que equivale simplesmente a metade do seu valor na escala Hartree. Outro ponto a se destacar é a possibilidade de simplificar as notações adotando esta convenção. Para exemplificar, a hamiltoniana eletrônica descrita na equação 1.7 pode ser reescrita como:

$$\left[\sum_j \frac{-\nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2} + \sum_{j>j'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.9)$$

Deste ponto em diante, as grandezas e equações descritas neste capítulo serão expressas no sistema de unidades atômicas.

1.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Mesmo com a simplificação proveniente da aproximação de Born-Oppenheimer, a interação elétron-elétron remanescente na descrição do sistema ainda torna a resolução do problema uma tarefa grande complexidade. Um reflexo disto se vê na dependência que a função de onda que descreve o sistema multieletrônico tem com a posição de cada elétron: para um sistema composto por N cargas negativas, Ψ será uma função com $3N$ graus de liberdade. Neste cenário, a teoria do funcional da densidade (DFT²) propõe uma mudança de paradigma, onde a variável chave

² *Density functional theory.*

do problema deixa de ser a função de onda, dando lugar à densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Esta abordagem permite simplificar o tratamento, passando de um problema de $3N$ dimensões para um tridimensional.

O formalismo proposto por Hohenberg e Kohn[15] tem como objetivo desenvolver uma teoria capaz de tratar com exatidão o problema de muitos corpos. Para tal, foram formulados os dois teoremas que serviram como alicerce para o desenvolvimento da DFT. A partir deles, fica demonstrado que para um sistema multieletrônico sujeito a um potencial externo, a densidade eletrônica pode ser considerada como uma variável básica, da qual todos os observáveis são funcionais.

Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn. *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo atuante é determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental.*

Demonstração. A prova deste teorema se dá considerando inicialmente dois potenciais externos, $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, que diferem entre si além de uma constante. Estes potenciais compõe respectivamente as hamiltonianas $H^{(1)}$ e $H^{(2)}$, cujas funções de onda representativas do estado fundamental são $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$. Por hipótese, supões-se que estes estados fundamentais sejam não degenerados, e suas autofunções se relacionem a uma mesma densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$. Esta, se considerado um sistema eletrônico composto por N partículas, pode ser representada como:

$$\begin{aligned}\rho_0(\mathbf{r}) &= \sum_i^N \int \Psi^{(1)+}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N \\ \rho_0(\mathbf{r}) &= \sum_i^N \int \Psi^{(2)+}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N\end{aligned}\tag{1.10}$$

Como $\Psi^{(2)}$ não é autofunção da hamiltoniana $H^{(1)}$, o principio variacional garante que:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle\tag{1.11}$$

O termo do lado direito da desigualdade pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned}\langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{1.12}$$

$$\Rightarrow E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r})\tag{1.13}$$

Repetindo o procedimento, agora com a autofunção $\Psi^{(1)}$ na hamiltoniana $H^{(2)}$, obtém-se um resultado análogo:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r})\tag{1.14}$$

A soma das equações 1.13 e 1.14 resulta na contradição $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}$. Esta leva à conclusão de que não é possível que dois potenciais externos distintos levem a uma mesma

densidade eletrônica no estado fundamental. Isso implica que uma vez fixada $\rho_0(\mathbf{r})$, $V_{ext}(\mathbf{r})$ é univocamente determinado, a menos de uma constante. Disto, decorre que a hamiltoniana do sistema é unicamente definida a partir de $\rho_0(\mathbf{r})$, e daí segue que as propriedades do estado fundamental também são. Em suma, a consequência final deste teorema é de que os observáveis do sistema são funcionais da densidade eletrônica. \square

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn. *A energia total do sistema pode ser representada como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cujo mínimo está associado à densidade do estado fundamental.*

Demonstração. Tomando como ponto de partida a conclusão final do primeiro teorema, é possível reescrever como um funcional da densidade eletrônica não somente a energia total, mas também os termos que a compõe: a energia cinética $T[\rho]$ e também os potenciais de interação elétron-elétron $U[\rho]$ e elétron-núcleo:

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + U[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

Fica definido como $F_{HK}[\rho]$ o funcional de Hohenberg-Kohn, ao qual se atribui um caráter universal, já que sua forma é comum a qualquer cenário multieletrônico. Isto ocorre pois a definição do funcional independe das especificidades de cada sistema, fixadas pelo potencial externo.

Para prosseguir, supõe-se um sistema representado pela hamiltoniana $H^{(1)}$, cujo estado fundamental é descrito em termos da função de onda $\Psi^{(1)}$ e da densidade eletrônica $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$. Naturalmente, a energia fundamental $E^{(1)}$ associada a esta configuração terá a seguinte forma:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)}[\rho^{(1)}] \quad (1.16)$$

Considera-se agora um estado $\Psi^{(2)} \neq \Psi^{(1)}$, que produza uma densidade eletrônica $\rho^{(2)} \neq \rho^{(1)}$. Naturalmente, pelo princípio variacional, tem-se que a energia deste estado é superior à do estado fundamental, ou seja:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle > \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \Rightarrow E^{(1)} < E^{(2)} \quad (1.17)$$

Estes passos demonstram que qualquer estado diferente do fundamental resultará numa energia total maior que a mínima para aquele sistema. Em suma, o segundo teorema permite concluir que através da minimização do funcional da energia total $E[\rho]$, pode-se determinar tanto a energia quanto a densidade eletrônica do estado fundamental. \square

1.4 As Equações de Kohn-Sham

Apesar de importantes, os resultados obtidos até aqui não representam um ferramental totalmente adequado para solucionar o problema de muitos corpos. O passo seguinte foi introduzido por Kohn e Sham, em seu trabalho de 1965[16]. Nele, assume-se que seja possível contornar

a complexidade do sistema interagente, substituindo-o por um não-interagente, cujas autofunções da equação de Schrödinger possam ser determinadas com exatidão. O ponto de partida dessa abordagem consiste em reescrever o funcional de Hohenberg-Kohn da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.18)$$

Nesta expressão o primeiro termo representa a energia envolvida na interação Coulombiana dos elétrons interagentes que compõe o sistema. O segundo termo descreve a energia cinética de um sistema eletrônico não interagente.

Por fim, o terceiro termo da equação 1.18 é denominado funcional de correlação e troca³, que engloba algumas contribuições distintas. A primeira delas é a energia de correlação, associada à influência do conjunto de elétrons no movimento individual de cada um deles. Adicionalmente, há também a contribuição das interações de troca, associadas à simetria das partículas envolvidas. Por fim, o funcional também contém uma correção da energia cinética, associada ao caráter interagente do sistema. Devido à complexidade dos termos envolvidos, a forma exata do funcional $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida, e sua utilização se dá através de formas aproximadas, que serão discutidas em maior detalhe posteriormente.

Nestes termos, o funcional que descreve a energia total do sistema passa a ser reescrito como:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'}_{F_{HK}[\rho]} + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (1.19)$$

A determinação das propriedades do estado fundamental se dará de acordo com o teorema 1.3, através da minimização do funcional $E[\rho]$. Este processo é feito sob a condição de que a carga eletrônica do sistema deve ser conservada. Para um conjunto de N elétrons, esta condição equivale a⁴:

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3r = N \quad (1.20)$$

Atribuindo a este vínculo o multiplicador de Lagrange μ , a minimização do funcional de energia total se dá pela expressão:

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d^3r - N \right) \right] = 0 \quad (1.21)$$

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu \right] d^3r = 0 \quad (1.22)$$

A premissa introduzida por Kohn e Sham propõe que seja possível descrever as propriedades do sistema interagente em termos das funções de onda de um sistema auxiliar não interagente. Para tal, define-se o chamado potencial de Kohn-Sham, que representa um potencial efetivo ao qual os entes do sistema não-interagente estão sujeitos:

$$V_{KS}[\rho] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc} \quad (1.23)$$

³ Na literatura em inglês, este funcional é chamado de *exchange-correlation*, vindo daí o rotulo $_{xc}$ que o identifica.

⁴ Lembrando que este resultado é expresso em u.a., onde $e = 1$.

Aqui é introduzido também o potencial de correlação e troca, v_{xc} , que nada mais é do que um rotulo para a derivada funcional $\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$. As partículas que compõe este sistema auxiliar são representadas pelas funções de onda $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ e pelos autovalores de energia ε_i . Cada uma destas fica sujeita a uma hamiltoniana dada por:

$$\underbrace{\left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2} + V_{ks}[\rho] \right]}_{H_{ks}} \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.24)$$

O conjunto das equações do tipo 1.24 recebe o nome de equações de Kohn-Sham, cujas soluções podem ser obtidas de maneira analítica ou numérica. Efetivamente, esta representação permite reescrever o problema de N corpos interagentes como N problemas a uma partícula, descritos por uma hamiltoniana efetiva, usualmente designada como hamiltoniana de Kohn-Sham.

Através da obtenção do conjunto de autofunções $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, é possível representar a densidade eletrônica como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (1.25)$$

Por hipótese, o método assume que 1.25 seja equivalente à densidade real do sistema interagente. Esta suposição se sustenta no fato de que, mesmo resolvendo as equações de Kohn-Sham para uma partícula não interagente, as informações do sistema interagente estão embutidas no potencial efetivo $V_{ks}[\rho]$, de forma que esta correspondência pode ser considerada. Neste cenário, chega-se num resultado importante, já que o ferramental desenvolvido até aqui permite, em principio, determinar a forma da densidade eletrônica do sistema, a partir da qual é possível descrever as propriedades de seu estado fundamental.

É importante destacar o fato de que como o potencial efetivo é funcional da densidade eletrônica, então ao que parece, surge uma contradição: é necessário conhecer previamente a forma de $\rho(\mathbf{r})$ para que se possa calculá-la através da solução das equações de Kohn-Sham. Para lidar com este entrave, é comum que seja empregado um método auto-consistente, como o ilustrado na figura 3. O procedimento usual consiste em se propor uma densidade inicial, a partir da qual o cálculo é realizado, culminando na obtenção de um conjunto de autofunções, a partir das quais se obtém uma nova densidade e sua correspondente energia total. A cada ciclo são comparados os valores obtidos para $E[\rho]$, até que a diferença entre duas iterações consecutivas seja menor que um parâmetro de convergência σ predefinido. Desta forma, entende-se que uma vez que a variação de energia entre dois ciclos consecutivos seja suficientemente pequena, o sistema atingiu a convergência. A partir deste ponto, entende-se que a densidade eletrônica obtida é representativa do estado fundamental, portanto podendo ser usada para determinar as propriedades do sistema.

Outro ponto fundamental que deve ser destacado é a representação do funcional de correlação e troca. Para que se possa determinar as autofunções $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, é necessário construir o potencial de Kohn-Sham, que depende diretamente da forma de $E_{xc}[\rho]$. Como citado anteriormente, a forma exata deste funcional não é conhecida. Neste cenário, são empregadas algumas formas

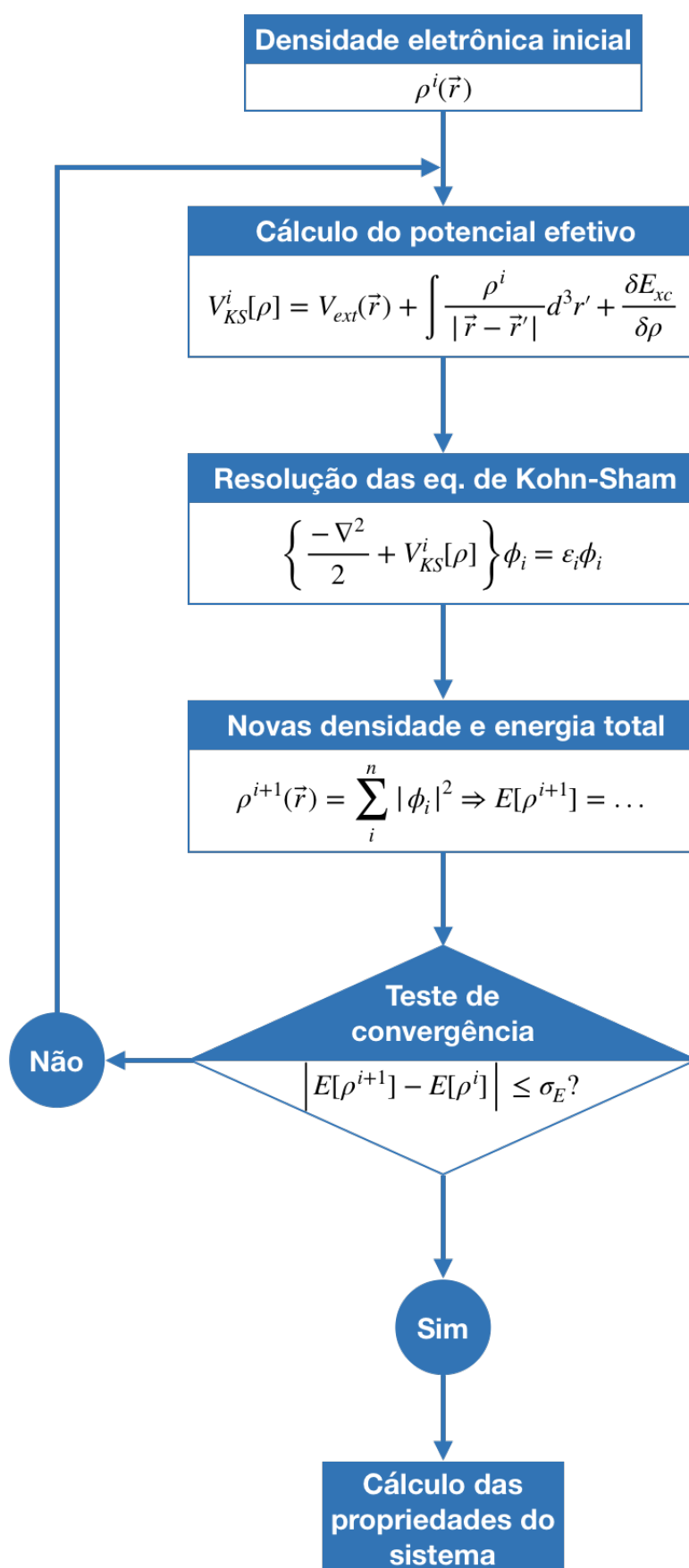


Figura 3 – Algoritmo utilizado nos cálculos baseados na DFT.

aproximadas, cujas mais comumente utilizadas são a LDA⁵ e a GGA⁶.

1.4.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A aproximação mais simples utilizada para descrever o funcional de correlação e troca é a LDA. Esta abordagem toma como base um gás de elétrons livres de densidade $\rho(\mathbf{r})$, cuja energia de correlação e troca por elétron é representada como $\epsilon_{xc}(\rho)$. A aproximação em si consiste em assumir que nos sistemas de interesse, a forma do funcional $E_{xc}[\rho]$ possa ser expressa com base no resultado obtido para o gás de elétrons livres[16]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)d^3r \quad (1.26)$$

Usualmente, a energia $\epsilon_{xc}(\rho)$ é expressa em termos de suas componentes, associadas respectivamente aos efeitos de correlação e de troca:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (1.27)$$

O calculo do termo de troca em geral representa uma tarefa complexa. No caso particular de um gás de elétrons livres, este pode ser determinado com exatidão, resultando na seguinte forma[17]:

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (1.28)$$

Já com relação ao termo de correlação, devido a sua complexidade, até então não foi possível determina-lo de maneira exata. Uma alternativa foi proposta por Ceperley e Alder, em seu trabalho de 1980[18]. Através da utilização de um método estocástico, baseado em simulações de Monte-Carlo para um sistema eletrônico homogêneo e interagente, os autores conseguiram avaliar $\epsilon_c(\rho)$ pontualmente, cobrindo diversos valores da densidade eletrônica.

A aplicação da LDA tem como base a sub-divisão do sistema de interesse em células infinitesimais. Dentro de cada um destes elementos, supões-se que a densidade eletrônica seja estável e idêntica à de um gás de elétrons uniforme. Tal abordagem é bastante bem sucedida, mesmo quando aplicada a sistemas não-homogêneos. Em parte, isto pode ser entendido como consequência do cancelamento mutuo dos erros associados às energias de correlação e de troca: em geral, $\epsilon_x(\mathbf{r})$ é superestimada, enquanto que $\epsilon_c(\mathbf{r})$ é subestimada, resultando em valores precisos para $E_{xc}^{LDA}[\mathbf{r}]$ [19]. No âmbito da física do estado solido, a LDA ainda é uma das aproximações mais utilizadas, sendo comumente empregada nos cálculos de estrutura eletrônica e de propriedades estruturais de materiais.

1.4.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Em contraste com a hipótese adotada na LDA, de que a densidade comporta-se uniformemente, na realidade esta grandeza não pode ser considerada como sendo espacialmente

⁵ *Local density approximation*, ou aproximação da densidade local.

⁶ *Generalized gradient approximation*, ou aproximação do gradiente generalizado.

homogênea. Neste cenário, tornou-se necessário aprimorar as aproximações, a fim de incluir também os efeitos da variação espacial de $\rho(\mathbf{r})$. Uma das primeiras abordagens neste sentido foi proposta por Kohn e Sham[16], na forma de uma aproximação onde a densidade eletrônica seria expressa em termos de sua forma obtida através da LDA, mas recebendo correções envolvendo os gradientes da função $\rho(\mathbf{r})$. Na prática, este tratamento não se mostrou muito eficaz. Quando tomadas apenas correções de primeira ordem, os resultados não se mostram superiores aos obtidos via densidade local. Além disto, a tentativa de se incluir correções de ordens superiores esbarram na complexidade envolvida no cálculo destes termos[19].

Atualmente, utilizam-se aproximações da família GGA, que substituem a complexa expansão em gradientes por uma função cujos parâmetros são $\rho(\mathbf{r})$ e $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Neste cenário, o funcional de correlação e troca fica expresso como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho, \nabla\rho) \quad (1.29)$$

Nesta igualdade fica evidente que $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ depende explicitamente da forma de $f(\rho, \nabla\rho)$. Como consequência, a definição dada a esta função influenciará diretamente na natureza do funcional resultante. Daí se originam as diversas parametrizações da aproximação GGA, dentre as quais destacam-se a BLYP[20, 21]⁷, bastante empregada na química, além da PBE[22]⁸, que é comumente utilizada na física. Apesar de já existirem parametrizações bem consolidadas, novas foram (e ainda são) introduzidas com o passar dos anos, o que permitiu refinar a precisão dos resultados obtidos através da DFT.

1.5 Funções Base

Um dos aspectos fundamentais do tratamento proposto por Kohn-Shan 1.24 é a determinação das funções de onda ϕ_i . Sob o efeito de um potencial periódico, como o produzido pelos núcleos ordenadamente dispostos na estrutura cristalina, pode-se mostrar que estas autofunções herdam a periodicidade do sistema. Esta conclusão é o ponto central evidenciado pelo teorema de Bloch[23], reproduzido a seguir:

Teorema de Bloch. *Seja um sistema de um elétron sujeito a um potencial periódico, tal que $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. As autofunções associadas a este sistema podem ser expressas como uma onda plana vezes uma função de onda que contém a periodicidade da rede:*

$$\phi_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.30)$$

Demonstração. Como ponto de partida, define-se um operador de translações $T_{\mathbf{R}}$, associado ao conjunto de vetores \mathbf{R} da rede cristalina. Este operador atua no sentido de transladar uma função por um destes vetores da rede, da seguinte forma:

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.31)$$

⁷ Em referência aos autores Becke, Lee, Yang e Parr.

⁸ Em referência aos autores Perdew, Burke e Ernzerhof.

De forma geral, o termo cinético da hamiltoniana independe das coordenadas do sistema, e especificamente no cenário em questão, o potencial produzido pelos núcleos atômicos é periódico. A consequência disto é que a hamiltoniana do sistema será invariante por translações de um vetor da rede \mathbf{R} , ou seja:

$$T_{\mathbf{R}}H\phi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = HT_{\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

Também pode-se verificar que duas translações em sequência podem ser representadas por um operador de translação do vetor resultante:

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r}) &= T_{\mathbf{R}'}\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') \\ &\Rightarrow T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}'+\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (1.33)$$

A partir destas construções, conclui-se que H e $T_{\mathbf{R}}$ comutam, ou seja, $[H, T_{\mathbf{R}}] = 0$, e portanto possuem uma base de autoestados comum. Neste caso, estabelecem-se as relações:

$$\begin{aligned} H\phi(\mathbf{r}) &= \varepsilon\phi(\mathbf{r}) \\ T_{\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r}) &= C(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.34)$$

A fim de explicitar a natureza dos autovalores $C(\mathbf{R})$, deve-se levar em conta a característica periódica do sistema. Para tal, considera-se dois pontos, localizados pelos vetores \mathbf{r} e $\mathbf{r} + \mathbf{R}$. Como foi verificado em 1.32, a periodicidade do potencial externo garante que as hamiltonianas nestas duas posições são equivalentes, de forma que é natural esperar que as funções de onda também o sejam. Tal expectativa pode ser traduzida em termos das densidades de probabilidades nestas duas posições, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\phi(\mathbf{r})|^2 &= |\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \\ |\phi(\mathbf{r})|^2 &= |C(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r})|^2 \\ &\Rightarrow |C(\mathbf{R})|^2 = 1 \end{aligned} \quad (1.35)$$

A condição imposta na ultima linha da equação 1.35 permite que os autovalores $C(\mathbf{R})$ possam ser descritos como uma fase complexa, do tipo $C(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Aqui \mathbf{k} representa um vetor do espaço dos momentos. Em termos dos vetores da rede, estes podem ser expressos como:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \\ \mathbf{k} &= m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \end{aligned} \quad (1.36)$$

Os vetores \mathbf{a}_i compõe a base do espaço direto, que define a geometria do cristal. Os vetores \mathbf{b}_i formam a base do espaço recíproco, representando a geometria do cristal no espaço dos momentos. De forma geral, estes entes relacionam-se segundo a relação $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Por fim, chega-se na conclusão proposta inicialmente pelo teorema. Num sistema sujeito a um potencial periódico, ao transladar a função de onda por um vetor da rede \mathbf{R} , o estado do sistema não é alterado, sendo modificado apenas por uma fase complexa:

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r}) \quad (1.37)$$

□

Retornando para a questão da determinação das soluções das equações de Kohn-Sham, esta usualmente se vale de métodos numéricos. Neste cenário, considera-se que as autofunções $\phi_i(\mathbf{r})$ possam ser expressas na forma enunciada pelo teorema de Bloch. Os termos periódicos $u_i(\mathbf{r})$ podem ser escritos segundo a expansão de ondas planas:

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.38)$$

Aqui os termos $C_{i,\mathbf{G}}$ representam os coeficientes da expansão, enquanto que \mathbf{G} representa um vetor da rede recíproca que satisfaça a relação $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$, onde n é um número inteiro. Desta maneira, as autofunções das equações de Kohn-Sham podem ser reescritas em termos de uma expansão de ondas planas, do tipo:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.39)$$

A descrição exata das autofunções de Kohn-Sham, segundo a expansão 1.39, necessita que sejam computados infinitos termos na somatória. Numa implementação computacional do método, isto demandaria uma capacidade de processamento igualmente imensurável. Para superar esta limitação, define-se uma energia de corte, a partir da qual a série é truncada:

$$E_{cut} = \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \quad (1.40)$$

Este truncamento viabiliza a realização do cálculo, mas em contrapartida também introduz alguma margem de erro na determinação das autofunções e de seus autovalores.

Esta imprecisão pode ser reduzida através da utilização de uma energia de corte alta o suficiente. Isto se deve ao fato de que os coeficientes $C_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ em termos de baixas energias são mais relevantes que nos termos mais energéticos[24]. Usualmente, são realizados sucessivos cálculos com valores crescentes para E_{cut} , até que se observe a convergência da energia total, definindo assim o parâmetro de corte adequado para o sistema em questão.

A utilização de um conjunto de ondas planas como funções base conduz o tratamento em direção ao método dos pseudopotenciais. Há também outras alternativas, como os métodos lineares. Ambos os casos serão brevemente detalhados nas sub-seções a seguir. De forma geral, há dois critérios que norteiam a escolha do conjunto de funções base. Primeiramente, ele deve ser eficiente, no sentido de reduzir o custo computacional. Também é requisito que ele seja imparcial, no sentido de ser o mais geral possível, sendo adequado para descrever com precisão as autofunções dos mais diversos sistemas.

1.5.1 Método dos Pseudopotenciais

O método dos pseudopotenciais consiste numa estratégia para reduzir o custo computacional nos cálculos de DFT, sem abrir mão da precisão dos resultados. Sua utilização tende a simplificar a construção do potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ que constitui o potencial efetivo presente nas equações de Kohn-Sham, estando intimamente relacionado com o comportamento radial das

funções de onda que descrevem o sistema, representado na figura 4. Na região próxima ao núcleo, os elétrons encontram-se fortemente atraídos pelas cargas positivas, resultando em funções de onda com um perfil oscilante, cuja expansão em ondas planas demanda um grande número de funções base, tornando o calculo computacionalmente custoso. Já com os elétrons mais externos, para os quais a interação atrativa com o núcleo é mais branda, as funções de onda apresentam um comportamento suave, de forma que sua descrição pode ser realizada com uma demanda computacional menor.

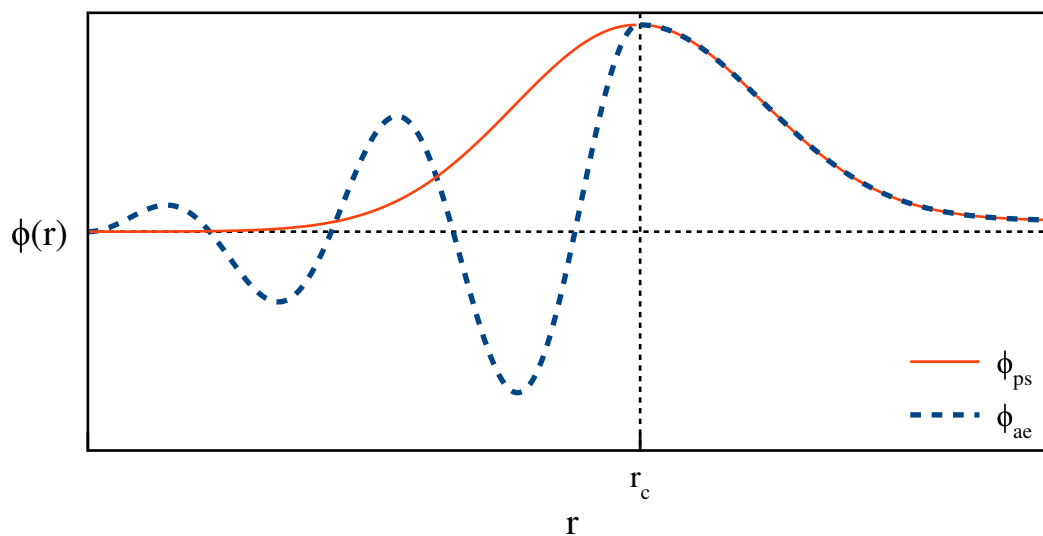


Figura 4 – Comparação entre funções de onda devidas ao potencial de todos os elétrons (ϕ_{ae}) e ao pseudopotencial (ϕ_{ps}).

Cabe aqui uma observação importante: na maioria das situações, são os elétrons de valência que participam das ligações químicas e acabam por definir as propriedades dos materiais. Neste cenário, é conveniente definir um raio de corte, que contenha os elétrons mais internos (e menos participativos), que serão considerados fixos junto ao núcleo. Fora deste raio, ficam os elétrons de valência, que são tratados normalmente. Feita esta distinção, o passo seguinte é construir uma pseudo-função de onda para este sistema ($\phi_{ps}(\mathbf{r})$). Abaixo do raio de corte, $\phi_{ps}(\mathbf{r})$ representará uma suavização da função de onda original, enquanto que na região de valência as duas representações devem ser idênticas.

O processo usual de construção de um pseudopotencial se baseia na abordagem proposta por J. C. Phillips e L. Kleinman[25], que propõe uma expansão da função de onda em termos de uma base de ondas planas ortogonais. Com base nas diferentes características da função de onda em virtude da distancia ao núcleo, são definidos dois estados distintos: estados de valência, que descrevem os elétrons mais externos, e estados de caroço, associados às cargas fortemente ligadas ao núcleo. Em ambos os casos, estes são assumidos como soluções da hamiltoniana de Kohn-Sham:

$$\begin{aligned} H_{ks}|\varphi_v\rangle &= \varepsilon_v|\varphi_v\rangle \\ H_{ks}|\varphi_c\rangle &= \varepsilon_c|\varphi_c\rangle \end{aligned} \quad (1.41)$$

Nessa representação, um pseudo-estado genérico, representativo de $\phi^{ps}(\mathbf{r})$ pode ser descrito como:

$$|\phi^{ps}\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c a_c |\varphi_c\rangle \quad (1.42)$$

Assume-se que os estados de valência e de caroço sejam ortogonais entre si, e a partir desta condição é possível representar as constantes a_c como o produto $\langle\varphi_c|\phi^{ps}\rangle$. Desta forma, a expansão do estado ϕ^{ps} pode ser reescrita, na seguinte maneira:

$$|\phi^{ps}\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c |\varphi_c\rangle \langle\varphi_c|\phi^{ps}\rangle \Rightarrow |\varphi_v\rangle = |\phi^{ps}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle \langle\varphi_c|\phi^{ps}\rangle \quad (1.43)$$

Aplicando a hamiltoniana de Kohn-Sham ao estado de valência, obtém-se:

$$H_{ks}|\varphi_v\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v\rangle = \left[H_{ks} - \sum_c \varepsilon_c |\varphi_c\rangle \langle\varphi_c| \right] |\phi^{ps}\rangle \quad (1.44)$$

Para prosseguir, multiplica-se a equação 1.43 pelo autovalor de energia do estado de valência. Desta forma, será obtida uma igualdade para o termo $\varepsilon_v|\varphi_v\rangle$, assim como na equação 1.44, o que possibilita que os lados direitos das duas equações sejam igualados:

$$H_{ks}|\phi^{ps}\rangle - \sum_c \varepsilon_c |\varphi_c\rangle \langle\varphi_c|\phi^{ps}\rangle = \varepsilon_v|\phi^{ps}\rangle - \varepsilon_v \sum_c |\varphi_c\rangle \langle\varphi_c|\phi^{ps}\rangle \quad (1.45)$$

Resgatando a forma explícita da hamiltoniana de Kohn-Sham $H_{ks} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ks}$, é possível reordenar os termos da equação anterior a fim de definir um novo potencial efetivo, que será chamado de pseudopotencial:

$$\varepsilon_v|\phi^{ps}\rangle = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ks} + \underbrace{\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle\varphi_c|}_{V_{ps}} \right] |\phi^{ps}\rangle \quad (1.46)$$

Fica evidenciada a razão pela qual foi utilizado o índice ps para identificar o estado do sistema: este é autoestado da hamiltoniana construída com o pseudopotencial V_{ps} .

Em suma, este processo resulta na elaboração de um potencial fictício que se assemelha ao real, na faixa além do raio de corte. Como a região do caroço costuma ser pouco influente nas propriedades do material, a distinção entre os potenciais pseudo e real nesta zona não acarretam em uma perda de informação significativa. Além disto, a pseudofunção de onda produzida também carrega consigo as características da função de onda original, quando $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$. Na região de caroço, as oscilações provenientes da forte interação atrativa são substituídas por uma curva suave, a qual permite reduzir o número de funções base utilizadas em sua representação. Finalmente, este processo resulta na possibilidade de se reduzir o custo computacional envolvido no cálculo, mas sem abrir mão de uma boa precisão nos resultados.

Usualmente, a construção de um pseudopotencial pode ser feita segundo várias técnicas, e sua qualidade é medida em termos de dois parâmetros: transferibilidade⁹ e suavidade¹⁰. O

⁹ usualmente referida como *transferability*.

¹⁰ Usualmente referida como *softness*.

primeiro refere-se à capacidade de um pseudopotencial de representar com exatidão uma espécie química em uma diversidade de ambientes, como numa molécula, numa superfície ou mesmo num sólido, podendo ser metálico, isolante ou semicondutor. A suavidade refere-se à quantidade de ondas planas necessárias para representar o pseudopotencial. Quando este número é elevado, diz-se se tratar de um pseudopotencial duro, em contrapartida ao suave, que representa o caso onde poucas ondas planas são necessárias.

Na literatura os pseudopotenciais são divididos em duas classes. Os empíricos são aqueles que são ajustados a fim de reproduzir resultados experimentais, rendendo uma descrição aproximada das funções de onda. Há também os chamados pseudopotenciais de *primeiros princípios*, que são gerados a partir de cálculos atômicos, produzindo resultados mais precisos que a classe anterior. Atualmente as duas variedades de pseudopotenciais que são mais comumente utilizadas são os de norma conservada e os ultrasoft.

1.5.1.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Os pseudopotenciais de norma conservada são gerados segundo o esquema proposto por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang[26], que estabelece que a densidade de carga das funções de onda para todos os elétrons (identificada pelo índice ^{ae}¹¹) e pseudofunção sejam idênticas no volume contido pelo raio de corte r_c . Esta família de pseudopotenciais segue as seguintes propriedades:

1. Os autovalores de energia do sistema sujeito a todos os elétrons e ao pseudopotencial devem ser equivalentes, fixada uma dada configuração atômica.

$$\begin{aligned} H_{ks}|\phi_i^{ae}\rangle &= \varepsilon_i|\phi_i^{ae}\rangle \\ \left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{ps}\right]|\phi_i^{ps}\rangle &= \varepsilon_i|\phi_i^{ps}\rangle \end{aligned} \quad (1.47)$$

2. As funções de onda *all-electron* e pseudo devem ser equivalentes além de um dado raio de corte r_c .

$$\phi_i^{ae}(\mathbf{r}) = \phi_i^{ps}(\mathbf{r}), \mathbf{r} > r_c \quad (1.48)$$

3. As integrais das densidades de carga real e pseudo devem ser equivalentes para $r < r_c$, para cada estado de valência, caracterizando a conservação da norma.

$$\int_0^r |\phi_i^{ae}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' = \int_0^r |\phi_i^{ps}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \quad (1.49)$$

4. As derivadas logarítmicas das funções de onda real e pseudo, juntamente com suas derivadas primeiras da energia, devem ser equivalentes para $r = r_c$.

As propriedades 1 e 2 são simplesmente garantias de que o pseudopotencial de norma conservada deve ser idêntico ao potencial atômico na região além do raio de corte. A propriedade

¹¹ em referência a *all-electron*.

de número 3 está associada à carga contida na esfera definida pelo raio de corte. Ao ser atendida, esta condição implica que a carga total na região do caroço está correta, e consequentemente o potencial por ela produzido será idêntico nos dois cenários. Por fim, a quarta propriedade tem como objetivo aprimorar a transferibilidade dos pseudopotenciais desta classe.

Apesar de representar um avanço no quesito transferibilidade, os pseudopotenciais de norma-conservada são classificados como duros, requerendo um grande número de funções base para sua descrição, elevando o custo computacional do cálculo. Outra limitação deste método se dá na representação de sistemas cujos orbitais de valência são altamente localizados, como nos metais de transição ou em elementos da família 1A. Nestes casos, não é possível construir uma pseudofunção de onda mais suave que a proveniente do problema real.

1.5.1.2 Pseudopotenciais Ultrasoft

Uma abordagem alternativa foi proposta por D. Vanderbilt em 1990[27], relaxando a condição de conservação de norma presente na formulação discutida anteriormente. A utilização deste método resulta em pseudopotenciais que necessitam de um número reduzido de ondas planas para sua aplicação, sendo assim classificados como suaves. É neste fato que se origina a denominação desta classe: *ultrasoft*.

A descrição deste esquema parte da introdução de uma equação de Schrödinger, cujo potencial V_{ae} é tomado como sendo devido a todos os elétrons. As autofunções para esta descrição serão representadas por $\psi_i(\mathbf{r})$, sendo representadas pelos seus respectivos *kets*:

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{ae} \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.50)$$

Neste contexto, as autofunções não são determinadas de forma auto-consistente, e também não são normalizáveis. Para representar a integração numa esfera de raio \mathbf{r} de duas funções de onda distintas, será utilizada a notação $\langle \psi_i | \psi_j \rangle_{\mathbf{r}}$. Na sequência, introduz-se um conjunto de pseudofunções $\phi_i^{ps}(\mathbf{r})$, que devem atender a dois requisitos: ser idênticas a $\psi_i(\mathbf{r})$, além de satisfazer à condição de conservação da norma $\langle \psi_i | \psi_i \rangle_{\mathbf{r}} = \langle \phi_i^{ps} | \phi_i^{ps} \rangle_{\mathbf{r}}$, ambas a partir de um dado raio de corte \mathbf{r}_c .

Em seguida, introduz-se um conjunto de orbitais χ_i , que satisfazem a relação:

$$|\chi_i\rangle = \left[\varepsilon_i - \left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_{loc} \right) \right] |\phi_i^{ps}\rangle \quad (1.51)$$

Nesta expressão é introduzido o potencial local V_{loc} , que é uma função de longo alcance que representa adequadamente o potencial real V_{ae} além do raio de corte \mathbf{r}_c . Em detrimento desta definição, os orbitais χ_i são ditos locais, já que além do referido raio, tornam-se nulos.

A criação do pseudopotencial será feita não apenas em função de V_{loc} , mas também da componente não local do potencial, V_{nl} . Para construí-lo, é necessária a definição de alguns termos que o compõe. Primeiramente, introduz-se a matriz de produtos internos B , cujos elementos são:

$$B_{ij} = \langle \phi_i^{ps} | \psi_j \rangle \quad (1.52)$$

Em seguida são definidos os projetores $|\beta_i\rangle$:

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (1.53)$$

Por fim, o potencial não-local pode ser expresso na seguinte forma:

$$V_{nl} = \sum_{ij} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (1.54)$$

De posse destas definições, é possível compor uma hamiltoniana que contenha os potenciais local e não local, da qual os estados $|\phi_i^{ps}\rangle$ serão autovetores:

$$\left[\underbrace{\frac{-\nabla^2}{2} + V_{loc} + V_{nl}}_H - \varepsilon_i \right] |\phi_i^{ps}\rangle = 0 \quad (1.55)$$

Até este ponto a condição de conservação da norma foi preservada. O passo seguinte consiste em considerar que esta restrição possa ser desprezada. Para tal, define-se o operador de sobreposição S :

$$S = 1 + \sum_{ij} \underbrace{[\langle \psi_i | \psi_j \rangle_{\mathbf{r}} - \langle \phi_i^{ps} | \phi_j^{ps} \rangle_{\mathbf{r}}]}_{Q_{ij}} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (1.56)$$

Neste contexto, o potencial não local pode ser reescrito como:

$$V_{nl} = \sum_{ij} \underbrace{D_{ij}}_{B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (1.57)$$

A relação entre as normas dos estados ψ_i e ϕ_i^{ps} passará a ser mediada pelo operador S :

$$\langle \phi_i^{ps} | S | \phi_j^{ps} \rangle_{\mathbf{r}} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_{\mathbf{r}} \quad (1.58)$$

Do mesmo modo, a equação secular 1.55 também é modificada, passando a descrever um problema de autovalores generalizado:

$$[H - \varepsilon_i S] |\phi_i^{ps}\rangle = 0 \quad (1.59)$$

Ao relaxar a condição de conservação da norma, introduzindo o operador de sobreposição S , a correspondência entre as funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ e $\phi_i^{ps}(\mathbf{r})$ passa a ter como única restrição a equivalência destas a partir do raio de corte. Esta liberdade permite que este parâmetro seja tomado em valores mais elevados do que no caso dos pseudopotenciais de norma conservada, reduzindo o número de ondas planas necessárias para a realização do cálculo. Outro fator a ser levado em conta é a diferença acentuada entre as funções de onda antes do raio de corte, que levará à necessidade de se corrigir a carga contida nesta região. Assume-se que as soluções do problema de autovalores generalizado sejam normalizáveis, segundo a relação:

$$\langle \phi_i^{ps} | S | \phi_j^{ps} \rangle = \delta_{ij} \quad (1.60)$$

A correção do déficit de cargas é feita através de uma alteração na definição da densidade de valência, que passa a ter a seguinte forma:

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i^{ps}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{ij} \sigma_{ij} Q_{ij}(\mathbf{r}) \quad (1.61)$$

onde

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sum_k \langle \beta_i | \phi_k^{ps} \rangle \langle \phi_n | \beta_j \rangle \\ Q_{ij}(\mathbf{r}) &= \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_j(\mathbf{r}) - \phi_i^{ps}(\mathbf{r})^* \phi_j^{ps}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.62)$$

Naturalmente, a integração da densidade 1.61 em todo o espaço resulta exatamente no número de elétrons de valência da célula unitária do sistema. Esta forma entretanto, torna necessária a inclusão de um novo parâmetro de corte, agora associado à densidade eletrônica.

A utilização dos pseudopotenciais ultrasoft trouxe um ganho de eficiência com relação a seus pares da classe de norma conservada. Este desenvolvimento permitiu que muito progresso fosse feito na utilização da DFT em conjunto com o método dos pseudopotenciais, havendo atualmente uma série de pacotes computacionais que o utilizam de maneira bem sucedida.

1.5.2 Métodos Lineares

1.5.2.1 Método APW

O método APW¹²[28, 29] surge como uma alternativa à abordagem baseada nos pseudopotenciais, possibilitando um estudo mais preciso das propriedades associadas às interações que ocorrem mais próximas ao núcleo atômico. De maneira semelhante ao método apresentado anteriormente, o APW também propõe uma distinção entre elétrons internos e de valência, mas os primeiros não mais são tratados como entes inertes.

Nesta abordagem, os elétrons de valência, que interagem fracamente com os seus núcleos, são tratados como partículas quase-livres, sendo satisfatoriamente descritos por ondas planas. Já as cargas mais internas são fortemente ligadas a seus núcleos, mas pouco participativas em processos interatômicos. Seu comportamento assemelha-se ao de elétrons em um átomo isolado, e por isto sua descrição é feita em termos de funções de onda atômicas.

Para tratar este cenário, o método propõe a divisão do espaço em dois setores, como representado na figura 5: ao redor dos átomos toma-se um raio R_α , definindo uma região usualmente chamada de esfera de *muffin-tin*, e denotada por S_α . A lacuna existente entre estas esferas recebe o nome de espaço intersticial, e é denotado por I . As funções base propostas neste método serão expressas como:

$$\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{V} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & , \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & , \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.63)$$

¹² Em referência a *Augmented plane waves*, ou ondas planas ampliadas.

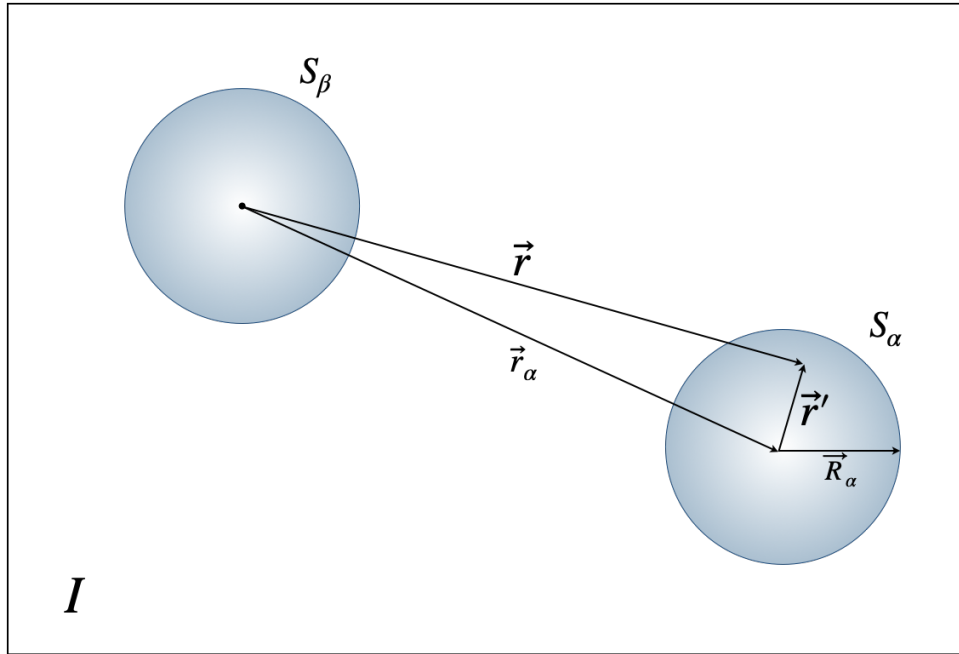


Figura 5 – Representação da divisão de uma célula unitária atômica em esferas de *muffin-tin* S_α e S_β e na região intersticial I . A origem do sistema de coordenadas encontra-se centrada na espécie β .

Aqui V representa o volume da célula unitária do cristal, e o índice α representa cada um dos núcleos. Os dois últimos termos da solução válida em S_α correspondem às soluções da equação de Schrödinger para o átomo α , supondo válida a técnica de separação de variáveis: $u_l^\alpha(\mathbf{r}', E)$ corresponde à componente radial, enquanto que $Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}')$ são os harmônicos esféricos, soluções da parte angular. As constantes $A_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$ são parâmetros a determinar, e devem satisfazer a condição de continuidade da função base na interface entre S_α e I . De posse destas soluções, as autofunções de Kohn-Sham podem ser expandidas de forma semelhante à apresentada na equação 1.39:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) \quad (1.64)$$

O método APW apresenta algumas limitações, como por exemplo a necessidade de se conhecer de antemão o parâmetro $E = \varepsilon_i$. O ponto central deste problema é que para que se possa construir precisamente a autofunção $\phi_i(\mathbf{r})$, é necessário fixar o parâmetro E como o autovalor ε_i , ainda indeterminado. Dificuldades ligadas a este aspecto tornam esta abordagem não muito prática nos dias atuais, mas esta acabou servindo de base para estratégias mais eficientes, como o método LAPW.

1.5.2.2 Método LAPW

O método LAPW¹³[28, 30] surge a partir do anterior, com uma abordagem mais eficaz na determinação das funções $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \varepsilon_i)$, sem a necessidade de que os autovalores de Kohn-Sham

¹³ Em referência a *Linearized augmented plane waves*, ou ondas planas linearizadas ampliadas.

sejam conhecidos já de antemão. Para isto, propõe-se que a solução radial seja calculada com um parâmetro fixo E_0 , e a partir deste resultado é feita uma expansão em serie de Taylor, a fim de avaliar a função em energias vizinhas:

$$u_l^\alpha(\mathbf{r}', \varepsilon_i) = u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) + (E_0 - \varepsilon_i) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(\mathbf{r}', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0)} \Big|_{E=E_0} + O(E_0 - \varepsilon_i)^2 \quad (1.65)$$

As funções base podem ser descritas de maneira análoga à do método anterior. Incorporando a esta expressão os termos da serie de $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \varepsilon_i)$, até primeira ordem, é necessária a inclusão de uma nova constante, que acompanhará as derivadas de $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \varepsilon_i)$:

$$\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \varepsilon_i) = \begin{cases} \frac{1}{V} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & , \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) + B_{l,m}^{\alpha,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) \right] Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & , \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.66)$$

Neste cenário, as condições de contorno do problema na região de interface entre as esferas de *muffin-tin* e a zona intersticial abrangem não somente o valor, mas também a curvatura de $\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \varepsilon_i)$. Assim, ao impor que a função seja contínua nessa fronteira, torna-se possível a determinação dos dois parâmetros.

1.5.2.3 Método PAW

Por fim, será discutido o método do projetor de ondas aumentadas (PAW¹⁴), proposto por P. Blöchl[31]. Esta abordagem é uma extensão tanto dos métodos de ondas planas ampliadas quanto do formalismo dos pseudopotenciais, representando uma outra ferramenta bem sucedida para a otimização do custo computacional dos cálculos baseados na DFT.

A ideia central deste tratamento é possibilitar que as autofunções de Kohn-Sham para o sistema *all-electron* sejam expressas em termos de uma soma de outras funções, de acordo com a seguinte expressão:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \sum_{a,n} [\varphi_n^a(\mathbf{r}) - \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r})] \langle \tilde{p}_n^a | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (1.67)$$

O primeiro termo desta soma representa a pseudofunção de onda. A correspondência entre esta e a função de onda *all-electron* segue o padrão proposto nos métodos anteriores. Definindo-se regiões esféricas centradas nos núcleos atômicos (que neste método passam a ser chamadas de *augmentation spheres*¹⁵), $\phi_i(\mathbf{r})$ e $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$ devem ser idênticas, exceto dentro destes volumes. A diferença entre estas funções é expressa pelos termos restantes, contidos na somatória.

O papel das *augmentation spheres* é semelhante ao das esferas de *muffin-tin*. Cada uma delas é centrada em um núcleo, e para especifica-las, utiliza-se o índice a . Na região interna a estas superfícies, as pseudofunções possuem um perfil mais suave que as funções *all-electron*, assim como ocorre no método dos pseudopotenciais. A transformação que relaciona estas duas

¹⁴ Em referência a *projector augmented waves*.

¹⁵ esferas aumentadas.

funções, dentro de uma esfera representada pelo índice a , é expressa em termos do operador de transformações T^a :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \underbrace{\left[1 + \sum_a T^a \right]}_T \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \quad (1.68)$$

A forma explícita que o operador T assume depende diretamente da definição dos termos subsequentes da equação 1.67.

As ondas parciais *all-electron* são representadas como $\varphi_n^a(\mathbf{r})$, e são as funções base nas quais $\phi_i(\mathbf{r})$ é expandida. Como esta expansão é restrita ao interior das *augmentation spheres*, convém identifica-las também com o índice a . Seguindo a notação, $\tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r})$ são as funções base da expansão da pseudofunção $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$. A transformação entre funções base pseudo e *all-electron* também se dá sob a ação dos operadores T^a :

$$\varphi_n^a(\mathbf{r}) = [1 + T^a] \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r}) \quad (1.69)$$

Entretanto, a forma explícita do operador T^a ainda não foi formalmente estabelecida. Para tal, procede-se invertendo a equação anterior, obtendo:

$$T^a \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r}) - \varphi_n^a(\mathbf{r}) \quad (1.70)$$

Desta forma, ao escolher a forma das ondas parciais, automaticamente define-se também o operador de transformações. Para a região interna às esferas, usualmente as funções $\varphi_n^a(\mathbf{r})$ são expressas com base nas soluções da equação de Schrödinger radial para os átomos que compõe o sistema. Em seguida, resta definir as pseudo ondas parciais. Como requisito inicial, estas devem coincidir com $\varphi_n^a(\mathbf{r})$ fora das *augmentation spheres*. Na região interna, as pseudo ondas parciais devem compor uma base para as pseudofunções de onda $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$:

$$\tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) = \sum_n C_{in}^a \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in S_a \quad (1.71)$$

Os coeficientes desta expansão podem ser obtidos através da escolha de um conjunto de funções projetoras \tilde{p}_n^a , que devem ser ortonormais às pseudo ondas parciais:

$$\langle \tilde{p}_n^a | \tilde{\varphi}_m^a \rangle = \delta_{mn} \quad (1.72)$$

Pode-se verificar facilmente que os parâmetros C_{in}^a são provenientes do produto entre uma função projetora e uma pseudofunção de onda, ou seja $C_{in}^a = \langle \tilde{p}_n^a | \tilde{\phi}_i \rangle$. A escolha de um conjunto de funções projetoras adequado a cada elemento da tabela periódica não é uma tarefa trivial, e usualmente cada pacote computacional fornece uma coleção de projetores previamente testados.

Uma vez que o papel de cada um dos termos da equação 1.67 foi especificado, convém partir para uma análise do sentido desta transformação. Inicialmente, pode-se reescrever o primeiro termo da somatória como:

$$\sum_n \varphi_n^a(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_n^a | \tilde{\phi}_i \rangle = \phi_n^a(\mathbf{r}) \quad (1.73)$$

Este termo contém uma soma das ondas parciais *all-electron*, representando as autofunções de Kohn-Sham contidas na *augmentation sphere* vinculada ao átomo a , incluindo suas possíveis oscilações. Para o segundo termo da soma, procede-se de maneira análoga, realizando a soma sobre as pseudo ondas parciais:

$$\sum_n \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_n^a | \tilde{\phi}_i \rangle = \tilde{\phi}_n^a(\mathbf{r}) \quad (1.74)$$

Seguindo a linha de interpretação do termo anterior, esta componente representará a parcela suave da função de onda *all-electron* dentro da *augmentation sphere*. Assim, a transformação 1.67 pode ser reescrita, em termos das novas componentes da função de ondas:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \sum_a \phi_i^a(\mathbf{r}) - \sum_a \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r}) \quad (1.75)$$

Em comparação com os pseudopotenciais *ultrasoft*, o método PAW mostrou-se igualmente eficaz, levando-se em conta critérios de custo computacional e precisão dos resultados. Vale ressaltar que por se tratar de um método *all-electron*, sua abrangência se estende além da dos pseudopotenciais, que trabalham apenas em cima dos estados de valência do sistema.

Capítulo 2

Dinâmica da Rede Cristalina

2.1 Introdução

Para dar início ao estudo da dinâmica da rede cristalina, é conveniente que a descrição do sólido seja feita em termos de dois constituintes fundamentais: os elétrons de valência e os íons do caroço, que englobam os núcleos atômicos e seus elétrons de camadas internas. Num cenário estático, cada íon ocupa um sítio da rede de Bravais, enquanto que seus elétrons de valência, pouco atraídos pelo núcleo, possuem liberdade de se deslocar pela estrutura. Tal descrição corresponde ao modelo da rede estática, onde os elétrons viajam sob a ação de um potencial periódico produzido pelos núcleos estacionários. Tal modelo foi (e para fins didáticos ainda é) bastante empregado na descrição de fenômenos baseados principalmente no comportamento eletrônico, como o magnetismo, a formação das bandas de energia em sólidos e outros. Para o estudo de fenômenos como a propagação do som num sólido, sua capacidade térmica, supercondutividade e diversos outros[23], é necessário que as vibrações da rede sejam introduzidas na descrição dos sistemas.

Num estudo da dinâmica dos sistemas cristalinos, a suposição inicial é de que os íons não estão mais restritos aos seus sítios da rede, podendo agora realizar pequenos deslocamentos em torno dessa posição de equilíbrio. A consequência imediata desta hipótese é que a posição do íon deixa de ser simplesmente um sítio da rede. De forma geral, pode-se definir o vetor \mathbf{R}_i , que representa a posição do i -ésimo núcleo no cristal em termos de um vetor da rede \mathbf{R} e de seu vetor deslocamento $\mathbf{u}_i(\mathbf{R})$:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + \mathbf{u}_i(\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

Como consequência da diferença entre suas massas, o movimento dos elétrons se dá em

numa escala de velocidades muito maior que a dos núcleos. Neste cenário, é válida a aproximação adiabática, discutida na seção 1.1.1, permitindo que os movimentos eletrônico e iônico sejam tratados de maneira independente.

Outra influência da inclusão dos deslocamentos iônicos se dará no potencial de interação entre os núcleos¹. Este, que em geral apresenta uma dependência inversamente proporcional com a distância interatômica, passará a depender também da magnitude dos vetores \mathbf{u}_i . Neste cenário, para que a energia proveniente destas interações possa ser avaliada, adota-se a chamada aproximação harmônica.

2.1.1 Aproximação Adiabática no Contexto da Dinâmica de Rede

A partir da separação realizada na seção 1.1.1, foi possível desacoplar as equações de onda do sistema entre suas componentes eletrônica Ψ e nuclear Υ . O tratamento referente às cargas negativas pode ser realizado através da DFT, resultando em seu conjunto de autofunções e autovalores de energia E_e . Seguindo nesta abordagem, o tratamento voltado para a parte nuclear pode ser descrito em termos da hamiltoniana:

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} + \sum_{i>i'} \frac{e^2 Z_i Z_{i'}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + E_e(\mathbf{R}) \right] \Upsilon(\mathbf{R}) = E \Upsilon(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Seus termos são respectivamente a soma das contribuições cinéticas, seguido pelo conjunto das interações entre pares de núcleos e por fim o autovalor da hamiltoniana dos elétrons, que é incorporado aqui como uma perturbação.

2.1.2 Aproximação Harmônica

Para dar continuidade ao tratamento da dinâmica do sistema, é fundamental investigar como os deslocamentos \mathbf{u}_i influenciam o potencial interatômico. De forma geral, este leva em conta interações entre pares de partículas, apresenta simetria radial e é dependente do módulo da distância relativa entre os dois entes interagentes. No cenário estático, como cada núcleo ocupa fixamente um sítio da rede, o espaçamento entre um par de íons vizinhos pode ser expresso em termos de um vetor da rede \mathbf{R} . Neste regime, o módulo destes vetores define o chamado parâmetro de rede. No caso dinâmico, além da distancia entre os sítios, também devem ser consideradas as contribuições das oscilações, de forma que a posição relativa entre dois núcleos também deve levar em conta um deslocamento resultante \mathbf{x} . Desta forma, a distância interatômica \mathbf{r} pode ser expressa para o caso mais geral como:

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{x} \quad (2.3)$$

Neste cenário, a avaliação da forma exata do potencial interatômico torna-se demasiadamente complexa[23, 32], de forma que a utilização de algum grau de aproximação se faz

¹ Serão consideradas nessa discussão apenas interações entre pares de partículas.

necessário. Utilizando-se do fato de que as oscilações nucleares são de pequena amplitude, é possível expandir o potencial como uma série de Taylor em função do parâmetro $\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$, ao redor das posições de equilíbrio \mathbf{R} , podendo ser expresso como²:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}) + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} \right)_0 \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0 x^2 + O(x^3) + \dots \quad (2.4)$$

O primeiro termo da expansão é uma constante, e representa exatamente o potencial num sistema estático. O termo linear em \mathbf{x} contém o gradiente do potencial interatômico, que quando avaliado no referencial de equilíbrio, deve ser nulo, já que nesta configuração a resultante das forças em qualquer átomo do cristal deve ser igualmente nula. Feitas estas considerações, resta uma coleção de termos de ordens superiores.

A abordagem usual, conhecida como aproximação harmônica, consiste no truncamento da série no termo de segunda ordem. Este termo representa as constantes de força interatômicas, que terão sua importância discutida nas seções seguintes. De forma geral, a aplicação desta aproximação permite obter precisamente os modos normais de vibração do cristal. Para o tratamento de problemas específicos, pode-se utilizar os elementos de ordens superiores, que são denominados termos anarmônicos.

2.2 Dinâmica de uma Cadeia Linear Diatômica

A fim de ilustrar o formalismo utilizado na descrição da dinâmica de um cristal, pode-se tomar como ponto de partida o tratamento de um sistema simplificado, tal como a cadeia linear diatômica. Nela, duas espécies distintas ocupam sítios da rede intercalados, de acordo com a representação da figura 6. Considera-se que a estrutura seja composta por um grande número, $2N$, de átomos, divididos em N células unitárias. A fim de evitar problemas de borda, é feita a suposição de que as extremidades da cadeia se encontram, definindo assim uma condição de contorno periódica.

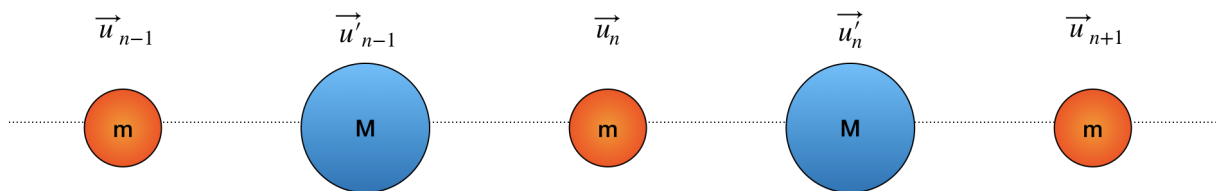


Figura 6 – Cadeia linear diatômica.

Neste modelo, os átomos possuem massas M e m , e interagem apenas com seus vizinhos imediatos. Atribuindo aos núcleos de massa m os deslocamentos \mathbf{u}_n , e aos de massa M \mathbf{u}'_n , onde n representa o índice do sítio da rede que contém cada átomo, pode-se escrever as equações de

² O índice zero é utilizado para simplificar a notação, e representa a condição de equilíbrio do sistema, onde $\mathbf{r} = \mathbf{R}$.

movimento do sistema em termos destes parâmetros. Para um par de átomos na n -ésima célula, a forma geral destas equações é dada por:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= - \frac{\partial \Phi_n}{\partial u_n} \\ M \frac{d^2 u'_n}{dt^2} &= - \frac{\partial \Phi'_n}{\partial u'_n} \end{aligned} \quad (2.5)$$

O potencial Φ_n representa a interação do átomo de massa m com seus vizinhos, na n -ésima célula, enquanto que Φ'_n tem sentido idêntico, mas refere-se á especie de massa M . Dentro da aproximação harmônica, estes potenciais podem ser descritos em função dos termos de ordens zero e dois nos deslocamentos. O primeiro termo, por ser constante, não é relevante nesta análise, e portanto pode ser omitido sem nenhum prejuízo. O segundo termo deverá levar em conta a interação do átomo com seus dois vizinhos imediatos. Nesse cenário, estes potenciais podem ser descritos como:

$$\begin{aligned} \Phi_n &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0 (u_n - u'_{n-1})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0 (u_n - u'_{n+1})^2 \\ \Phi'_{n+1} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0 (u'_{n+1} - u_{n+2})^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0 (u'_{n+1} - u_n)^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Como neste cenário o termo $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_0$ é o mesmo para todo o sistema, representando a constante de força interatômica entre as especies de massas m e M vizinhas, este pode ser representado simplesmente por um rótulo Λ . Nesse caso, as equações de movimento do sistema podem ser descritas de maneira mais simplificada:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= \Lambda (u'_{n+1} + u'_{n-1} - 2u_n) \\ M \frac{d^2 u'_{n+1}}{dt^2} &= \Lambda (u_n + u_{n+2} - 2u'_{n+1}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Obtém-se então um sistema de equações diferenciais acopladas. Para que sejam propostas soluções, deve-se levar em conta alguns aspectos, tais como a pequena magnitude dos deslocamentos u_i . Além disto, as soluções devem ser invariantes por translações de vetores da rede \mathbf{R} , a fim de satisfazer as condições de contorno periódicas previamente impostas. Dito isto, pode-se propor soluções do tipo onda plana monocromática[33, 32]³:

$$u_n = C_1 e^{i(kna - \omega t)} \quad (2.8)$$

$$u'_n = C_2 e^{i(kna - \omega t)} \quad (2.9)$$

³ Nesse caso em especial, a translação por vetores da rede produz apenas uma fase complexa, mas não altera a forma das soluções.

As constantes C_i representam as amplitudes de oscilação de cada espécie, ω suas frequências angulares e k os módulos de seus vetores de onda. Nesse cenário, pode-se aplicar as soluções nas equações de movimento, cancelando a dependência temporal que será comum a todos os termos, obtendo as expressões:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 C_1 &= \Lambda(C_2 e^{ika} + C_2 e^{-ika} - 2C_1) = 2\Lambda[C_2 \cos(ka) - C_1] \\ -M\omega^2 C_2 &= \Lambda(C_1 e^{-ika} + C_1 e^{ika} - 2C_2) = 2\Lambda[C_1 \cos(ka) - C_2] \end{aligned} \quad (2.10)$$

O sistema de equações pode ser reescrito numa forma matricial, para que se possa determinar o comportamento das frequências de oscilação ω . Para tal, define-se a matriz \mathbf{D} , e o problema passa a ser posto da seguinte forma:

$$\omega^2 C_i = \sum_{j=1}^2 \mathbf{D}_{ij} C_j \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} \frac{2\Lambda}{m} & \frac{-2\Lambda}{m} \cos(ka) \\ \frac{-2\Lambda}{M} \cos(ka) & \frac{2\Lambda}{M} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

A determinação das frequências ω gira em torno da determinação dos autovalores e autovetores de \mathbf{D} . O procedimento usual consiste na diagonalização da matriz:

$$|\mathbf{D}_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}| = 0 \quad (2.12)$$

Este processo resulta numa equação de quarto grau em ω , cuja solução leva a dois modos de vibração distintos. Estes são representados aproximadamente por ⁴:

$$\omega_a^2 = \frac{\Lambda \sin(ka)^2}{2(M+m)} \quad (2.13)$$

$$\omega_o^2 = 2\Lambda \left[\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right] - \frac{\Lambda \sin(ka)^2}{M+m} \quad (2.14)$$

A fim de detalhar as distinções entre estes dois modos, é conveniente que sejam estudadas suas propriedades nas imediações do centro da zona de Brillouin, que é o nome dado ao espaço delimitado pela célula unitária do cristal no espaço recíproco. Esta região equivale à condição $ka \ll 1$, definindo o chamado limite de longos comprimentos de onda. Neste cenário, os modos assumem as formas representadas na figura 7, descritos pelas relações:

$$\begin{aligned} \omega_a^2 &= \frac{\Lambda a^2 k^2}{2(M+m)} \\ \omega_o^2 &= 2\Lambda \left[\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right] - O(k^2) \end{aligned} \quad (2.15)$$

O modo vibracional denotado por ω_a recebe o nome de acústico. Sua característica principal é a linearidade entre ω_a e k nas imediações do centro da zona de Brillouin. Nesse regime, as oscilação de cada espécie são de mesma amplitude e em fase[23]. A referência a "acústico" se

⁴ Para tal, utilizou-se a expansão binomial da raiz quadrada até o termo de segunda ordem.

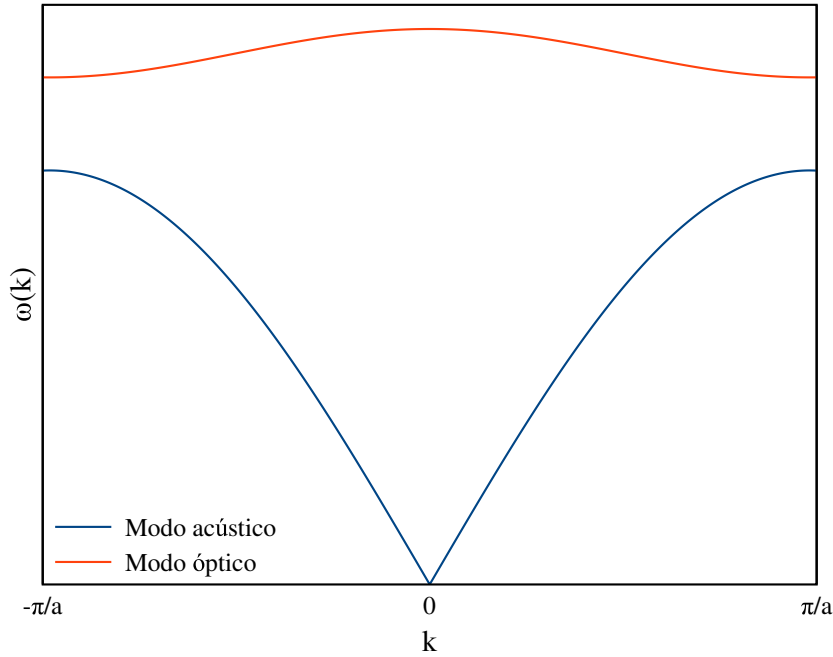


Figura 7 – Representação dos modos de vibração óptico e acústico.

dá pois as ondas sonoras também apresentam dependência linear entre ω e k . O segundo caso define o modo óptico ω_o . Neste, os núcleos oscilam em oposição de fase[23]. Tal vibração é característica de cargas de sinal oposto sob a ação de um campo eletromagnético, de forma que o nome óptico se deve a esta semelhança. Estes modos ainda podem se subdividir em longitudinais, quando as oscilações e o vetor de onda forem paralelos, e transversais, quando estes se relacionam perpendicularmente.

2.3 Dinâmica de um Cristal Tridimensional

O tratamento de um sistema tridimensional representa a generalização da abordagem desenvolvida na seção anterior. Para tal, considera-se um sistema cuja base é composta por n espécies químicas. Nesse cenário, o vetor deslocamento⁵ da espécie α da l -ésima célula, fica representado como $\mathbf{u}(l, \alpha)$. Trabalhando dentro da aproximação harmônica, o potencial total V , que representa a soma de todas as contribuições interatômicas Φ , pode ser escrito como[32]:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, i' \\ l, l' \\ \alpha, \beta}} \Phi_{i, i'}(l, \alpha, l', \beta) \mathbf{u}_i(l, \alpha) \mathbf{u}_{i'}(l', \beta) \quad (2.16)$$

Aqui, os índices i e i' representam as componentes do vetor $\mathbf{u}(l, \alpha)$. O primeiro termo representa a soma das contribuições $\Phi(\mathbf{R})$, que equivale às interações interatômicas na configuração

⁵ Aqui deslocamento refere-se aos vetores \mathbf{u} introduzidos nas seções anteriores.

de equilíbrio do cristal. Baseado no argumento discutido na seção 2.1.2, a derivada de primeira ordem nos deslocamentos foi tomada como nula. A grandeza $\Phi_{l,l'}(\alpha, \beta)\mathbf{u}(l, \alpha)\mathbf{u}_{l'}(l', \beta)$, presente no segundo termo, simboliza as constantes de força interatômicas do cristal, representando o negativo da componente i da força que a espécie α da l -ésima célula sente em função do deslocamento da espécie β da célula l' , na direção i ⁶. Em seguida, pode-se definir as equações de movimento para um íon do sistema como:

$$M_\alpha \ddot{u}_i(l, \alpha) = - \sum_{i', l', \beta} \Phi_{i, i'}(l, \alpha, l', \beta) u_{i'}(l', \beta) \quad (2.17)$$

O tratamento segue de forma análoga ao da seção anterior, reescrevendo o conjunto de equações numa forma matricial. Para tal, deve-se definir a forma das soluções $\mathbf{u}(l, \alpha)$, que serão, sob os mesmos argumentos utilizados para propor 2.8 e 2.9, generalizações destas⁷:

$$\mathbf{u}(l, \alpha) = \frac{\mathbf{C}(\alpha, k)}{\sqrt{M_\alpha}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l, \alpha} - \omega t)} \quad (2.18)$$

Nessa definição, foram introduzidos os chamados vetores de polarização $\mathbf{C}(\alpha, k)$, que definem a direção e a máxima amplitude das oscilações.

Além disto, também é conveniente que a equação matricial construída a partir das equações de movimento seja expressa em termos da matriz dinâmica \mathbf{D} , cujos elementos são as transformadas de Fourier das constantes de força interatômicas[34]:

$$D_{i, i'}(\alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{l'} \Phi_{i, i'}(0, \alpha, l', \beta) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l, \alpha} - \mathbf{R}_{l', \beta})} \quad (2.19)$$

Nessa expressão, convencionou-se adotar o índice l em $\Phi_{i, i'}(l, \alpha, l', \beta)$ como nulo. Isso é possível por conta da simetria translacional do cristal, de forma que $\Phi_{i, i'}(l, \alpha, l'', \beta) = \Phi_{i, i'}(0, \alpha, (l - l''), \beta) = \Phi_{i, i'}(0, \alpha, l', \beta)$ são constantes de força interatômica equivalentes.

Nesse cenário, a dinâmica de um sistema cuja base contém n átomos será descrita em termos de uma matriz \mathbf{D} de dimensão $3n$ por $3n$, e portanto haverão $3n$ autovalores distintos, dando origem a 3 ramos acústicos e $3n - 3$ ópticos. Para fazer distinção entre estes $3n$ modos vibracionais, seus autovalores e autovetores serão identificados pelo índice s . Dessa forma, o problema pode ser reescrito matricialmente como:

$$\omega_s^2(k) C_{i, s}(\alpha, k) = \sum_{i', \beta} D_{i, i'}(\alpha, \beta) C_{i', s}(\beta, k) \quad (2.20)$$

Como consequência de a matriz \mathbf{D} ser hermitiana, seus autovalores $\omega_s^2(k)$ devem ser reais, podendo assumir valores positivos ou negativos. No primeiro caso, as frequências ω_s serão igualmente reais, e o cristal será considerado estável. No segundo caso, as frequências serão complexas, dando origem a modos de vibração macios⁸[32, 35]. Neste regime, as oscilações iônicas tendem a crescer exponencialmente no tempo, tornando a estrutura do cristal instável.

⁶ Para deixar a notação mais compacta, utilizamos: $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}_i(l, \alpha) \partial \mathbf{u}_{i'}(l', \beta)} = \Phi_{i, i'}(l, \alpha, l', \beta)$.

⁷ O vetor $\mathbf{R}_{l, \alpha}$ representa a posição de equilíbrio da espécie α na l -ésima célula unitária.

⁸ Na literatura estes são usualmente chamados de *soft modes*.

Dentro desta representação, os vetores de polarização assumem o papel de autovetores da matriz dinâmica. A consequência disto é que este conjunto deve portanto formar uma base ortonormal, de maneira que suas componentes devem satisfazer as relações de completeza e fechamento:

$$\begin{aligned} \sum_{i,\alpha} C_{i,s}^*(\alpha, k) C_{i,s'}(\alpha, k) &= \delta_{ss'} \\ \sum_s C_{i,s}^*(\alpha, k) C_{i',s}(\beta, k) &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{ii'} \end{aligned} \quad (2.21)$$

O passo seguinte consiste na diagonalização de \mathbf{D} , o que permitirá determinar expressões para seus autovalores ω_s^2 , bem como sua dependência com o vetor de ondas \mathbf{k} . Definindo um vetor da rede recíproca \mathbf{K} , o produto escalar entre este e um vetor de rede $\mathbf{R}_{l,\alpha}$ deve satisfazer a relação $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{l,\alpha} = 2\pi n$, sendo n um número inteiro. Analisando as formas dos elementos de matriz $D_{i,i'}(\alpha, \beta)$ e do vetor deslocamento $\mathbf{u}(l, \alpha)$, conclui-se que estes são invariantes por translações de um vetor da rede recíproca.

Como consequência desta invariância, têm-se que os autovalores de \mathbf{D} serão singulares dentro da primeira zona de Brillouin, se repetindo para as zonas subsequentes. Também se destaca o fato de que no limite que separa zonas vizinhas, a velocidade de grupo de ambos os modos, definida como $\mathbf{v}_g = \nabla_k \omega_s$, se anula. Como resultado disto, as vibrações da rede assumem um caráter estacionário próximo às regiões de fronteira.

2.4 Densidade de Modos Normais de Vibração

Uma vez resolvido o problema de autovalores da matriz dinâmica, é possível descrever em termos das frequências $\omega_s(k)$ os modos vibracionais do cristal, usualmente expressos na forma de sua relação de dispersão. De forma semelhante ao que se faz para o caso eletrônico, pode-se definir também uma densidade de estados, que nesse cenário representará o número de modos normais de vibração contidos num intervalo de frequências, por unidade de volume.

Primeiramente, define-se a densidade do espaço recíproco, que representa quantos valores do vetor de ondas \mathbf{k} cada unidade de volume do espaço recíproco contém:

$$\rho = \frac{N\Omega}{8\pi^3} \quad (2.22)$$

Nessa expressão Ω representa o volume de cada célula unitária, e N o número destas contidas no sólido. Em seguida, selecionam-se duas superfícies cujas frequências sejam constantes e iguais a ω e $\omega + d\omega$. Para calcular o volume entre elas, define-se um elemento de área dS_ω , bem como a distância entre as superfícies, representada por $dk_\perp = \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|}$. Feitas estas definições, o número de estados contidos na faixa de frequências pode ser definido como:

$$g(\omega)d\omega = \frac{N\Omega}{8\pi^3} \int dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|} \quad (2.23)$$

Como consequência, a densidade de modos normais de vibração poderá ser definida como:

$$g(\omega) = \frac{N\Omega}{8\pi^3} \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_k \omega|} \quad (2.24)$$

Deve-se destacar que o denominador de 2.24 contém o módulo da velocidade de grupo, que como foi destacado na seção anterior, pode se tornar nula para algumas frequências. Esta situação dá origem às chamadas singularidades de van Hove, que são caracterizadas por um ponto de dobra na curva de $g(\omega)$.

2.5 Quantização dos Modos Vibracionais

Visando obter uma descrição mais simplificada de um sistema quântico de muitos corpos, é comum que se aplique o formalismo da segunda quantização. Tal abordagem permite que a descrição dos estados do sistema sejam feitas em termos de excitações elementares, como os fótons que mediam as interações entre radiação e matéria. No cenário da dinâmica da rede cristalina, os modos de vibração do cristal são quantizados, e a diferença de energia entre eles sempre será proporcional a um valor bem definido. Daí surge a quasipartícula conhecida como fônon, que tem o papel de mediar as interações associadas às vibrações da rede.

O procedimento usual da segunda quantização de um sistema é bem descrito na literatura[32, 36], e baseia-se numa série de passos. Com enfoque no caso particular de um sólido cristalino sujeito às oscilações de seus núcleos atômicos, o ponto de partida consiste em introduzir a hamiltoniana do sistema:

$$H = \sum_{l,\alpha} \frac{\mathbf{p}(l,\alpha) \cdot \mathbf{p}(l,\alpha)}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,i'} \Phi_{i,i'}(\alpha,\beta) \mathbf{u}(l,\alpha) \cdot \mathbf{u}(l',\beta) \quad (2.25)$$

O passo seguinte se dá por incluir no problema as chamadas coordenadas normais, definidas como as transformadas de Fourier dos deslocamentos $\mathbf{u}(l,\alpha)$ e de seus momentos conjugados $\mathbf{p}(l,\alpha)$:

$$\begin{aligned} \phi(\alpha, k) &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_l \mathbf{u}(l,\alpha) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l,\alpha}} \\ \boldsymbol{\pi}(\alpha, k) &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_l \mathbf{p}(l,\alpha) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{l,\alpha}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Partindo do pressuposto de que o sistema seja quantizado, $\mathbf{p}(l,\alpha)$ e $\mathbf{u}(l,\alpha)$ dão lugar a seus respectivos operadores. Estes são hermitianos e não comutam entre si, resultando na conhecida relação:

$$[p_i(l,\alpha), u_{i'}(l,\alpha)] = -i\hbar \delta_{i,i'} \quad (2.27)$$

Com relação aos operadores associados às transformações $\phi(\alpha, k)$ e $\boldsymbol{\pi}(\alpha, k)$, estes são não-hermitianos e também não comutam entre si:

$$\begin{aligned} \phi^*(\alpha, k) &= \phi^+(\alpha, k) = \phi(\alpha, -k) \\ \boldsymbol{\pi}^*(\alpha, k) &= \boldsymbol{\pi}^+(\alpha, k) = \boldsymbol{\pi}(\alpha, -k) \\ [\phi(\alpha, k), \boldsymbol{\pi}(\beta, k')] &= -i\hbar \delta_{\alpha,\beta} \delta_{k,k'} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Tomando como base as propriedades de ortonormalidade e completude dos autovetores da matriz dinâmica, é possível propor uma nova transformação, levando a um segundo conjunto de operadores de posição e momento nas coordenadas normais do sistema. Estes podem ser definidos como:

$$\begin{aligned}\phi(k, s) &= \sum_{\alpha} \sqrt{M_{\alpha}} \mathbf{C}_s^*(\alpha) \cdot \phi(\alpha, k) \\ \pi(k, s) &= \sum_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} \mathbf{C}_s(\alpha) \cdot \pi(\alpha, k)\end{aligned}\quad (2.29)$$

O passo final da simplificação proposta consiste em definir, com base nas transformações realizadas, os operadores de criação e aniquilação para este sistema. Estes são expressos, respectivamente como[32]:

$$\begin{aligned}b_{\mathbf{k},s} &= \frac{\pi(k, s)}{\sqrt{2\hbar\omega_s(k)}} - i\sqrt{\frac{\omega_s(k)}{2\hbar}}\phi^+(k, s) \\ b_{\mathbf{k},s}^+ &= \frac{\pi^+(k, s)}{\sqrt{2\hbar\omega_s(k)}} + i\sqrt{\frac{\omega_s(k)}{2\hbar}}\phi(k, s)\end{aligned}\quad (2.30)$$

De posse destes, é possível, mediante a inversão das transformações 2.26 e 2.29, reescrever a hamiltoniana 2.25 em termos dos operadores de escada. Deste processo, obtém-se a forma simplificada:

$$H = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(k) \left[b_{\mathbf{k}s}^+ b_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.31)$$

As relações de comutação entre $b_{\mathbf{k}s}$ e $b_{\mathbf{k}s}^+$ são uteis não apenas no processo de dedução dos resultados obtidos nesta seção, mas também fornecem informações acerca da natureza das quasipartículas criadas/destruídas por eles. Como consequência das relações de comutação 2.27, para os operadores de escada valem as seguintes relações, características de partículas de natureza bosônica

$$\begin{aligned}[b_{\mathbf{k}s}, b_{\mathbf{k}'s}] &= [b_{\mathbf{k}s}^+, b_{\mathbf{k}'s}^+] = 0 \\ [b_{\mathbf{k}s}^+, b_{\mathbf{k}'s'}] &= \delta_{ss'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\end{aligned}\quad (2.32)$$

Para que se possa ilustrar as vantagens de se tratar o sistema em termos destes operadores, é interessante que a análise se dê sob o panorama da representação do número de ocupação. A dinâmica da rede cristalina define um conjunto de estados vibracionais com energia quantizada, e nesse cenário, pode-se descrever o estado do sistema em termos da ocupação de cada um destes níveis. Estes estados podem ser representados individualmente pelo seu número de ocupação $n_{\mathbf{k}s}$, que simboliza uma contagem do número de fônons do modo vibracional s e de vetor de ondas \mathbf{k} presente no conjunto. Neste cenário, um sistema pode ser representado por um conjunto de kets do tipo $|n_{\mathbf{k}s}\rangle$. A ação dos operadores de escada sobre eles resulta na criação/destruição de um fônon de um dado modo, como pode ser observado através das seguintes relações:

$$\begin{aligned}b_{\mathbf{k}s}^+ |n_{\mathbf{k}s}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{k}s} + 1} |n_{\mathbf{k}s} + 1\rangle \\ b_{\mathbf{k}s} |n_{\mathbf{k}s}\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{k}s}} |n_{\mathbf{k}s} - 1\rangle \\ b_{\mathbf{k}s}^+ b_{\mathbf{k}s} |n_{\mathbf{k}s}\rangle &= n_{\mathbf{k}s} |n_{\mathbf{k}s}\rangle\end{aligned}\quad (2.33)$$

Descrita na forma 2.31, a hamiltoniana do sistema terá seus autovalores de energia expressos em termos da soma dos números de ocupação de cada modo vibracional para o estado em questão. No caso particular da configuração de menor energia, onde não há estados vibracionais ocupados, equivale dizer que o sistema encontra-se estático, sendo descrito pelo estado de vácuo, representado por $|0\rangle$. A ação da hamiltoniana sobre esse estado produzirá como autovalor de energia uma soma de fatores $\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{2}$, que representam as energias de ponto zero de cada um dos modos normais.

2.6 Teoria de Perturbações do Funcional da Densidade

Como foi discutido no capítulo anterior, a DFT é uma ferramenta bastante adequada no tratamento de sistemas interagentes, permitindo descrever suas propriedades no estado fundamental. Há entretanto uma série de fenômenos de interesse que tem como causa a incidência de algum grau de perturbação sob o sistema, deslocando-o de seu estado de menor energia, e consequentemente deixando o domínio de validade da DFT. Para lidar com cenários deste tipo, foi desenvolvida a teoria de perturbações do funcional da densidade (DFPT)⁹, que representa um ferramental adequado para tratar das perturbações oriundas do movimento nuclear, sob a óptica da teoria do funcional da densidade.

O ponto de partida da DFPT é o teorema desenvolvido independentemente por H. Hellmann[37] e R. P. Feynman[38], que relaciona as derivadas de um observável com seu valor esperado, da seguinte forma:

Teorema de Hellmann-Feynman. *A derivada da energia total de um sistema, com relação a um parâmetro λ , é igual ao valor esperado da derivada de sua hamiltoniana com relação a este mesmo parâmetro.*

Demonstração. Seja uma hamiltoniana $H(\lambda)$, que dependa de um parâmetro λ , cujo conjunto de autokets e autovalores é representado respectivamente por $|\psi(\lambda)\rangle$ e E :

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E|\psi(\lambda)\rangle \quad (2.34)$$

Sabendo-se que o valor esperado da energia é dado por $E = \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$, então sua derivada com relação a λ pode ser descrita como:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \left| \underbrace{H(\lambda)}_{E|\psi(\lambda)\rangle} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \underbrace{H(\lambda)}_{\langle\psi(\lambda)|E} \right| \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \quad (2.35)$$

A igualdade pode ser reordenada como:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = E \left[\left\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \right] + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.36)$$

⁹ Em referência a *Density functional perturbation theory*.

O termo entre colchetes pode ser tomado como nulo, utilizando a regra do produto da derivação, bem como a relação de ortonormalidade entre os autokets de estado:

$$\left\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \middle| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \middle| \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle = \frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \frac{d(1)}{d\lambda} = 0 \quad (2.37)$$

Assim, obtém-se o resultado enunciado pelo teorema:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \middle| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.38)$$

□

Desta forma, o teorema de Hellmann-Feynman se apresenta como uma ferramenta eficaz para auxiliar no cálculo de quaisquer observáveis que sejam descritos em termos de derivadas da energia total. Especificamente no âmbito da dinâmica da rede cristalina, há duas grandezas que se beneficiam deste ferramental: os cálculos da geometria de equilíbrio e dos elementos da matriz das constantes de força interatômicas, que dependem respectivamente das derivadas de primeira e segunda ordem. Neste cenário, o parâmetro λ é representativo das posições dos núcleos \mathbf{R}_i .

As derivadas serão calculadas via a hamiltoniana eletrônica da equação 1.7, cujo único termo que possui dependência com as coordenadas nucleares é o potencial externo V_{ext} , que representa a interação elétron-núcleo. Desta forma, as derivadas de primeira e segunda ordem terão as respectivas formas[35]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_i} &= \int \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_i} \rho(\mathbf{r}) d^3r \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} &= \int \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_i} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_j} d^3r + \int \frac{\partial^2 V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \rho(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned} \quad (2.39)$$

A avaliação destas grandezas requer que se conheça não somente a forma da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$, mas também sua derivada com relação aos vetores \mathbf{R} , a qual é usualmente tratada na literatura como resposta linear.

O processo proposto pela DFPT para descrever esta resposta consiste na definição de uma serie perturbativa associada ao sistema eletrônico sob os efeitos provenientes da dinâmica dos núcleos. As características do estado fundamental são prontamente descritas pela DFT, enquanto que a descrição do estado perturbado se dá através de algumas correções. Primeiramente, toma-se a correção de primeira ordem da densidade eletrônica, dada por:

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

Aqui $\phi_i(\mathbf{r})$ representa as autofunções das equações de Kohn-Sham. O operador de diferenças finitas, atuando numa função genérica F , pode ser definido como $\Delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}_i} \Delta \mathbf{R}_i$.

Já a variação das autofunções $\Delta \phi_i(\mathbf{r})$ pode ser obtida através da teoria de perturbações de primeira ordem:

$$[H_{KS} - \varepsilon_i] \Delta \phi_i = -[\Delta V_{KS} - \Delta \varepsilon_i] \phi_i \quad (2.41)$$

Nesta expressão $\Delta\varepsilon_i = \langle \phi_i | \Delta V_{KS} | \phi_i \rangle$ representa as correções de primeira ordem nos autovalores de energia, juntamente com ΔV_{KS} , que corresponde à correção no potencial auto-consistente de Kohn-Sham, como apresentado na equação 1.23:

$$\Delta V_{KS} = \Delta V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \left. \frac{dv_{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

Em geral, a expressão 2.41 é usualmente referida como equação de Sternheimer, que dá origem a um sistema linear generalizado, já que as definições das variações envolvidas nela e nas relações anteriores são interdependentes. Tal conjunto pode ser resolvido de maneira auto-consistente, semelhantemente às equações de Kohn-Sham, mas neste caso descrevendo o sistema perturbado. Uma abordagem usual consiste em expandir a variação dos autoestados $|\Delta\phi_i\rangle$ em termos da base dos autokets de Kohn-Sham:

$$|\Delta\phi_i\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \phi_j | \Delta V_{KS} | \phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} |\phi_j\rangle \quad (2.43)$$

De posse desta correção, é possível reescrever a variação da densidade eletrônica como:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^N \sum_{j \neq i} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \frac{\langle \phi_j | \Delta V_{KS} | \phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (2.44)$$

Uma vez que $\Delta\rho(\mathbf{r})$ seja descrita, será possível avaliar a resposta linear da densidade eletrônica, permitindo que sejam determinadas as constantes de força interatômicas, viabilizando o estudo das propriedades vibracionais do sistema. Tudo isto gira em torno da descrição efetiva da correção dos autoestados $\Delta\phi_i$, que pode ser obtida através das equações 2.41 ou 2.43, com o auxílio de algum algoritmo computacional.

Capítulo 3

Supercondutividade

3.1 Introdução

O ponto de partida no estudo da supercondutividade pode ser datado no ano de 1911. Nesta época o físico holandês H. K. Onnes investigava a liquefação do hélio, e durante seus experimentos, submeteu materiais metálicos a baixíssimas temperaturas, observando que suas resistividades abruptamente caíam a zero. Além disto, também foi constatado que ao aplicar nestes materiais uma corrente elétrica, esta persistia indefinidamente. Estas observações representam o marco inicial do estudo da supercondutividade, dando início a uma busca pela compreensão deste intrigante fenômeno.

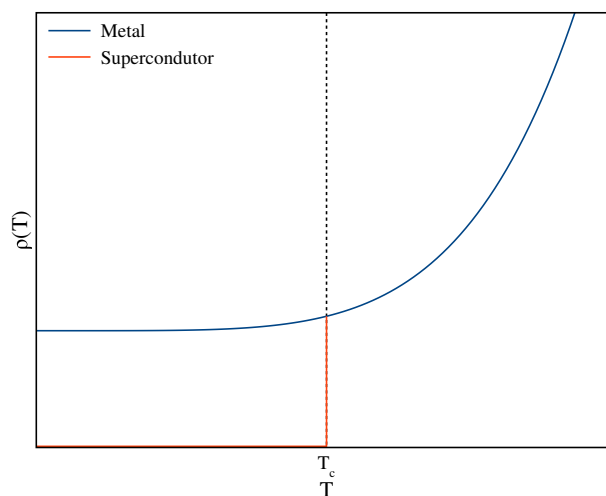


Figura 8 – Resistividade elétrica em sistemas metálico e supercondutor, em função da temperatura.

Como observado por Onnes em seus experimentos, a característica mais notável num supercondutor é a ausência de resistividade elétrica, como representado na figura 8. A temperatura a partir da qual o material transita para este estado é referida como crítica (T_c), em geral sendo da ordem de alguns Kelvin acima do zero absoluto. Tal escala torna bastante difícil que sejam atingidas as condições apropriadas para a observação e utilização de materiais neste estado.

Outra interessante propriedade dos supercondutores foi descoberta posteriormente, em 1933, sendo usualmente referida como efeito Meissner¹. Este está ilustrado na figura 9, e representa a capacidade do supercondutor de expelir de seu interior as linhas provenientes de um campo magnético externo, mantendo o campo nulo em seu interior. Desta forma, entende-se que o supercondutor apresenta um comportamento diamagnético perfeito. De um ponto de vista microscópico, a blindagem do campo externo pode ser compreendida como devida às correntes persistentes que circulam pelo sistema. Estas atuam de forma a produzir uma magnetização de magnitude igual e oposta à do campo externo, produzindo uma resultante nula dentro do material.

Convém enfatizar as diferenças existentes entre um supercondutor e um condutor perfeito. Estes são materiais idealizados, caracterizados por uma resistividade que torna-se nula a partir de uma determinada temperatura crítica. Apesar da aparente semelhança, sistemas deste tipo, quando submetidos a um campo magnético externo, apresentam um comportamento diferente do observado num supercondutor, como pode ser observado na figura 9. Um tratamento mais detalhado que descreve a origem da diferença entre estas duas classes de sistemas pode ser consultado no [apêndice A](#).

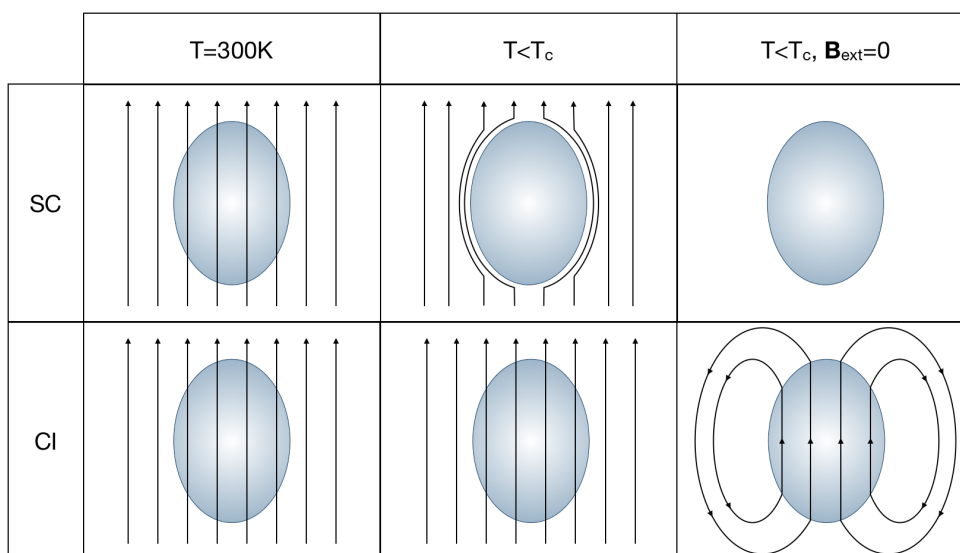


Figura 9 – Representação de um supercondutor (SC) e de um condutor ideal (CI) sujeitos a um campo magnético externo. Os eventos ocorrem de maneira sequencial, da esquerda para a direita.

¹ Na literatura também é usual encontrar este efeito sendo denominado como Meissner-Ochsenfeld, em referência aos dois cientistas alemães que o descobriram: W. Meissner e R. Ochsenfeld.

Vale ressaltar que a capacidade que um supercondutor tem de blindar-se a um campo externo não é infinita. A partir de um certo valor de campo crítico (H_c), o material não será mais capaz de resistir às linhas de campo. Uma vez que as linhas de campo consigam penetrar o material, ele é revertido a seu estado normal. Este comportamento dá origem a duas classes distintas de supercondutores: os chamados de tipo I e II.

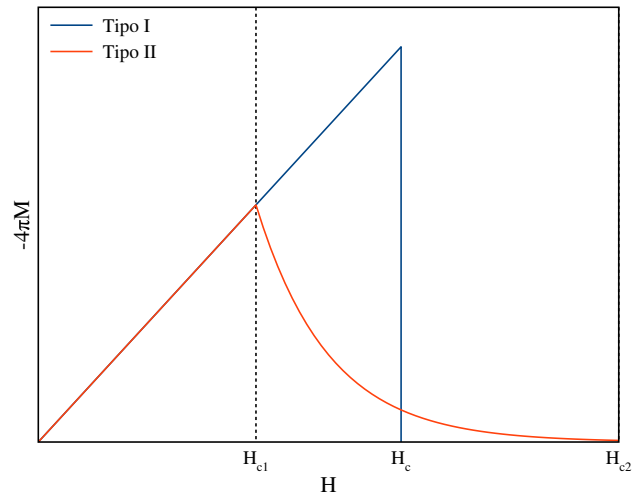


Figura 10 – Magnetização em função do campo externo aplicado em supercondutores dos tipos I e II.

Os supercondutores do tipo I são aqueles para os quais um campo superior ao valor crítico promove uma transição direta para o estado normal. Em geral, este valor apresenta dependência com a temperatura, segundo a relação:

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

Já para a classe II, a partir de um valor crítico H_{c1} as linhas de campo gradualmente penetram no material, definindo um estado misto, onde a supercondutividade não é totalmente destruída. Conforme o campo externo torna-se mais intenso, mais e mais linhas são capazes de adentrar o sistema, revertendo-o progressivamente a seu estado normal. Quando isto ocorre totalmente, define-se o limite superior do campo crítico, H_{c2} .

Outro ponto que merece destaque tem relação com a capacidade térmica C em supercondutores. Se considerado um sistema metálico, esta grandeza usualmente pode ser representada como a soma de dois termos dependentes da temperatura: um linear, que é devido às excitações eletrônicas, e um cúbico, oriundo da atividade vibracional dos núcleos[23]. A comparação entre as curvas nos estados normal e supercondutor pode ser feita mediante a aplicação de um campo magnético intenso sobre o material, que poderá ser resfriado sem adentrar no estado supercondutor. Experimentalmente se verifica que na transição para a fase supercondutora, a dependência de C com a temperatura se altera drasticamente, sendo formada uma descontinuidade acentuada

com relação à curva observada para o estado normal. Neste cenário, o comportamento da capacidade térmica no limite de baixas temperaturas indica uma dependência do tipo $e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$, que é característica de sistemas que possuem um gap de energia de magnitude 2Δ .

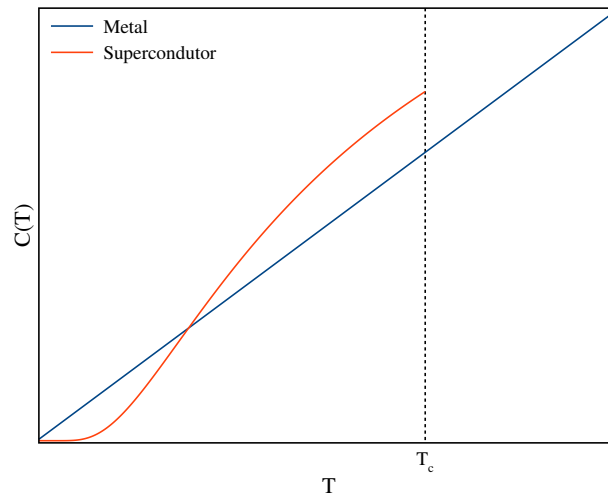


Figura 11 – Representação qualitativa do comportamento da capacidade térmica em função da temperatura em um sistema metálico, em seus estados normal e supercondutor.

Outra característica, talvez menos vistosa que as listadas anteriormente, mas não menos importante, é conhecida como o efeito isótopo. Resultados experimentais mostram que a temperatura crítica associada a diferentes isótopos de um mesmo elemento obedece a uma relação de dependência com a massa atômica M do tipo:

$$T_c \sim M^\alpha \quad (3.2)$$

Em geral o parâmetro α varia em torno de -0.5 [39]. Esta correlação é um importante indício de que o mecanismo por trás da supercondutividade não é um fenômeno inteiramente eletrônico, envolvendo também a interação entre as cargas negativas e as vibrações da rede cristalina.

No final da década de 80, J. Bednorz e K. Müller realizaram experimentos em compostos de Ba-La-Cu-O, e detectaram supercondutividade em temperaturas da ordem de 30 K[40]. Este foi um resultado bastante impactante na época, pois até então só se havia observado supercondutividade em metais simples, cujas temperaturas críticas são inferiores aos 10 K. Esta nova descoberta deu origem a uma subdivisão na classe dos materiais supercondutores. Os chamados convencionais são sistemas de composição simples, cuja temperatura crítica é da ordem de alguns Kelvins. Seguindo a descoberta de Bednorz e Müller, a supercondutividade foi observada também em outros sistemas igualmente complexos, dando origem ao grupo dos supercondutores de alta temperatura. Alguns exemplos de materiais de ambas as classes estão listados na tabela 1, apresentada a seguir.

Elemento	T_c (K)[41]	Sistema	T_c (K)[41]
Nb	9.25	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	133
Tc	7.80	Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₁₀	128
Pb	7.19	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	93
V	5.40	Bi ₂ CaSr ₂ Cu ₂ O ₈	92
Hg	3.94	ErBaSrCu ₃ O ₇	82

Tabela 1 – Temperaturas críticas de alguns supercondutores convencionais e não convencionais.

Naturalmente uma vantagem dos supercondutores de alta temperatura com relação aos convencionais são suas temperaturas críticas elevadas. Em muitos destes sistemas T_c é superior ao ponto de liquefação do nitrogênio, o que facilita a utilização de suas propriedades supercondutoras. Uma dificuldade associada a esta classe de sistemas reside em sua composição: enquanto os supercondutores convencionais são em sua maioria elementos ou ligas metálicas simples, os de alta temperatura costumam conter arranjos complexos de oxido de cobre ligado a diversos outros elementos, cuja fabricação e utilização nem sempre é trivial. As duas classes também apresentam distinções do ponto de vista teórico: a teoria BCS é adequada aos sistemas usuais mas não apresenta uma boa descrição para o fenômeno da supercondutividade em altas temperaturas.

3.2 As Equações de London

Desde a descoberta da supercondutividade, foi necessário quase meio século para que se desenvolvesse uma teoria capaz de descrever adequadamente os mecanismos por trás desta intrigante propriedade física. Neste meio tempo foram desenvolvidas diversas abordagens fenomenológicas, baseadas nas características já conhecidas a partir de investigações experimentais. Dentre estas teorias, será destacada aqui a proposta pelos irmãos F. e H. London em 1935[42], que possibilitou uma maior compreensão acerca do recém descoberto efeito Meissner.

A hipótese inicial desta abordagem consiste em supor que a densidade de elétrons do sistema (ρ) possa ser dividida entre duas parcelas: uma referente aos portadores de carga no estado normal (ρ_n), e outra no estado supercondutor (ρ_s):

$$\rho = \rho_n + \rho_s \quad (3.3)$$

Naturalmente estas componentes dependem da temperatura, uma vez que para temperaturas maiores que T_c , ρ_s deve ser nula.

Pode-se então descrever a densidade de corrente do estado supercondutor como:

$$\mathbf{j}_s = -\rho_s e \mathbf{v}_s \quad (3.4)$$

O índice s será usado para indicar as grandezas que referem-se ao estado supercondutor, de forma que o vetor \mathbf{v}_s representa a velocidade das cargas neste estado. Via a segunda lei de Newton, pode-se relacionar esta quantidade com o campo elétrico que atua sobre elétrons no

interior do material, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} m_e \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} &= -e\mathbf{E} \rightarrow \frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = \frac{\rho_s e^2}{m_e} \mathbf{E} \\ \Rightarrow \mathbf{E} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_e}{\rho_s e^2} \mathbf{j}_s \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

A relação deste campo elétrico com o vetor campo magnético (\mathbf{B}) pode ser explorada através da lei de Faraday, em sua forma diferencial:

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

Ao inserir nesta igualdade o campo elétrico obtido na equação 3.5, obtém-se a relação:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \times \left(\frac{m_e}{\rho_s e^2} \mathbf{j}_s \right) + \mathbf{B} \right] = 0 \quad (3.7)$$

Esta expressão indica que a soma dos termos entre colchetes se conserva no tempo. Uma solução geral consiste em considerar esta quantidade constante, o que implica que o fluxo magnético através do material se conserva².

A solução particular adotada pelos irmãos London impunha que o fluxo magnético em si fosse nulo, levando à relação que é conhecida como equação de London:

$$\mathbf{B} = -\nabla \times \left(\frac{m_e}{\rho_s e^2} \mathbf{j}_s \right) \quad (3.8)$$

Esta pode ser interpretada da seguinte maneira: mediante a ação de um campo externo \mathbf{B} sob o supercondutor, a variação de seu fluxo produz uma densidade de corrente supercondutora \mathbf{j}_s , responsável por um campo de intensidade $\nabla \times \left(\frac{m_e}{\rho_s e^2} \mathbf{j}_s \right)$, que cancela exatamente \mathbf{B} . Este efeito é justamente o descoberto experimentalmente por Meissner e Ochsenfeld. Pode-se ainda explorar a lei de Ampère, em sua forma diferencial, para expor uma segunda relação entre densidade de corrente e campo magnético:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_s \quad (3.9)$$

Utilizando esta lei, em conjunto com a equação de London, obtém-se um par de equações diferenciais que regem os comportamentos do campo e da densidade de corrente dentro do supercondutor:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{\mathbf{B}}{\Lambda_L^2} & \nabla^2 \mathbf{j}_s &= \frac{\mathbf{j}_s}{\Lambda_L^2} \\ \Lambda_L &= \sqrt{\frac{m_e}{\mu \rho_s e^2}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

O parâmetro Λ_L é conhecido como comprimento de penetração de London. A forma das equações diferenciais admite soluções que decaem exponencialmente a partir da face exterior do material. Desta forma, as correntes supercondutoras formam-se numa fina camada superficial, na qual o campo externo é continuamente atenuado, até que seja completamente anulado, blindando o interior do supercondutor.

² Para demonstrar esta implicação, basta fazer uso do teorema de Gauss, juntamente com a identidade $\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{v} = 0$.

3.3 A Teoria BCS

O desenvolvimento de uma abordagem capaz de descrever microscopicamente a supercondutividade só ocorreu posteriormente, em 1957, através dos trabalhos desenvolvidos pelos físicos J. Bardeen, L. Cooper e R. Schrieffer[43]. A hipótese por eles proposta levou ao desenvolvimento do que ficou conhecido como a teoria BCS, que posteriormente lhes rendeu um prêmio Nobel, em 1972.

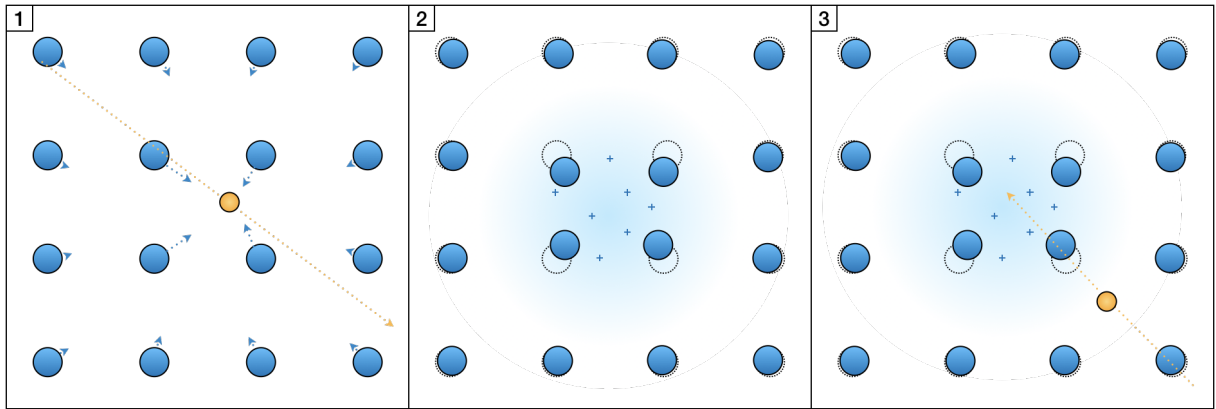


Figura 12 – Representação do mecanismo de formação de um par de Cooper, como descrito pela teoria BCS. No primeiro quadro, em resposta à passagem de um elétron, os núcleos deslocam-se levemente de suas posições de equilíbrio. Esta momentânea aglomeração gera uma região de caráter levemente positivo, representada no quadro 2. Por fim, no quadro 3, observa-se que fruto da momentânea deformação sofrida pelo cristal, um segundo elétron é atraído para esta região, em decorrência da passagem do primeiro.

Esta teoria permite que se compreenda a supercondutividade como um fenômeno quântico, oriundo da interação entre os elétrons e as vibrações da rede cristalina. Tal mecanismo é representado de forma simplificada na figura 12. Esta descrição toma como base duas hipóteses iniciais, onde primeiramente assume-se que possa haver uma interação efetiva de caráter atrativo entre pares de elétrons, que possuam momentos e spins opostos. Esta interação daria origem a um estado ligado, conhecido como par de Cooper. Como segundo ponto, considera-se que estes pares podem se concentrar num estado quântico único, dando origem ao estado supercondutor, juntamente com todas as suas interessantes propriedades.

3.3.1 Os Pares de Cooper

O primeiro ingrediente da introdução desta teoria deve ser propor uma descrição de como é possível que dois elétrons possam produzir uma interação de caráter atrativo. Como ponto de partida, pode-se descrever a repulsão entre um par de cargas negativas livres, separadas por um

vetor \mathbf{r} , através da expressão de seu potencial Coulombiano³:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} \quad (3.11)$$

Tal interação pode ser descrita como um processo de espalhamento, onde um elétron livre, com momento $\hbar k$ espalha uma outra carga negativa, via a troca de um fóton de momento $\hbar q$. Em concordância com o princípio de conservação do momento, o elétron espalhador deverá ter seu vetor de onda representado por $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$.

Considerando que os estados dos elétrons livres possam ser descritos como ondas planas, o elemento de matriz associado ao processo de espalhamento descrito anteriormente pode ser expresso da seguinte forma:

$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \int \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} V(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \quad (3.12)$$

Usualmente, este resultado pode ser identificado simplesmente como $V(\mathbf{q})$, simbolizando a transformada de Fourier do potencial Coulombiano. $V(\mathbf{r})$.

Num cenário mais rigoroso, deve-se considerar que num sólido os elétrons encontram-se cercados por outras cargas negativas, que são capazes de perturbar a interação entre pares de partículas. Esta interferência, usualmente chamada de blindagem, resulta numa alteração na forma assumida pelo potencial. Além disto, no âmbito da supercondutividade, também deve ser levado em conta que os núcleos atômicos não estão fixos em suas posições. Dado este grau de liberdade adicional, surge um novo cenário, onde em resposta à passagem de um elétron, os núcleos podem ser atraídos, retornando em seguida, lentamente, para suas posições de equilíbrio. Esta interação pode ser descrita em termos de fônons emitidos pelo elétron que se desloca, transladando os núcleos de suas posições naturais. É natural considerar que este processo de distorção da rede possa atrair elétrons subsequentes, produzindo um movimento coletivo das cargas negativas, conforme ilustrado na figura 12.

Neste cenário, pode ser descrita uma interação efetiva entre os pares de elétrons devida a troca de fônons. Sua representação, no espaço dos momentos, pode ser feita como[44]:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{phon}(\mathbf{q}) = \frac{\gamma^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} \quad (3.13)$$

Nesta expressão γ representa uma constante que descreve a força da interação elétron-fônon, ε refere-se às energias dos elétrons, em seus estados inicial (\mathbf{k}) e final (\mathbf{k}'). Por fim, $\omega_{\mathbf{q}}$ representa a frequência do fônon mediador da interação, cujo vetor de ondas é representado por \mathbf{q} . Vale ressaltar que sempre que o módulo da diferença $\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$ for menor que a energia $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$, a interação efetiva será negativa, e portanto terá caráter atrativo.

Para descrever como esta interação atrativa mediada por fônons pode dar origem a um estado ligado entre dois elétrons, pode-se utilizar de um modelo simplificado, onde o potencial descrito na equação 3.13 é tomado como constante e igual a $-V_0$. Esta aproximação vem acompanhada de uma restrição: as energias associadas aos estados inicial e final devem pertencer

³ A fim de simplificar a notação, o fator $1/4\pi\varepsilon_0$ será omitido nas expressões desta seção.

a uma fina camada de espessura $2t_0$, localizada imediatamente em torno da energia de Fermi ε_F , como representado na figura 13. Fora desta região, o potencial é tomado como nulo. Além disto, considera-se que os elétrons envolvidos na interação devem ter seus vetores de onda, iniciais e finais, de mesmo módulo, mas com sentidos opostos, e superiores em magnitude ao vetor de ondas de Fermi \mathbf{k}_F .

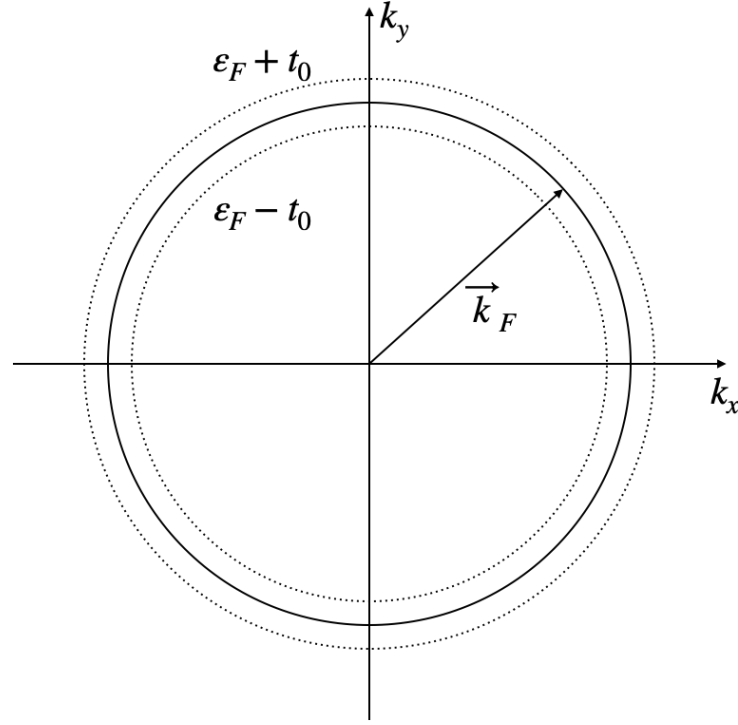


Figura 13 – Representação da superfície de Fermi e da camada que contém os níveis de energia permitidos para os elétrons envolvidos nos processos de espalhamento.

Para dar prosseguimento, será adotado como referência um sistema metálico, cuja descrição possa ser aproximada à de um gás de elétrons livres. Assumindo que a temperatura seja inicialmente zero, todos os estados eletrônicos encontrarão-se ocupados, até o nível de Fermi. Neste cenário será introduzido um par adicional de cargas, cuja interação se dará através do potencial $V^{phon}(\mathbf{r})$. A hamiltoniana que descreve este par eletrônico pode ser expressa da seguinte forma:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + V^{phon}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E^{par} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Aqui a massa reduzida do sistema é simbolizada por $\mu = m_e/2$, e E^{par} representa a energia do par de cargas negativas. As funções de onda $\psi(\mathbf{r})$ representam o par de elétrons em movimento, e podem ser expandidas como uma soma de ondas planas:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \quad (3.15)$$

Da aplicação desta expansão na hamiltoniana 3.14, segue:

$$\underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}}_{(a)} + \underbrace{V^{phon}(\mathbf{r}) \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}}_{(b)} = E^{par} \underbrace{\sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}}_{(c)} \quad (3.16)$$

Os termos foram identificados com os índices (a), (b) e (c) para que possam ser analisados um a um. A fim de obter uma expressão para os coeficientes $\alpha_{\mathbf{k}'}$, multiplica-se ambos os lados da equação por $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})/\sqrt{\Omega}$, e integrando na variável radial, obtém-se:

$$(a) \quad \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \int \alpha_{\mathbf{k}'} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{2\mu \sqrt{\Omega}} = \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \frac{\alpha_{\mathbf{k}'} \hbar^2 \mathbf{k}'^2}{\Omega 2\mu} \underbrace{\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}}_{\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = \frac{\alpha_{\mathbf{k}} \hbar^2 \mathbf{k}^2}{\Omega 2(m_e/2)} = 2 \frac{\alpha_{\mathbf{k}}}{\Omega} \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (3.17)$$

$$(b) \quad \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \frac{\alpha_{\mathbf{k}'}}{\Omega} \int \underbrace{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V^{phon}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}}_{V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{phon}(\mathbf{q})} = \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \frac{\alpha_{\mathbf{k}'}}{\Omega} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{phon}(\mathbf{q}) \quad (3.18)$$

$$(c) \quad \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \int \frac{\alpha_{\mathbf{k}'}}{\Omega} E^{par} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \frac{\alpha_{\mathbf{k}}}{\Omega} E^{par} \quad (3.19)$$

Assim, a equação 3.16 pode ser reescrita como:

$$\alpha_{\mathbf{k}}(2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E^{par}) + \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{phon}(\mathbf{q}) = 0 \quad (3.20)$$

O próximo passo consiste em reescrever o potencial efetivo levando-se em conta a aproximação que o supunha constante. Para que seu domínio de validade seja restrito à casca de espessura t_0 que se estende acima do nível de Fermi, pode-se empregar a função degrau⁴, que restringirá a existência do potencial apenas dentro do espectro de energias desejado. Desta forma, a equação para os parâmetros $\alpha_{\mathbf{k}}$ pode ser reordenada e reescrita como:

$$\alpha_{\mathbf{k}} = V_0 \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} \frac{\theta(\varepsilon_F + t_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E^{par}} \quad (3.21)$$

⁴ A função degrau também é conhecida como função theta de Heaviside. Esta é uma função descontínua, com valor zero quando seu argumento é negativo, e unitário quando este é positivo.

Para dar continuidade, será aplicada aos dois lados da equação uma soma em $|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|$:

$$\sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}} = V_0 \sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} \left[\sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \alpha_{\mathbf{k}'} \right] \frac{\theta(\varepsilon_F + t_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E^{par}} \quad (3.22)$$

Como o lado esquerdo da equação e o termo entre colchetes diferem apenas por um índice, podem ser considerados equivalentes e cancelados. Isso simplifica a igualdade para a forma:

$$1 = V_0 \sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} \frac{\theta(\varepsilon_F + t_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E^{par}} \quad (3.23)$$

A soma em \mathbf{k} pode ainda ser convertida numa integral da densidade de estados eletrônicos $N(\varepsilon)$ na energia. Entretanto, a restrição imposta pela função degrau limita o intervalo de integração a uma estreita faixa além da energia de Fermi. Desta forma, sempre que t_0 for pequeno, pode-se substituir a função $N(\varepsilon)$ por seu valor constante sob o nível de Fermi. Procedendo desta maneira, será obtida a expressão:

$$1 = V_0 \int \frac{\theta(\varepsilon_F + t_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E^{par}} N(\varepsilon) d\varepsilon = V_0 N(\varepsilon_F) \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + t_0} \frac{d\varepsilon}{2\varepsilon - E^{par}} \quad (3.24)$$

A solução desta integral permite obter uma expressão para a energia do par de Cooper, levando à seguinte forma:

$$E^{par} = 2\varepsilon_F - 2t_0 e^{-2/V_0 N(\varepsilon_F)} \quad (3.25)$$

Este resultado viabiliza estimar a energia de ligação do par, segundo a definição:

$$E_l \equiv 2\varepsilon_F - E^{par} = 2t_0 e^{-2/V_0 N(\varepsilon_F)} \quad (3.26)$$

Usualmente associa-se à energia t_0 o valor $\hbar\omega_D$. O parâmetro ω_D corresponde à frequência máxima de oscilação dos fônons no cristal, e está associado ao modelo proposto por P. Debye para descrever o calor específico em sólidos, discutido no [apêndice B](#). Deste resultado, conclui-se que os pares de Cooper ocupam estados menos energéticos do que ocorreria no gás de elétrons livres. Desta forma, pode-se dizer que devido à interação atrativa entre as cargas negativas, o gás de elétrons livres torna-se instável.

3.3.2 O Estado Fundamental BCS

Ao considerar a implicação da equação [3.25](#), fica evidente que o processo de formação de um par de Cooper envolve a perda de energia dos elétrons que ocupam o nível de Fermi, de forma que este evento pode ser classificado como energeticamente favorável. Fruto desta conclusão, é natural que se imagine um cenário onde sejam estabelecidas as condições necessárias à formação dos pares de Cooper. Surge então o questionamento de como será o estado preferencial do sistema nestas circunstâncias? Um palpite tentador é que sob condições apropriadas, o conjunto assumirá um estado onde sejam formados o número máximo possível de pares. Entretanto, não é plausível

que todos os elétrons se engajem nesta transição, já que isto implicaria no colapso da superfície de Fermi, removendo a base para a estabilidade dos estados ligados.

A teoria BCS propõe que o estado fundamental seja composto pelo maior número possível de pares, sem que se comprometa o equilíbrio da superfície de Fermi. Para tal, este será descrito em termos de uma função de onda de muitos corpos, cujo ket de estado a ela associado é representado por:

$$|\Psi_S\rangle = \prod_{\mathbf{k}} [u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger] |0\rangle \quad (3.27)$$

Nesta expressão $|0\rangle$ representa o estado de vácuo, condição na qual não há nenhum par de Cooper formado. Os parâmetros $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ representam respectivamente a amplitude de probabilidade associada ao estado ligado ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) estar vazio ou ocupado. Os operadores $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ e $c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ atuam sobre o estado de vácuo, criando uma dupla de elétrons que interagem formando o par ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$). Logicamente, os conjugados destes operadores agem no sentido oposto, destruindo as referidas cargas negativas. Por atuarem sobre partículas fermiônicas, $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ e $c_{-\mathbf{k}}$ devem satisfazer as seguintes relações de anti-comutação⁵:

$$\begin{aligned} \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}\} &= \{c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = 0 \\ \{c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Naturalmente, o estado $|\Psi_S\rangle$ deve ser normalizado. A consequência disto define a seguinte relação entre as amplitudes $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$:

$$\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle = \prod_{\mathbf{k}} [u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2] = 1 \Rightarrow u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1 \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.29)$$

Como usual, o estudo das propriedades do sistema se dará através da determinação dos autoestados e autovalores de sua hamiltoniana, que num formalismo de segunda quantização, pode ser descrita da seguinte forma:

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} [c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}] + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (3.30)$$

O primeiro termo representa as energias de um conjunto de elétrons independentes, cujos autovalores são $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$. O segundo termo representa a interação atrativa entre as cargas negativas, que origina os pares de Cooper. O passo seguinte consiste em avaliar o valor esperado da energia total no estado fundamental supercondutor, que será representado por $E_{S_0} = \langle \Psi_S | H_{BCS} | \Psi_S \rangle$. Utilizando as relações de comutação juntamente com a condição de normalização, obtém-se para a energia fundamental BCS a expressão:

$$E_{S_0} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (3.31)$$

Para prosseguir, deve-se agora buscar a forma explícita dos parâmetros $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$. Isto pode ser realizado através da minimização algébrica da expressão de E_{S_0} , sujeita ao vínculo da

⁵ Aqui o índice σ representa a orientação do spin, podendo assumir os valores \uparrow e \downarrow .

relação de normalização. Para tal, os parâmetros a determinar podem ser reescritos como:

$$u_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}} \quad v_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}} \quad (3.32)$$

Esta transformação permite que a energia total seja convertida na seguinte expressão:

$$E_{S_0} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (3.33)$$

Em seguida, impõe-se que $\partial E_S / \partial \theta_{\mathbf{k}} = 0$, resultando na condição:

$$\begin{aligned} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} &= 0 \\ 2\varepsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2] u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} &= 0 \end{aligned} \quad (3.34)$$

Para simplificar a expressão anterior, é conveniente que seja introduzido o parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$, definido como:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (3.35)$$

Ao substituí-lo na equação 3.34, esta assume a forma simplificada:

$$2\varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - \Delta_{\mathbf{k}} [u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2] = 0 \quad (3.36)$$

A partir da relação anterior, juntamente com a condição de normalização, são obtidas as soluções para $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$:

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right] \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right] \quad (3.37)$$

Por fim, resta determinar a forma explícita do parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$. Ao substituir as soluções apresentadas na relação 3.37, obtém-se a seguinte expressão:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \quad (3.38)$$

Esta igualdade é conhecida como equação do gap BCS. Ela pode ser resolvida de maneira auto-consistente, permitindo determinar a energia associada ao hiato de energia originado na transição supercondutora. Sua solução rigorosa é bastante complexa, e a fim de apresentar algumas de suas implicações, convém que seja reutilizada a aproximação adotada na seção anterior, onde o potencial $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ é tomado como constante e restringe-se a uma estreita região centrada no nível de Fermi.

A condição de independência do potencial com relação aos vetores de onda \mathbf{k} pode ser estendida também para os demais parâmetros. Também é possível converter a soma numa integral, novamente de maneira análoga ao que foi realizado na seção anterior, resultando na relação:

$$\Delta = \frac{V_0 \Delta}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{N(\varepsilon) d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \quad (3.39)$$

Como o potencial só existe nas imediações da superfície de Fermi, pode-se considerar que neste intervalo, a densidade de estados varie muito pouco, de forma que esta possa ser tomada como uma constante, com seu valor avaliado sob a energia de Fermi. Ao proceder desta forma, obtém-se a igualdade⁶:

$$\frac{1}{V_0 N(\varepsilon_F)} = \sinh\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta}\right)^{-1} \quad (3.40)$$

Ao aplicar a função seno hiperbólico a ambos os lados da expressão anterior, obtém-se o resultado:

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh(1/V_0 N(\varepsilon_F))} \quad (3.41)$$

Pode-se ainda invocar o limite de acoplamento fraco, onde $V_0 N(\varepsilon_F) \ll 1$. Neste cenário, a descrição do gap Δ assume a forma simplificada⁷:

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp[-1/V_0 N(\varepsilon_F)] \quad (3.42)$$

Neste ponto é interessante que a expressão da energia do estado fundamental BCS, apresentado na equação 3.31, possa ser reescrita de maneira mais conveniente, em termos dos parâmetros $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ e $\Delta_{\mathbf{k}}$. Isto pode ser feito utilizando-se as equações 3.37 e 3.38, resultando em:

$$E_{S_0} = \sum_{\mathbf{k}} \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right] \quad (3.43)$$

Em comparação, a energia fundamental para um sistema no estado normal pode ser representada como a soma das contribuições de cada um dos estados preenchidos, até o nível de Fermi:

$$E_{N_0} = 2 \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (3.44)$$

O parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$ só assume valores não nulos dentro da estreita faixa de energia $\pm\hbar\omega_D$ em torno do nível de Fermi⁸, de forma que a própria energia E_{S_0} também fica restrita a este domínio. Como consequência, a avaliação da diferença de energia entre os estados normal e supercondutor deve limitar-se apenas às energias próximas do nível de Fermi. Novamente fazendo uso da aproximação onde o gap independe de \mathbf{k} , a diferença de energia pode ser expressa como:

$$E_{N_0} - E_{S_0} = \sum_{\mathbf{k}}^{-\hbar\omega_D < \varepsilon_{\mathbf{k}} < 0} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}}^{|\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D} \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right] \quad (3.45)$$

Novamente é possível converter estas somas em integrais da densidade de estados $N(\varepsilon)$ ⁹:

$$\begin{aligned} E_{N_0} - E_{S_0} &= \int_{-\hbar\omega_D}^0 2\varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{2\varepsilon^2 + \Delta^2}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} N(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= N(\varepsilon_F) [\hbar\omega_D \sqrt{\hbar^2\omega_D^2 + \Delta^2} - \hbar^2\omega_D^2] \end{aligned} \quad (3.46)$$

⁶ Aqui o parâmetro constante Δ foi cancelado em ambos os lados da equação, e foi utilizada a identidade $\int dx/\sqrt{x^2 + a^2} = \sinh(x/a)^{-1}$, que refere-se à função arco-seno hiperbólico.

⁷ Aqui foi utilizada a aproximação $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2 \approx e^x/2$, $x \gg 1$.

⁸ Aqui assumimos que o zero da escala de energias encontra-se sob ε_F .

⁹ Novamente, assumimos que no estreito intervalo de integração a densidade de estados pode ser considerada constante. Além disto, foi utilizada a relação $\int (2x^2 + a^2) dx/\sqrt{x^2 + a^2} = x\sqrt{x^2 + a^2}/2$.

Invocando mais uma vez o limite de acoplamento fraco, onde $\Delta \ll \hbar\omega_D$, a raiz pode ser expandida¹⁰, e considerando até o termo de segunda ordem, obtém-se a diferença das energias como:

$$E_{N_0} - E_{S_0} = \frac{\Delta^2 N(\varepsilon_F)}{2} \quad (3.47)$$

Como $N(\varepsilon_F)$ sempre assume valores positivos, esta diferença de energia se comportará da mesma forma. Esta distância entre os dois estados está associada ao processo de formação dos pares de elétrons, que inicialmente encontravam-se sob a superfície de Fermi, mas liberam uma quantidade de energia Δ ao estabelecerem sua ligação. Este resultado reafirma a premissa inicial de que o estado ligado entre o par de cargas negativas é menos energético que sua configuração normal.

3.3.3 Estados Excitados a Temperatura Zero

Uma vez que o estado fundamental do supercondutor foi definido na seção anterior, pode-se toma-lo como ponto de partida para descrever as excitações características deste tipo de sistema. Para tal, pode-se simplesmente atuar sobre o estado fundamental os operadores de criação e aniquilação. Há entretanto um fator que dificulta este processo, que é a presença do produto operatorial contido no termo do potencial.

Uma abordagem que permite superar esta dificuldade foi proposta por N. Bogoliubov, através de um conjunto de transformações. O passo inicial desta simplificação consiste em introduzir um conjunto de parâmetros $a_{\mathbf{k}}$, que são definidos como:

$$a_{\mathbf{k}} = \langle \Psi_S | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (3.48)$$

De maneira análoga, pode-se definir uma transformação envolvendo os operadores de aniquilação $c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$. Em seguida, reescreve-se os produtos do tipo $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ da seguinte forma:

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = a_{\mathbf{k}} + (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - a_{\mathbf{k}}) \quad (3.49)$$

O termo entre parênteses desta expressão é usualmente referido como operador de flutuações. Por hipótese, este pode ser assumido como pequeno[45], de forma que eventuais termos de segunda ordem deste fator possam ser ignorados.

Ao aplicar na hamiltoniana 3.30 a transformação proposta por Bogoliubov, serão originados termos de segunda ordem do operador de flutuações, que por hipótese podem ser desprezados. Fruto deste processo, obtém-se uma nova forma para H , a qual será intitulada hamiltoniana simplificada de Bogoliubov:

$$H_B = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [a_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} + a_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}] \quad (3.50)$$

¹⁰ Este resultado é obtido através da expansão binomial da raiz quadrada: $\sqrt{1+x^2} \approx 1 + x^2/2 - x^4/8 + \dots$, desde que $x \ll 1$.

Convém também redefinir o parâmetro de gap $\Delta_{\mathbf{k}}$, agora em termos dos valores esperados $a_{\mathbf{k}}$, sob a forma:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'} \quad (3.51)$$

Desta maneira, a hamiltoniana simplificada pode assumir a seguinte forma:

$$H_B = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} [c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}] + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \quad (3.52)$$

Mesmo através da introdução dos parâmetros $a_{\mathbf{k}}$, os termos do tipo $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ e $c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$ ainda persistem, e portanto a simplificação ainda não está completa. A fim de remover estes produtos do problema, diagonalizando a hamiltoniana, é proposto o conjunto de transformações:

$$\begin{cases} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{cases} \quad \begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} = u_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \end{cases} \quad (3.53)$$

Os parâmetros $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ aqui permanecem sujeitos ao vínculo 3.29, e são assumidos reais. Os novos operadores $\gamma_{\mathbf{k}\sigma}$ e $\gamma_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ satisfazem relações de anti-comutação analogamente a $c_{\mathbf{k}\sigma}$ e $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$. No estado supercondutor, estes estão associados com a criação/aniquilação de quasipartículas representativas dos estados excitados do sistema de elétrons interagentes[45]. Aplicando este conjunto de transformações em H_B , obtém-se:

$$\begin{aligned} H_B &= \sum_{\mathbf{k}} [2\varepsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - 2\Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}] \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2) + 2\Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}] [\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}] \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} [2\varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - \Delta_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2)] [\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}] \end{aligned} \quad (3.54)$$

Com a finalidade de diagonalizar esta hamiltoniana, pode-se impor que o coeficiente dos operadores no terceiro termo da equação seja nulo. Tal imposição resulta numa expressão idêntica à já conhecida equação 3.36:

$$2\varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - \Delta_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) = 0 \quad (3.55)$$

Como aqui os vínculos sobre $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ são os mesmos da seção anterior, ao estabelecer a mesma condição, pode-se tomar também soluções idênticas às outrora obtidas:

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right] \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right] \quad (3.56)$$

Isto cumpre com o objetivo inicial de diagonalizar a hamiltoniana H_B . Agora na equação 3.54 restam apenas as duas primeiras linhas. O primeiro termo desta expressão não apresenta

dependência com os operadores γ , e através das definições utilizadas para o parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$, pode-se reintroduzir o potencial $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ na relação, levando este termo a assumir a forma da equação 3.56, que representa a energia fundamental do estado supercondutor, E_{S_0} . Considerando agora a segunda linha da hamiltoniana, ao introduzir as soluções obtidas para $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$, obtém-se a sua forma final:

$$H_B = E_{S_0} + \sum_{\mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}} [\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}] \quad (3.57)$$

Aqui o parâmetro $\zeta_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ representa a energia adicionada ao estado fundamental do sistema através das quasipartículas criadas pelos operadores $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ e $\gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$.

A fim de ressaltar algumas das consequências deste resultado, pode-se novamente assumir que o parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$ independe do vetor de ondas. No caso limite onde a interação elétron-fônon pode ser desprezada (por exemplo, num metal em seu estado comum), a energia $\zeta_{\mathbf{k}}$ torna-se simplesmente o módulo das energias $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, relativas ao nível de Fermi. Comparando este cenário com o de um supercondutor, fica evidente o papel do parâmetro Δ : este é a distancia em energia que separa os estados normal e supercondutor.

A partir da relação de dispersão $\zeta_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$, oriunda da aproximação adotada no paragrafo anterior, é possível descrever a densidade de níveis do sistema supercondutor. Seguindo os passos apresentados no [apêndice A](#), o número de estados entre ζ e $\zeta + d\zeta$ no sistema supercondutor pode ser expresso como:

$$N(\zeta)d\zeta = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{\Omega k_F^2 dk}{\pi^2} \quad (3.58)$$

Como a região de interesse é restrita às imediações do nível de Fermi, pode-se substituir k por k_F . Em seguida, da definição da energia $\zeta_{\mathbf{k}}$, pode-se obter a relação:

$$\frac{d\zeta_{\mathbf{k}}}{dk} = \frac{\varepsilon_F}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \frac{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{dk} = \frac{\sqrt{\zeta_{\mathbf{k}}^2 - \Delta^2} \hbar^2 k_F}{\zeta_{\mathbf{k}} m} \quad (3.59)$$

Desta forma, a densidade de estados numa energia ζ pode ser expressa por¹¹:

$$N(\zeta) = \frac{\Omega m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \frac{\zeta}{\sqrt{\zeta^2 - \Delta^2}} = N(\varepsilon_F) \frac{\zeta}{\sqrt{\zeta^2 - \Delta^2}} \quad (3.60)$$

Este resultado reforça a interpretação do parâmetro Δ como um gap de energia, como representado na figura 14. Para que um par de Cooper seja quebrado, é necessário um investimento energético de 2Δ , para que os elétrons liberados possam ocupar os níveis além-gap. Vale ressaltar também a generalidade deste resultado, uma vez que num regime onde as condições para a supercondutividade não sejam satisfeitas, e conseqüentemente $\Delta = 0$, o parâmetro $\zeta_{\mathbf{k}}$ se reduz ao módulo da energia eletrônica $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, e a expressão 3.60 retorna à forma da densidade de estados no nível de Fermi.

¹¹ A substituição feita pela densidade de níveis no nível de Fermi, ε_F , segue os passos descritos no [apêndice A](#).

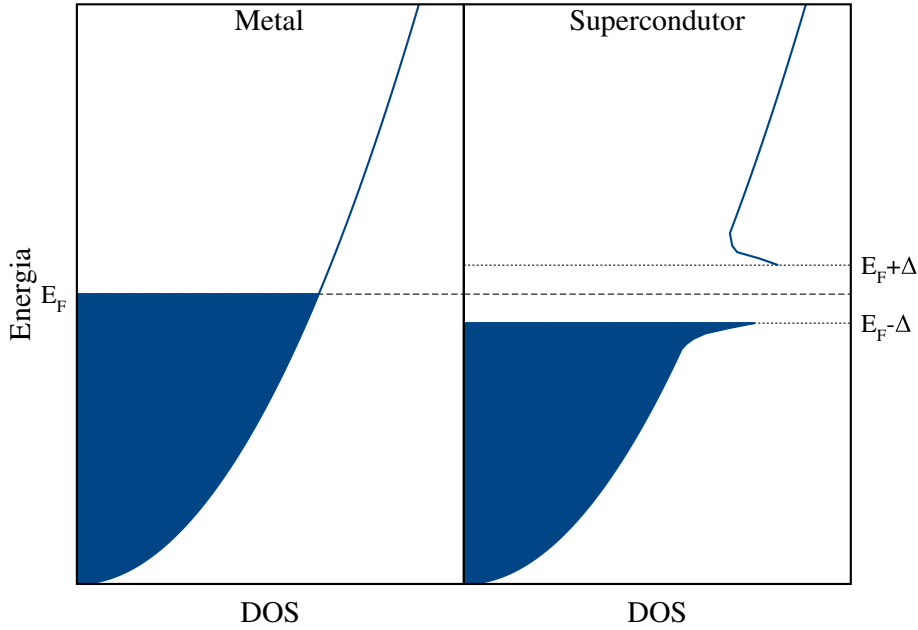


Figura 14 – Representação da densidade de níveis de energia para sistemas nos estados normal e supercondutor.

3.3.4 Teoria BCS a Temperaturas Finitas

Sob o efeito de uma temperatura maior que zero é esperado que alguns dos pares de Cooper sejam quebrados, produzindo um número de estados excitados. Este processo se intensifica conforme aumenta-se a temperatura, até que eventualmente todos os estados ligados sejam quebrados, reconduzindo o sistema a seu estado normal. Naturalmente, neste processo a magnitude do gap $\Delta_{\mathbf{k}}$ é gradualmente reduzida, até que este se anule. Para descrever detalhadamente a dependência deste parâmetro com a temperatura, seguem-se passos semelhantes aos da seção anterior. Produtos entre operadores do tipo $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ ainda são descritos segundo a equação 3.49, mas agora os valores esperados $a_{\mathbf{k}}$ dependerão da temperatura, sendo expressos como:

$$a_{\mathbf{k}} = \langle \Psi_S | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_S \rangle_T = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle_T \quad (3.61)$$

O parâmetro $\Delta_{\mathbf{k}}$ não terá sua definição alterada, mas em decorrência da relação anterior, este também se relacionará com a temperatura:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_T \quad (3.62)$$

Para tornar explícita a dependência deste parâmetro com a temperatura, convém que o produto entre os operadores $c_{-\mathbf{k}'\downarrow}$ e $c_{\mathbf{k}'\uparrow}$ seja reescrito em termos das transformações 3.53. Disso, segue:

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} = [u_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger] [u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger] \quad (3.63)$$

Ao avaliar o valor esperado do produto acima, os termos do tipo $\langle \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_T$ e $\langle \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle_T$ podem ser desprezados, já que seus valores esperados são nulos[46]. Utilizando também as relações de anti-comutação válidas para os operadores $\gamma_{\mathbf{k}\sigma}$, obtém-se a relação em sua forma mais conveniente:

$$\begin{aligned} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_T &= u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \langle 1 - \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle_T \\ &= u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} [1 - \bar{n}_{-\mathbf{k}\downarrow} - \bar{n}_{\mathbf{k}\uparrow}] \end{aligned} \quad (3.64)$$

Aqui $\bar{n}_{\mathbf{k}\sigma}$ representa o valor esperado do operador número em cada estado, sujeito a uma temperatura T .

Como a análise se dá agora sob o efeito de uma temperatura maior que zero, deve-se considerar a influência desta sob a ocupação dos estados excitados do sistema. Dada a natureza fermiônica das quasipartículas envolvidas, é natural que sua estatística seja regida pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$\bar{n}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{1 + \exp \frac{\zeta_{\mathbf{k}}}{K_B T}} \quad (3.65)$$

Nesta expressão K_B representa a constante de Boltzmann, e $\zeta_{\mathbf{k}}$ são as energias dos níveis excitados, como definidas na seção anterior. Uma vez que os estados $-\mathbf{k}\downarrow$ e $\mathbf{k}\uparrow$ são degenerados em energia, pode-se incorporar a equação 3.64 na definição de $\Delta_{\mathbf{k}}$, juntamente com as expressões de $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$, contidas na equação 3.56, de onde resulta a relação:¹²

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{2} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\zeta_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\zeta_{\mathbf{k}'}}{2K_B T} \quad (3.66)$$

Novamente, a fim de explorar as implicações da equação obtida, é conveniente empregar o procedimento usual, considerando o potencial $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ e o parâmetro de gap $\Delta_{\mathbf{k}}$ independentes de \mathbf{k} , e substituindo a soma por uma integral da densidade de estados $N(\varepsilon)$ na energia. Procedendo desta maneira, obtém-se a seguinte igualdade:

$$\Delta = \Delta V_0 N(\varepsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \tanh \left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}{2K_B T} \right) \quad (3.67)$$

No caso limite onde $T \rightarrow 0$, a função \tanh tenderá a 1, e a igualdade resultará na já conhecida expressão $\Delta = 2\hbar\omega_D \exp(-1/V_0 N(\varepsilon_F))$. Para um caso mais geral, deve-se chamar atenção do fato de que todos os termos externos à integral são constantes. Conseqüentemente, a própria integral deve resultar numa constante, para qualquer temperatura, o que leva à igualdade¹³:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_0 N(\varepsilon_F)} &= \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \tanh \left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}{2K_B T} \right) = \ln \left(1.13 \frac{\hbar\omega_D}{K_B T_c} \right) \\ &\Rightarrow K_B T_c = 1.13 \hbar\omega_D \exp(-1/V_0 N(\varepsilon_F)) \end{aligned} \quad (3.68)$$

Comparando este resultado com a expressão para Δ apresentada anteriormente (equação 3.42), obtém-se a seguinte igualdade:

$$\Delta(0) = 1.76 K_B T_c \quad (3.69)$$

¹² Neste passo, utilizou-se a definição da função tangente hiperbólica: $1 - \frac{2}{1 + \exp x} = \tanh \frac{x}{2}$.

¹³ Aqui o fator 1.13 resulta do número $2 \exp(\gamma)/\pi$, que é a solução da integral, onde γ é a constante de Euler.

Neste ponto, é importante frisar a universalidade deste resultado. Parâmetros dependentes do material, como o potencial de interação elétron-fônon V_0 , ou a frequência de Debye ω_D , foram cancelados desta relação. Desta forma, espera-se que esta seja uma lei válida para todos os supercondutores BCS, independente do sistema. Através da integração numérica da equação 3.67 pode-se ainda obter uma relação explícita entre a magnitude de Δ e a temperatura. Em especial, para temperaturas próximas de T_c , é válida a expressão[47]:

$$\Delta(T) = 3.06K_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (3.70)$$

A representação gráfica deste comportamento encontra-se na figura 15.

Uma vez que a temperatura crítica do material seja experimentalmente determinada, é possível investigar se a equação 3.69 representa uma descrição adequada para o sistema em questão. Apesar de baseada em algumas aproximações, a teoria prevê adequadamente os resultados obtidos para uma série de materiais, como pode ser verificado na tabela 2. Nestes casos, diz-se que a supercondutividade destes sistemas é bem explicada dentro das hipóteses da teoria BCS. Há entretanto alguns casos onde a previsão aqui discutida não é totalmente precisa, como ocorre para o mercúrio e o chumbo. Estas divergências indicam que o ferramental proposto por Bardeen, Cooper e Schrieffer mostra-se mais adequada a sistemas onde o acoplamento elétron-fônon (λ) é de baixa magnitude.

Elemento	$\frac{\Delta}{K_B T_c}$ ^a	λ ^b
Zn	1.6	0.34
Cd	1.6	0.71
Al	1.7	0.53
Sn	1.75	—
Ti	1.8	0.53
Pb	2.15	1.30
Hg	2.3	1.62

Tabela 2 – Razão $\Delta/K_B T_c$ e parâmetro de acoplamento elétron-fônon λ para alguns materiais supercondutores.

^a Valores experimentais obtidos na referência[23].

^b Valores teóricos do acoplamento elétron fônon obtidos da referência[48].

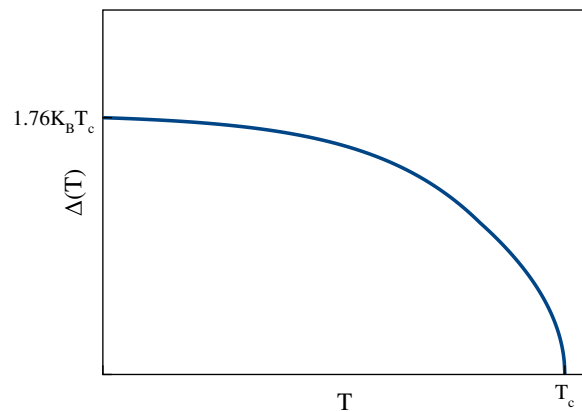


Figura 15 – Comportamento do parâmetro de gap Δ previsto pela teoria BCS.

Devido às complexidades associadas ao estado supercondutor, a predição das propriedades de sistemas desta classe ainda representam um desafio dentro da física do estado sólido. A teoria BCS, apesar de descrever de forma elegante e clara os mecanismos por trás da formação do supercondutor, apresenta limitações em seu poder preditivo. Estas podem ser associadas principalmente a dois fatores. Primeiramente, a teoria trata de maneira bastante genérica algumas características do sistema, como o espectro vibracional e a repulsão coulombiana. Somado a isto, há também a consideração de que a interação elétron-fônon é considerada de caráter instantâneo,

quando na verdade esta é retardada, já que a inércia da rede atrasa sua resposta à passagem de elétrons nas imediações. Dentre diversas abordagens desenvolvidas com a finalidade de prever com precisão as propriedades de sistemas desta classe, destaca-se o formalismo proposto por G. Eliashberg e A. Migdal[12, 34]. Neste ferramental, efeitos desta natureza são levados em conta, o que possibilita um tratamento adequado a uma ampla gama de supercondutores. Esta abordagem será brevemente discutida posteriormente, na seção 5.4.

Capítulo 4

Semicondutores

4.1 Introdução

Grande parte da tecnologia utilizada atualmente tem como constituinte central os semicondutores. Sua aplicabilidade cobre uma ampla gama de dispositivos, indo desde os diodos e transistores até detectores e células fotovoltaicas. Esta versatilidade está intimamente associada com a capacidade de se manipular as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais pertencentes a esta categoria.

De forma geral, os sistemas sólidos podem ser subdivididos em três classes: condutores, semicondutores e isolantes. Estas classificações estão diretamente associadas à forma como se dá a condução de correntes elétricas em cada uma destas categorias. Os condutores são aqueles sistemas onde as cargas possuem grande liberdade, o que resulta em condutividades elétricas elevadas. Nos isolantes ocorre exatamente o oposto: as cargas não dispõem de liberdade, tendo sua mobilidade bastante reduzida. Por conta disto, são materiais inapropriados para o uso em dispositivos que visem conduzir correntes elétricas. Por fim, há os semicondutores, que são materiais cuja condutividade elétrica encontra-se num patamar intermediário entre os dois casos citados anteriormente.

Pode-se compreender melhor o comportamento destas classes levando-se em conta as características de seus níveis eletrônicos, representados na figura 16. Em um condutor não há distinção entre os níveis de valência e condução, de forma que sua banda de energia encontra-se parcialmente ocupada. Isto possibilita que as cargas negativas possam ser facilmente postas em condução, bastando que sejam excitadas por alguma fonte de estímulo externa. No caso dos isolantes, a banda de valência encontra-se totalmente preenchida. Para ter acesso à banda de condução, as cargas negativas devem superar uma região desprovida de níveis, chamada de *gap*. Isto requer uma quantidade de energia significativa, de forma que nem todo estímulo externo

é capaz de içar os elétrons aos níveis de condução, comprometendo a capacidade do material conduzir.

Sob este panorama, os semicondutores podem ser compreendidos como um caso particular dos isolantes, onde o *gap* apresenta uma magnitude pequena, sendo em geral inferior a 4 eV[39]. Num cenário onde a temperatura tende a zero, as duas classes são indistinguíveis, mas conforme os efeitos da agitação térmica tornam-se relevantes, surge uma diferença fundamental, relacionada ao *gap* de menor magnitude: no semicondutor há uma probabilidade não nula de que um elétron de valência possa ser termicamente excitado, sendo içado para um estado na banda de condução. Conforme se eleva a temperatura, este efeito torna-se mais evidente, resultando numa condutividade elétrica crescente. Este é um contraste bastante interessante também com o caso dos metais, onde condutividade elétrica e temperatura relacionam-se de maneira inversamente proporcional[23].

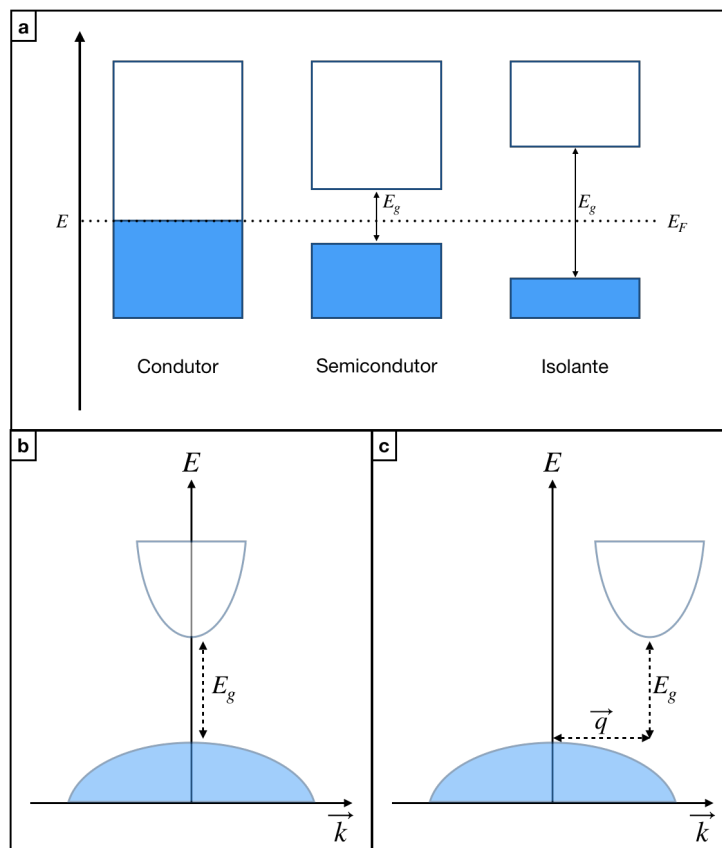


Figura 16 – O quadro (a) representa os níveis de energia em sistemas condutores, semicondutores e isolantes. Os estados ocupados e livres encontram-se representados respectivamente em azul e branco. Os quadros (b) e (c) representam respectivamente as bandas de condução e valência em semicondutores de *gap* direto e indireto.

Há ainda uma subdivisão da classe dos semicondutores com relação à forma associada a seu *gap*, podendo ser direto ou indireto. O primeiro caso ocorre quando o topo da banda de

valência encontra-se alinhado com o mínimo da banda de condução, ocupando um mesmo ponto da zona de Brillouin. Neste cenário, a transição eletrônica ocorre através de um processo de absorção direta, onde um fóton é absorvido pelo cristal, originando um elétron de condução e uma vacância na banda de valência. Já no caso indireto, os limites das bandas de valência e condução encontram-se em vetores de onda distintos, e um fóton de energia idêntica à magnitude do gap é incapaz de elevar elétrons de valência à banda de condução. Neste caso, a transição envolvendo uma energia igual a E_g se dá através de um processo de absorção indireta, que requer também a captação de um fônon, a fim de garantir que tanto energia quanto momento serão preservados no processo.

4.2 Dopagem

Apesar da possibilidade de se elevar a condutividade elétrica num semiconductor intrínseco¹ através do aquecimento, as excitações térmicas não são capazes de produzir um número significativo de portadores de carga, o que resulta em resistividades elétricas ainda elevadas. Há ainda a limitação imposta pelo ponto de fusão de cada material, que ao adentrar em sua fase líquida, torna-se inadequado para a utilização em dispositivos eletrônicos. Uma alternativa que permite superar estas limitações é o processo de dopagem eletrônica, onde uma quantidade não desprezível de impurezas químicas são introduzidas no material semiconductor, alterando significativamente sua capacidade de conduzir cargas.

Para ilustrar este processo e suas implicações, toma-se como base o silício, um dos semicondutores mais amplamente utilizados na indústria. Sendo um elemento pertencente ao 14º grupo da tabela periódica, possui quatro elétrons de valência. Um cenário muito comum é que este seja dopado com átomos de fosforo, cuja valência contém cinco cargas negativas. Como a banda de valência do sistema encontra-se completamente preenchida, o elétron adicional não poderá ocupá-la, ficando disponível a atuar como um portador de cargas livre, contribuindo para a condutividade elétrica do sistema. Desta forma, o fósforo atua como uma impureza doadora, e convencionou-se que o semiconductor dopado desta maneira é classificado como do tipo n^2 .

De maneira semelhante, pode-se usar como dopante uma espécie que contenha menos elétrons de valência que o silício, como ocorre para o alumínio. Neste caso, cada átomo da impureza contribuirá adicionando uma vacância à banda de valência. Estas lacunas são usualmente chamadas de buracos, e possuem a liberdade de se deslocar pela rede, contribuindo para um aumento da condutividade elétrica do sistema. De forma semelhante ao caso do semiconductor tipo n , aqui os buracos atuam como portadores de carga livres, e devido a seu caráter positivo, sistemas dopados desta maneira são classificados como do tipo p .

Este comportamento pode também ser compreendido através de uma maneira alternativa, levando-se em consideração as interações entre os átomos que compõe o cristal. O silício estabelece ligações covalentes com seus quatro vizinhos imediatos, estabilizando-se na estrutura diamante.

¹ Este é o nome dado a um semiconductor que apresente alto grau de pureza em sua composição química.

² O n refere-se à natureza negativa dos portadores de carga doados pela impureza.

As cargas negativas envolvidas nestas interações encontram-se fortemente ligadas, de forma que somente um número reduzido delas pode ser convertida em elétrons de condução através da agitação térmica. No caso de um semicondutor do tipo n , os elétrons excedentes provenientes das impurezas doadoras não se engajam nas interações covalentes, ficando fracamente ligados, podendo facilmente ser colocados num estado de condução. Já nos semicondutores do tipo p , a ligação entre os átomos de silício e da espécie receptora serão deficientes de um elétron. Esta lacuna tem a capacidade de capturar cargas negativas dos átomos vizinhos, deslocando-se através da estrutura, dando origem a uma condutividade associada a portadores de cargas positivas.

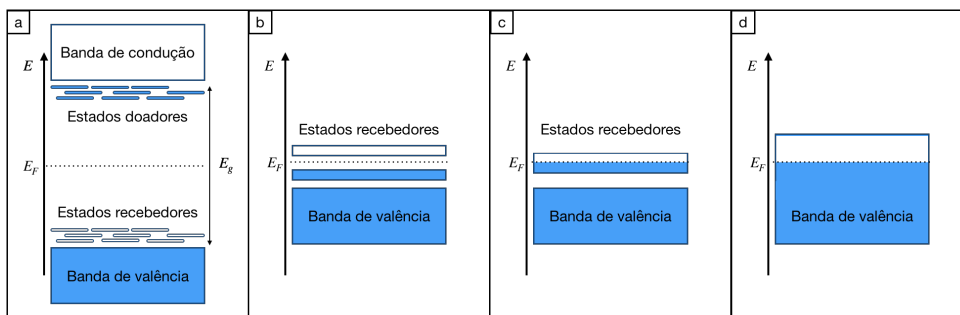


Figura 17 – O quadro (a) ilustra a formação de estados doadores e receptores em um semicondutor dopado. Nos quadros subsequentes, tomou-se como referência um sistema dopado com buracos, onde o percentual de impurezas é incrementado gradualmente. No quadro (b) é ilustrada a formação de uma faixa contínua de níveis de energia associados às impurezas receptoras. Em (c), estas bandas se superpõe, caracterizando uma transição a uma fase metálica. Em virtude de um aumento subsequente na dopagem, a banda de impurezas se expande, combinando-se com os estados de valência, como representado no quadro (d). Adaptado de Blase *et. al*[49]

O mecanismo por trás da elevada condutividade elétrica associada aos semicondutores dopados está diretamente associado à distribuição de seus níveis de energia, conforme representação na figura 17. Num semicondutor do tipo n , os elétrons excedentes formam uma banda de estados doadores, que se localiza ligeiramente abaixo do mínimo da banda de condução. Analogamente, no caso de um semicondutor do tipo p , os buracos atuam no sentido de formar uma banda de estados receptores, localizada ligeiramente acima dos estados de valência.

A excitação térmica de elétrons da banda doadora para a de condução, ou da banda de valência para a receptora, se dá mais facilmente do que entre as bandas de valência e condução, como ocorre no caso intrínseco. O resultado disto é que em temperatura ambiente, as contribuições para a condutividade elétrica das bandas impuras são muito superiores às dos estados intrínsecos ao semicondutor.

Uma vez que os níveis de dopagem tornem-se demasiadamente elevados, o sistema gradualmente passará a uma fase metálica[49], seguindo as etapas ilustradas na figura 17. Conforme cresce a proporção de impurezas no sistema, a superposição das funções de onda dos

átomos dopantes resulta na formação de bandas de energia, que devido a efeitos de correlação encontram-se separadas por um pequeno hiato. Um aumento subsequente nos níveis de dopagem resulta na intersecção destas bandas, caracterizando assim a transição para um estado metálico. Após esta mudança, os níveis de energia produzidos pelas impurezas tornam-se energeticamente desfavoráveis, e qualquer ligeiro incremento dos percentuais de dopagem resultam na expansão desta faixa, que adentrará a banda de valência.

4.3 Supercondutividade em Semicondutores Dopados

A supercondutividade não é uma propriedade naturalmente inerente aos semicondutores, sendo necessário algum grau de transformação no sistema para que a queda abrupta da resistividade elétrica possa se manifestar. Uma manifestação desta tendência reside na aplicação de pressão. Este tipo de ação costuma produzir nos sistemas desta classe transições de fase estrutural, nas quais pode ser observado o comportamento supercondutor[50]. Uma outra forma de se atingir este efeito é através da alteração das concentrações de portadores de carga livres, obtida via a dopagem, que quando elevada a altos percentuais, resulta numa transição isolante-metal, como discutido na seção anterior.

A investigação da supercondutividade em sistemas semicondutores dopados não é uma área particularmente nova, remontando a trabalhos da década de 60[51, 52]. Este interesse inicial não foi duradouro, principalmente devido à observação de temperaturas críticas relativamente baixas nos sistemas desta classe[49]. Na contramão desta tendência, recentemente foi detectado no carbono dopado com boro um comportamento supercondutor, onde se observou uma temperatura crítica próxima dos 4 K[9].

Esta foi uma descoberta de bastante destaque, que acabou por renovar o interesse na busca de supercondutividade em sistemas semicondutores, resultando na investigação de uma ampla gama de materiais. Semelhantemente ao carbono, silício e germânio também se cristalizam na estrutura diamante, e este aspecto em comum leva a uma expectativa de que outros elementos do grupo 14 também possam tornar-se supercondutores através da dopagem. Esta possibilidade foi posteriormente confirmada, levando à determinação das temperaturas críticas para o silício dopado com boro[53] e para o germânio dopado com gálio[54]. A busca não limita-se somente a estes casos, englobando também os semicondutores das famílias III-V e IV-VI[55, 56], além de formas alotrópicas do carbono, como nanotubos, fulerenos e formas baseadas no grafite[55].

Capítulo 5

Técnicas e Aproximações

5.1 Introdução

Neste capítulo serão detalhados os principais procedimentos utilizados durante a realização deste trabalho. De forma geral, este foi dividido em três etapas. Com a finalidade de investigar a influência da dopagem na supercondutividade apresentada no sistema de interesse, o ponto de partida do trabalho foi a geração de pseudopotenciais que pudessem incorporar ao cálculo a influência das impurezas adicionadas ao material. Na sequência, visando abordar os efeitos advindos da aplicação de pressão, foi necessária a utilização do método das equações de estado para prever as mudanças estruturais e possíveis transições de fase sofridas por cada material mediante sua compressão. Finalmente, para o estudo da supercondutividade foi empregada uma metodologia baseada na determinação das propriedades vibracionais e da interação elétron-fônon.

5.2 Aproximação do Cristal Virtual

Como discutido no capítulo anterior, a dopagem de semicondutores é um processo bastante útil na indústria, permitindo que sejam manipuladas as propriedades eletrônicas de materiais para as mais diversas aplicações. É natural que esta versatilidade torne a possibilidade de introduzir impurezas no sistema igualmente interessantes no âmbito teórico. Uma abordagem bastante utilizada na representação de sistemas dopados é a chamada *supercell*, que consiste na literal construção de um modelo do cristal, utilizando uma célula de grandes proporções, onde as impurezas são incorporadas na estrutura, como representado na figura 18. Este é um tratamento bastante preciso, mas esbarra na dificuldade de que, em geral, as células construídas possuem um grande número de átomos. Isto impacta diretamente no custo computacional dos cálculos a serem

realizados, demandando elevado tempo e poder de processamento. Em especial, num cenário como o deste trabalho, que englobou não somente cálculos da estrutura eletrônica, mas também de propriedades vibracionais, a utilização do método *supercell* mostrou-se demasiadamente custosa.

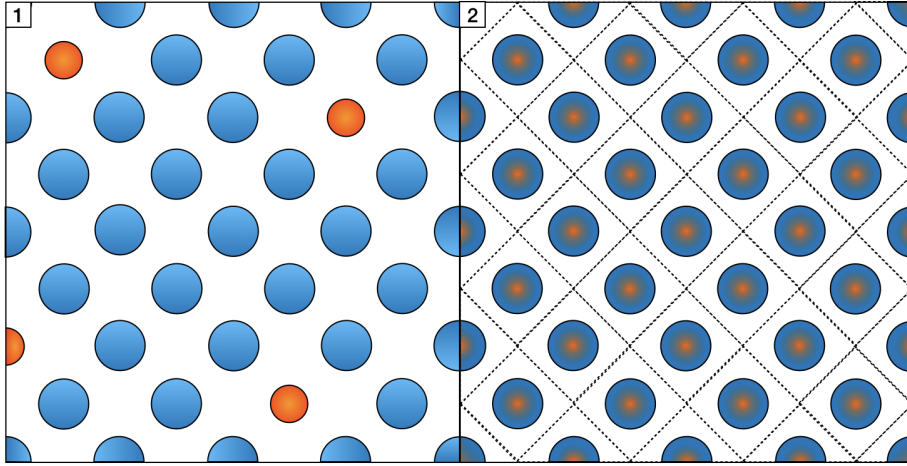


Figura 18 – Representações de um mesmo sistema dopado, modelados através da *supercell* (1) e da VCA (2).

Outra abordagem que permite modelar sistemas dopados é a aproximação do cristal virtual¹. Esta tem como base a simulação de uma espécie química que replique os efeitos médios da dopagem no sistema. Com esta finalidade, constrói-se um pseudo-átomo, cujos números atômico e de massa são escolhidos como a média ponderada entre os constituintes do sistema. Para ilustrar a utilização desta aproximação, assume-se um caso genérico onde um cristal composto pela espécie A é dopado com um percentual x da espécie B . O átomo virtual que será gerado para descrever a contribuição média das impurezas incorporadas ao material será definido como:

$$\begin{aligned} Z_V &= Z_A(1 - x) + Z_Bx \\ M_V &= M_A(1 - x) + M_Bx \end{aligned} \quad (5.1)$$

Esta aproximação impõe apenas uma restrição: as espécies envolvidas na mistura devem ser vizinhas imediatas no mesmo período da tabela periódica.

Desta forma, deixa de ser necessária a construção de uma célula de dimensões elevadas, como no caso do método *supercell*, o que torna esta uma alternativa computacionalmente mais leve que a anterior. Há na literatura diversos estudos teóricos que se utilizam desta aproximação, que em geral se mostra apropriada, produzindo resultados adequados. Em especial no âmbito dos estudos relacionados a supercondutividade, trabalhos como [10], [57], [58] e [59] demonstram que esta é uma abordagem válida neste tipo de investigação.

Nesta dissertação, visando simular a dopagem do carbono com boro e nitrogênio, a aproximação do cristal virtual foi utilizada. Neste cenário, tomando como referência o isolante

¹ Também usualmente referida como VCA, em referência a *Virtual Crystal Approximation*.

intrínseco, a substituição com átomos de boro resulta numa dopagem do tipo p, onde o elemento introduzido atua como um receptor de elétrons, já que possui menos cargas de valência que a espécie predominante no sistema. No caso da dopagem com nitrogênio ocorre justamente o contrario: devido à sua carga de valência superior à do carbono, sua substituição introduz elétrons no sistema, caracterizando uma dopagem do tipo n. Do ponto de vista prático, estas dopagens foram simuladas através da construção de pseudopotenciais cujas cargas totais são obtidas segundo a VCA. Dando um passo adiante, estas espécies fracionadas possuem em suas distribuições eletrônicas orbitais cujo número de ocupação não será inteiro. Desta forma, o procedimento adotado consistiu na construção de pseudopotenciais que satisfaçam esta condição, através da adição/remoção de uma fração dos elétrons do orbital $2p$.

5.3 Determinação dos Parâmetros Estruturais

Uma parte importante da identidade de um sólido cristalino é a forma como se arranjam seus átomos, sendo este um fator determinante na definição das propriedades de cada sistema. Sob condições de equilíbrio, o conjunto ordena-se em sua configuração de menor energia, dando origem à forma usual em que cada material é encontrado na natureza. Entretanto, estas configurações são sensíveis a agentes externos, como temperatura e pressão, que podem induzir mudanças estruturais no sistema.

O caminho para estudar tais transições é através da termodinâmica, que permite relacionar os parâmetros externos às energias de cada fase, possibilitando que estas sejam classificadas quanto a sua estabilidade. Uma vez que se estabelecem as condições de temperatura e pressão, a fase mais estável do sistema num dado volume será aquela que resulte numa menor energia livre de Gibbs[60]:

$$G = U + PV - TS \quad (5.2)$$

Nesta expressão, G é descrito em termos da energia interna U , pressão P , volume V , temperatura T e entropia S . Particularmente, no cenário onde a temperatura possa ser considerada tendendo a zero, o último termo desta expressão extingue-se, e esta se reduz à definição da entalpia:

$$H = U + PV \quad (5.3)$$

O formalismo baseado na DFT permite determinar a energia total de um sistema, uma vez que seja especificada sua geometria. De posse desta ferramenta, pode-se calcular sistematicamente U em função de pequenas variações nos parâmetros estruturais do sistema. Disto resulta um conjunto de pontos energia x volume, que pode ser ajustado segundo uma equação de estados, possibilitando obter informações adicionais sobre a estrutura em questão. Na literatura há diversas equações que podem ser empregadas neste processo, e neste trabalho o *fitting* das curvas de U x V foi feito segundo a equação de Birch-Murnaghan[61]:

$$U(V) = U_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (5.4)$$

Nesta expressão U_0 e V_0 são respectivamente energia e volume da configuração fundamental do sistema. B_0 representa o módulo de compressibilidade², e B'_0 sua derivada com relação à pressão. Estas grandezas estão relacionadas com a resistência apresentada pelo material frente a compressão, e a concordância de seus valores experimental e teórico são um bom indicador da confiabilidade dos resultados obtidos através da DFT.

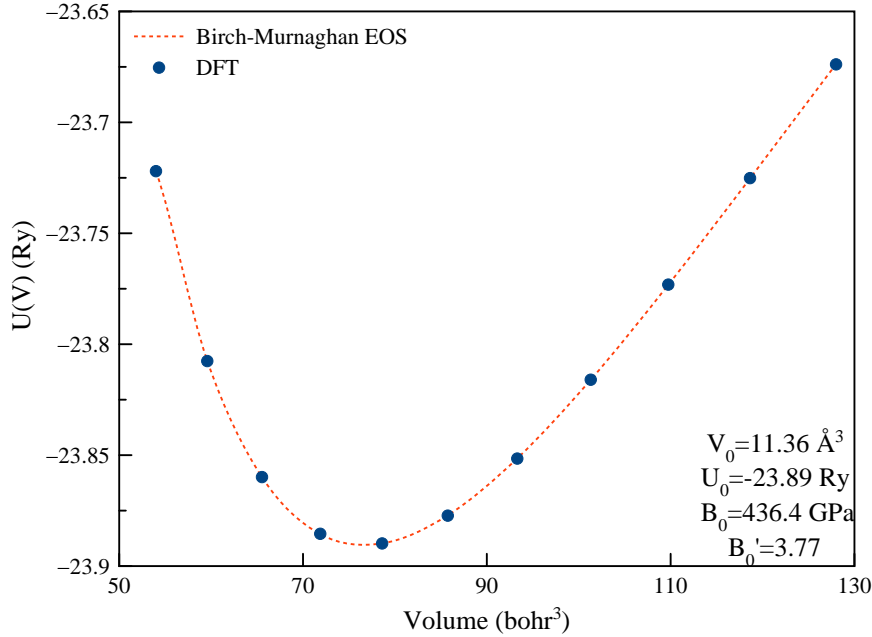


Figura 19 – *Fitting* dos pontos $E \times V$ obtidos para o carbono na estrutura diamante.

Para que se possa avaliar a entalpia, deve-se então buscar uma expressão da pressão atuante sobre o sistema. Tal descrição pode ser prontamente obtida, uma vez determinada a equação de estados que melhor descreve os pontos energia x volume calculados. Isto pode ser realizado através da relação $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$, que para o caso da equação de estados aqui utilizada, resulta na seguinte expressão:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (5.5)$$

Este procedimento permite avaliar o comportamento da entalpia em função das variações de volume atribuídas ao material de interesse. Uma vez que sejam comparadas todas as possíveis geometrias, torna-se possível classifica-las quanto a sua estabilidade, além de estimar em quais pressões podem ocorrer as transições.

Outra ferramenta utilizada para avaliar a estabilidade de uma estrutura é seu espectro vibracional. Como foi brevemente discutido na seção 2.3, a presença de frequências complexas está vinculada a modos vibracionais cujas amplitudes crescem exponencialmente no tempo, desestabilizando a estrutura. Tais modos de vibração estão associados a incidência de frequências negativas no espectro de fônons do sistema. Desta forma, a avaliação dos modos de vibração pode

² Formalmente, esta grandeza é definida como a derivada $B_0 = -V \left(\frac{dP}{dV} \right) \Big|_{P=0}$.

ser utilizada como uma ferramenta adicional no estudo da estabilidade das fases do material sob investigação.

5.4 Interação Elétron-Fônon e Supercondutividade

Atualmente, uma das principais abordagens utilizadas em cálculos de primeiros princípios visando descrever a supercondutividade tem como base a teoria de Eliashberg[12, 34]. Dentro deste formalismo, o passo fundamental na descrição do estado supercondutor consiste em determinar a forma de sua função espectral $\alpha^2 F(\omega)$. A partir desta, grandezas como o parâmetro de acoplamento λ e a temperatura crítica T_c podem ser determinadas. Para que esta importante função possa ser adequadamente descrita e interpretada, é essencial que inicialmente seja definido o elemento de matriz elétron-fônon. Este representa a probabilidade associada ao evento do espalhamento de um elétron da i -ésima banda, com vetor de ondas \mathbf{k} , para um estado da banda j , alterado por um vetor \mathbf{q} , mediante a absorção/emissão de um fônon $\omega_s(\mathbf{q})$. Este é representado como[12]:

$$g_{i\mathbf{k};j\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}} \langle i\mathbf{k} | \Delta V_{s\mathbf{q}} | j\mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \quad (5.6)$$

Nesta expressão $\Delta V_{s\mathbf{q}}$ representa a derivada do potencial externo com relação ao deslocamento iônico associado ao fônon envolvido no processo de espalhamento. Munido desta definição, é possível descrever a função espectral de Eliashberg da seguinte forma:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N(\varepsilon_F)} \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{q}}{\Omega_{ZB}^2} \sum_{ijs} |g_{i\mathbf{k};j\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 \delta(\varepsilon_{i\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{j\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_F) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_s(\mathbf{q})) \quad (5.7)$$

Aqui Ω_{ZB} representa o volume da primeira zona de Brillouin, e $N(\varepsilon_F)$ a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. A função espectral é uma grandeza intensiva e adimensional, que pode ser interpretada como a contribuição dos fônons de frequência ω aos processos de espalhamento eletrônico que ocorrem nas imediações do nível de Fermi.

Em seguida, pode-se definir o parâmetro de acoplamento λ . Este representa uma média da intensidade da interação elétron-fônon devida a cada um dos $3n$ modos vibracionais do sistema, e é representado como:

$$\lambda = \int_0^\infty \frac{2\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (5.8)$$

Também a partir da função espectral definem-se outras grandezas relevantes para o estudo da supercondutividade através deste formalismo. A frequência logarítmica, que é uma das grandezas utilizadas na estimativa da temperatura crítica, pode ser definida como:

$$\omega_{\log} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega) \log \omega}{\omega} d\omega \right] \quad (5.9)$$

De posse destas definições, a temperatura crítica da transição supercondutora pode ser estimada segundo a relação proposta por W. L. McMillan, P. B. Allen e R. C. Dynes[62, 63]:

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (5.10)$$

A quantidade μ^* está associada á magnitude da repulsão coulombiana entre as cargas no sistema, sendo usualmente tratada como um parâmetro ajustável, assumindo valores na faixa entre $0.1 \sim 0.2$ [34]. Tal liberdade confere a toda esta abordagem um caráter semi-empírico, já que permite que os valores obtidos para a temperatura crítica sejam ajustados de acordo com resultados experimentais conhecidos. Naturalmente, no caso de um sistema para o qual T_c ainda não foi determinada por outros meios, esta flexibilidade resulta num certo grau de incerteza com relação ao resultado teórico obtido.

Alternativamente á definição apresentada na equação 5.8, o parâmetro de acoplamento pode ser definido também segundo a relação[12]:

$$\lambda = \frac{N(\varepsilon_F)\langle g^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (5.11)$$

Nesta expressão $\langle g^2 \rangle$ representa o valor médio quadrático dos elementos da matriz elétron-fônon, apresentados na equação 5.6. No denominador, M representa a massa dos íons que compõe o sistema, e $\langle \omega^2 \rangle$ é a frequência quadrática média, obtida a partir da função espectral, através da integral:

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{2}{\lambda} \int \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega \quad (5.12)$$

Os constituintes do parâmetro de acoplamento, descritos pela da equação 5.11 evidenciam que esta grandeza sofre influência de entes de natureza eletrônica, através de $\langle g^2 \rangle$ e $N(\varepsilon_F)$, mas também da frequência $\langle \omega^2 \rangle$, relacionada com a dinâmica da rede cristalina[64]. Naturalmente, ao analisar o peso de cada uma destas contribuições para o valores resultante de λ , pode-se identificar qual delas exerce maior influencia no sistema em questão. Do ponto de vista prático, a obtenção do parâmetro de acoplamento por esta via nem sempre é a forma mais conveniente de se proceder, já que a determinação explícita de $\langle g^2 \rangle$ não é tarefa simples. Usualmente, esta grandeza é determinada de maneira indireta, a partir dos outros elementos que compõe a relação para o parâmetro λ .

5.5 Parâmetros Computacionais

Os resultados aqui apresentados foram obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica baseados na DFT[15, 16], utilizando o pacote computacional Quantum-ESPRESSO[65, 66]. Para descrever o funcional de correlação e troca, foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado (GGA), na parametrização PBE[22]. As energias de corte utilizadas para as ondas planas e para a densidade eletrônica foram respectivamente de 60 e 720 Ry. Para bem descrever a ocupação dos estados eletrônicos, foi utilizado um *smearing* de 0.03 Ry, baseado na proposta de N. Marzari e D. Vanderbilt[67]. A amostragem de pontos K foi feita de acordo com o esquema proposto por H. Monkhorst e J. Pack [68], sendo aqui utilizada uma malha de dimensões 24x24x24. Os cálculos da dinâmica de rede e da interação elétron-fônon foram realizados com base na DFPT[35], também implementada no pacote Quantum-ESPRESSO. Para esta etapa, foi utilizada uma malha de pontos Q de dimensões 12x12x12. Para todos os cálculos foram utilizados pseudopotenciais ultrasoft, construídos de acordo com o esquema proposto por N. Troullier e J. Martins[69],

cuja valência englobava os elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$. Para a geração dos pseudopotenciais específicos para os sistemas dopados, foram tomados como base os arquivos disponíveis na biblioteca *pslibrary*[70].

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6.1 Introdução

A busca por novos supercondutores tem motivado esforços constantes nas últimas décadas, o que culminou na descoberta de uma ampla gama de sistemas detentores desta propriedade. Em especial, resultados como a observação de uma elevada temperatura crítica no composto MgB_2 [71] conduziram a um crescente interesse acerca da supercondutividade em sistemas covalentes, em especial aqueles baseados nos elementos do grupo 14. Este rol de materiais apresenta propriedades promissoras, como ligações covalentes fortes e baixo peso atômico, fatores estes que tendem a amplificar as temperaturas de transição ao estado supercondutor[49].

Neste cenário, o carbono desponta como um promissor candidato. Este elemento pode ser encontrado em diversas estruturas, apresentando um número igualmente amplo de propriedades interessantes. A supercondutividade não é exceção, sendo observada em uma variedade de materiais contendo este elemento em sua estequiometria[49, 8]. Quando cristalizado na geometria diamante, este comporta-se como um isolante de gap indireto, apresentando elevadas dureza e condutividade térmica. No que tange a estabilidade estrutural desta fase, resultados experimentais indicam que esta é uma geometria capaz de resistir a pressões além dos 100 GPa[60] sem que seja detectada nenhuma transição. Através de um processo de dopagem eletrônica este sistema pode transitar para uma fase metálica, para a qual há resultados[9, 10, 72] que o caracterizam como supercondutor.

Buscando aprofundar a compreensão e buscar novas possibilidades para a supercondutividade no diamante, foram realizados cálculos com o carbono nesta estrutura, na faixa de pressões de 0 a 90 GPa. A etapa inicial das investigações focadas neste material consistiu em testar o pseudopotencial criado para representar o sistema puro, a fim de garantir sua adequação, bem como verificar a calibragem dos parâmetros utilizados para o cálculo. Para tal, alguns dados de

simples obtenção foram computados e confrontados com resultados já conhecidos da literatura.

Como pode ser observado na tabela 3, a concordância entre os resultados obtidos e os presentes na bibliografia mostrou-se adequada. Os cálculos foram realizados com o funcional de correlação e troca GGA-PBE, que de forma geral tende a superestimar os parâmetros de rede e subestimar o módulo de compressibilidade. Além disto, esta aproximação também costuma subestimar severamente a magnitude do *gap* de energia, o que resultou num erro percentual elevado, porém já esperado. Por fim, a frequência dos ramos ópticos sobre o ponto Γ também mostrou-se bastante precisa com relação aos valores experimentais.

Parâmetro	Calculado	Experimental	$\Delta E(\%)$
a (Å)	3.57	3.54[73]	0.84
B_0 (GPa)	433.72	462.00 [73]	6.12
E_g (eV)	4.16	5.50 [39]	24.3
ω_Γ (meV)	160.13	165.15[9]	3.03

Tabela 3 – Parâmetro de rede a , *bulk modulus* B_0 , energia de gap E_g e frequência do modo óptico no centro da zona de Brillouin ω_Γ calculados e obtidos na literatura.

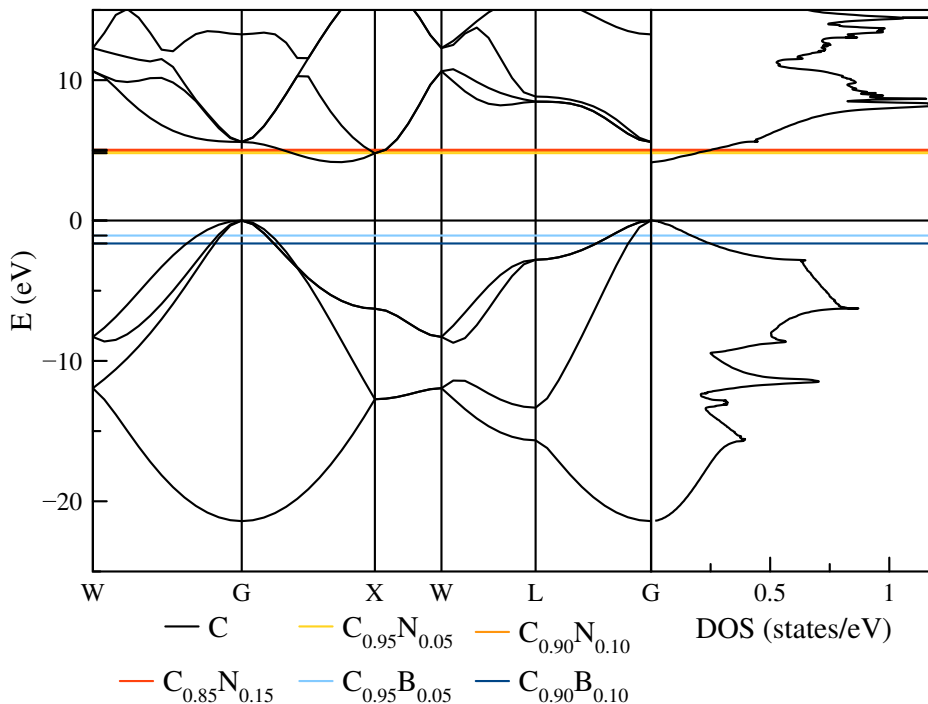


Figura 20 – Estrutura eletrônica e densidade de estados do carbono na estrutura diamante. As linhas horizontais representam os níveis de Fermi do sistema sob cada uma das dopagens consideradas.

Em seguida foram consideradas as consequências da dopagem no sistema, onde foram assumidos como dopantes substituintes o boro e o nitrogênio. Inicialmente, foi feito um estudo das alterações nos estados eletrônicos do diamante em função da inclusão de impurezas, onde foi

verificado que o principal efeito foi o deslocamento do nível de Fermi, como pode ser observado na figura 20. Tomando como referência o isolante em sua composição pura, todos os estados da banda de valência encontram-se ocupados. Ao introduzir vacâncias¹ no sistema, observa-se um rebaixamento do nível de Fermi, possibilitando a condução na banda de valência.

De maneira semelhante, a dopagem com elétrons adiciona cargas negativas ao sistema, levando estas a ocuparem estados na banda de condução, já que a banda de valência encontra-se totalmente preenchida. Neste caso em especial, observou-se que a distância em energia entre os níveis de Fermi para as dopagens de 5, 10 e 15% foi da ordem de décimos de eV , o que faz com que estes níveis fiquem praticamente superpostos na figura 20. Com relação à densidade de estados no nível de Fermi, pode-se observar que esta cresce juntamente com os níveis de dopagem.

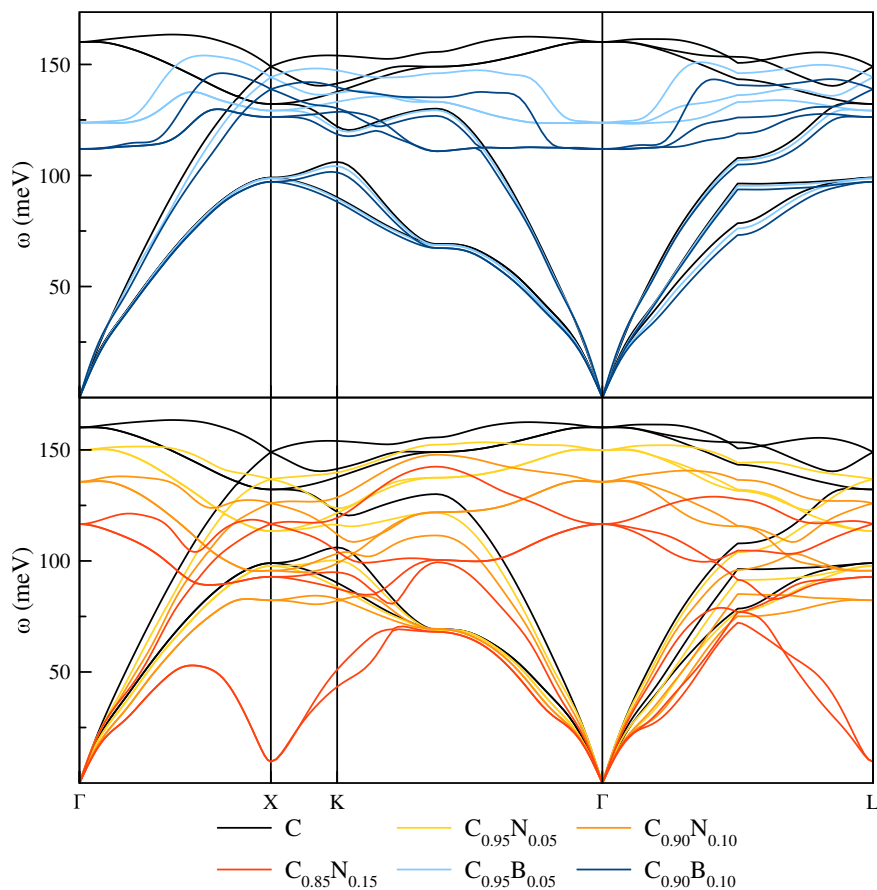


Figura 21 – Dispersão de fônons do carbono na estrutura diamante, sob efeito de diferentes níveis de dopagem. O quadro superior contém os dados referentes à dopagem com boro, enquanto que no inferior o sistema foi dopado com nitrogênio.

A figura 21 evidencia a influência exercida pelos percentuais de impureza no espectro vibracional do sistema. De maneira geral, a dopagem tende a reduzir as frequências naturais

¹ Um elemento como o boro, que possui menos elétrons de valência que o carbono, ao ser incorporado como uma impureza substituinte, introduz no sistema os chamados buracos, que nada mais são do que estados eletrônicos disponíveis.

de oscilação do cristal. Em comparação com o espectro do diamante puro, observa-se que a influência do boro como impureza substitucional atua predominantemente nos ramos ópticos do espectro. A parte acústica praticamente preserva-se, mostrando que esta faixa do espectro sofre pouca influência deste tipo de dopagem. O efeito de maior destaque é o *softening*² dos ramos ópticos nas imediações do ponto Γ , que apresenta concordância com resultados teóricos[10, 72] e experimentais[9, 74] já publicados.

No caso da dopagem com elétrons, a figura 21 evidencia a interferência do nitrogênio substituinte em todo o espectro vibracional, sendo fortemente influenciada pela concentração desta impureza no sistema. Analisando primeiramente os ramos ópticos, observa-se uma possível correlação entre a concentração de nitrogênio e a amplitude das frequências abrangidas por esta parte do espectro. O comportamento aqui observado para o percentual de 5% apresenta coerência com resultados teóricos[72] e experimentais[74] previamente publicados. Já com relação aos ramos acústicos, se observa um *softening* concentrado principalmente sobre os pontos X e L , igualmente correlacionado com os níveis de nitrogênio no sistema. Vale destacar o comportamento dos ramos transversos acústicos, que para a dopagem com 15% apresentam uma forte inversão. Foi possível verificar que para percentuais de nitrogênio ligeiramente superiores a este patamar, estes ramos assumem valores negativos, indicando que a estrutura deixa de ser estável. Esta observação permite estimar a concentração limite de nitrogênio que o carbono na estrutura diamante pode acomodar.

Do ponto de vista prático, as dopagens aqui estudadas encontram-se em estágios diferentes de desenvolvimento. A fabricação de amostras contendo boro pode ser realizada de diversas formas, sendo uma das mais usuais a chamada síntese sob alta temperatura e pressão. Nestas condições é induzida a reação entre uma amostra de grafite e algum catalisador metálico que contenha a impureza desejada, resultando na formação de pequenos agregados de diamante dopados[9]. Uma segunda alternativa, mais simples que a anterior, consiste na utilização de um processo de deposição de vapores químicos (CVD³), onde uma mistura de gases contendo os elementos desejados é gradualmente depositada sobre um substrato, resultando num filme fino do material. Motivado por suas diversas possíveis aplicações, os processos de dopagem do carbono com boro encontram-se num estágio avançado, permitindo que a fabricação deste material seja feita de forma bastante precisa[75]. Esta técnica também se aplica para o sistema dopado com nitrogênio, mas esbarra em algumas dificuldades. Trabalhos como[76, 77] relatam que no processo de deposição, a dopagem com nitrogênio mostrou-se pouco eficiente, resultando em filmes com baixa concentração da impureza doadora.

² Aqui *softening* refere-se à redução das frequências de oscilação de uma parte do espectro. Este termo é utilizado fazendo uma alusão ao comportamento de um sistema oscilatório simples, cuja frequência de oscilação é proporcional à dureza da mola responsável pela vibração. Torna-la mais macia implica em reduzir a taxa de vibrações.

³ Em referência a *Chemical vapour deposition*.

6.2 Carbono dopado com boro

Para simular a dopagem do carbono com os percentuais de 5 e 10% de boro, foram construídos pseudopotenciais cujas ocupações do orbital 2p foram respectivamente de 0.95 e 0.90. Isto equivale a concentrações de $0.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o percentual de 5%, e de $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o caso com 10%. Naturalmente, a inclusão destas impurezas tendem a afetar as propriedades do sistema, e a fim de verificar estes efeitos, foram calculados o parâmetro de rede otimizado e o módulo de compressibilidade dos sistemas dopados.

Sistema	a (Å)	B_0 (GPa)
C	3.57	433.72
$C_{0.95}B_{0.05}$	3.58	420.64
$C_{0.90}B_{0.10}$	3.60	407.13

Tabela 4 – Parâmetro de rede a e módulo de compressibilidade B_0 calculados para o carbono dopado com boro nas concentrações de 5 e 10%.

A tabela 4 mostra que o parâmetro de rede do sistema sofre um ligeiro aumento em função da dopagem. Além disto, observa-se também o comportamento do módulo de compressibilidade, que diminui conforme o boro é incorporado ao sistema. Este resultado sugere que a dopagem reduz a capacidade do material em resistir a compressão, o que indica que suas ligações químicas passam por um enfraquecimento.

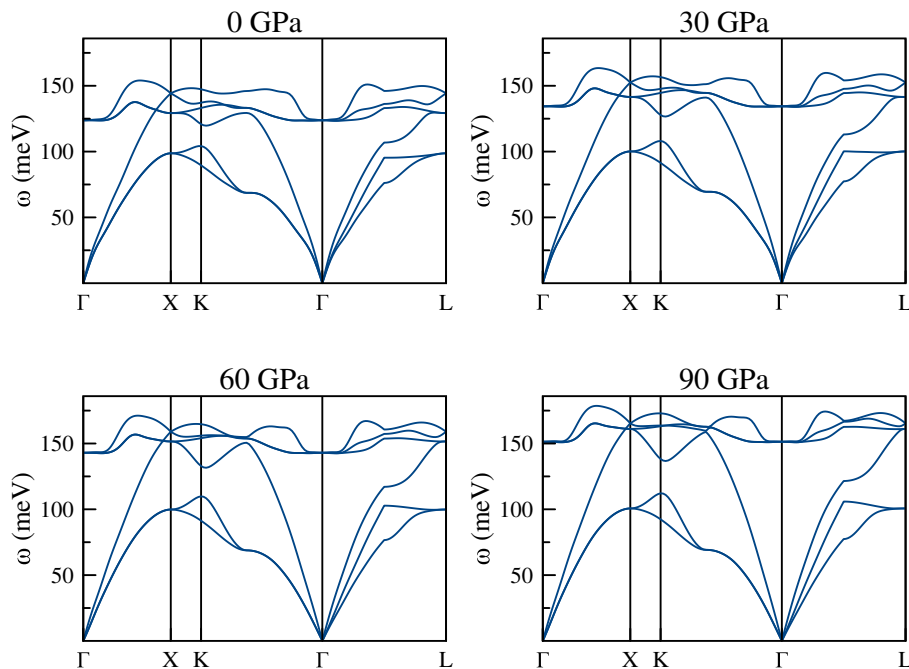


Figura 22 – Dispersão de fônons do carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

O passo seguinte consistiu em analisar a dinâmica de rede e a interação elétron-fônon em cada um destes casos, sujeitos a pressões no intervalo de 0 a 90 GPa. Tratando inicialmente do sistema dopado com 5% de boro, pode-se observar na figura 22 que a aplicação de uma pressão externa produz como efeito um deslocamento do espectro de fônons para uma região de frequências mais elevadas. Este resultado era esperado, uma vez que sob pressão o sistema se comprime, tornando mais próximos os núcleos atômicos que o compõe, o que resulta num aumento da repulsão eletrostática entre as cargas positivas. Traçando uma analogia com um modelo simples de um sistema de corpos conectados por molas, a intensificação do potencial de repulsão corresponde a um aumento da constante elástica das molas, o que naturalmente produz frequências de vibração mais elevadas.

Este resultado, somado com a observação da densidade de modos normais apresentada na figura 23 permite concluir que o deslocamento do espectro fônons para de frequências mais elevadas se dá principalmente devido à contribuição dos ramos ópticos. Estes são transladados para frequências mais altas em função da compressão do sistema. A contribuição devida aos ramos transversos acústicos permanece praticamente inalterada dentro do intervalo de pressões investigado. Já o ramo longitudinal acústico mostra-se sensível à compressão, deslocando-se para frequências mais elevadas acompanhando os ramos ópticos.

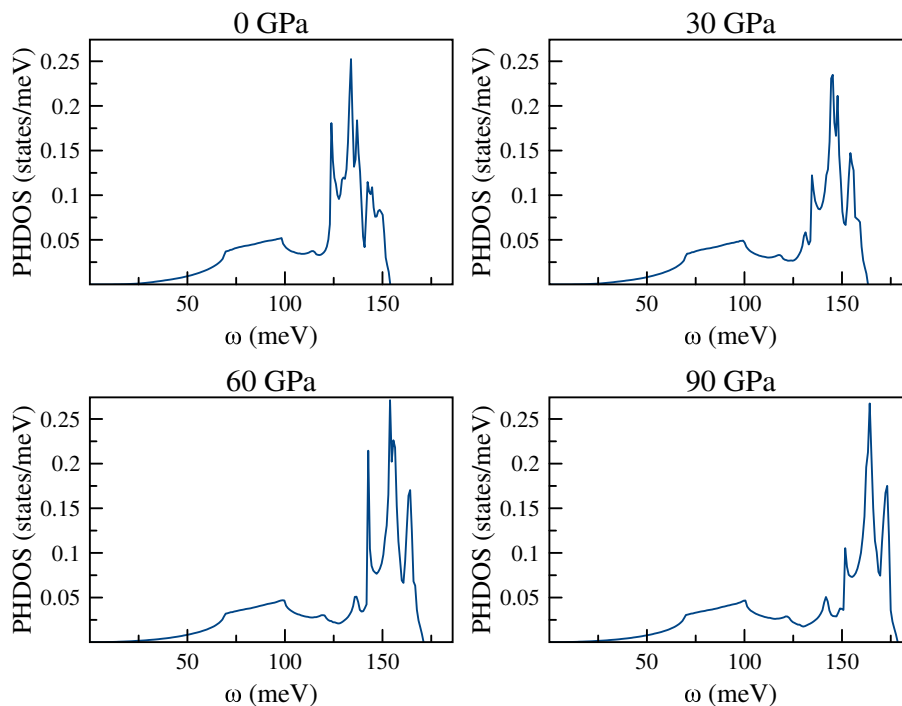


Figura 23 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

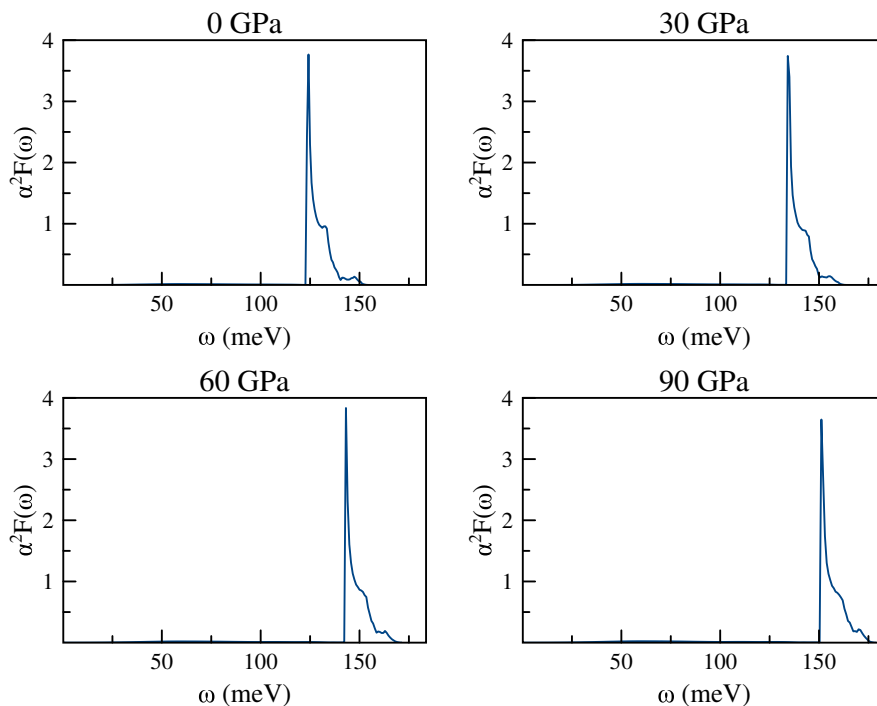


Figura 24 – Função espectral do carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

A função espectral $\alpha^2 F(\omega)$ indica a contribuição de cada frequência para o acoplamento elétron-fônon. Seu comportamento, apresentado na figura 24, mostra um perfil bastante localizado, com um pico bem definido na faixa de frequências superior do espectro. Isto indica que para o sistema $C_{0.95}B_{0.05}$, a interação elétron-fônon é devida exclusivamente aos modos ópticos. A aplicação de pressão desloca o pico para frequências mais elevadas, o que mostra que a natureza do acoplamento não se altera, de forma que o cume da função espectral apenas acompanha o deslocamento dos ramos ópticos.

A obtenção dos dados referentes à função espectral permite determinar numericamente grandezas como o acoplamento elétron-fônon λ e a frequência logarítmica ω_{log} , que juntamente com a expressão proposta por McMillan, Allen e Dynes (equação 5.10) permitem estimar a temperatura de transição ao estado supercondutor. Estes parâmetros, bem como os valores obtidos para T_c ⁴ encontram-se na tabela 5. Resultados experimentais[9] sob pressão ambiente detectaram uma temperatura crítica na faixa de 2.3 K, para um sistema cuja dopagem estimada foi de 2.8% de boro. O resultado aqui apresentado estima uma temperatura semelhante, porem para uma dopagem superior. Entretanto, os parâmetros aqui reportados mostram-se bastante condizentes com os reportados em outros trabalhos teóricos[10, 72], onde também se observou uma ligeira discrepância com relação aos resultados experimentais citados anteriormente.

As quedas da temperatura crítica e do parâmetro de acoplamento λ em função da pressão podem ser associadas diretamente com o deslocamento dos ramos ópticos para frequências mais

⁴ De forma geral, utilizou-se $\mu = 0.1$, que é o valor usualmente empregado na literatura.

P (GPa)	a (Å)	λ	$N(\varepsilon_F)$ (eV^{-1})	ω_{\log} (K)	$\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ (meV)	T_c (K)
0	3.58	0.34	0.153	1397.71	122.65	2.00
30	3.51	0.32	0.146	1476.13	132.51	1.22
60	3.45	0.31	0.140	1485.36	132.96	1.01
90	3.40	0.30	0.136	1518.59	141.96	0.77

Tabela 5 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com boro a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

elevadas. Para que se possa chegar a esta conclusão, é importante relembrar a definição do parâmetro de acoplamento, de acordo com a equação 5.8:

$$\lambda = \int_0^\infty \frac{2\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$$

Como pode ser observado na figura 24, a pressão praticamente não alterou a forma da função $\alpha^2 F(\omega)$, apenas deslocou seu pico para frequências mais elevadas. Disto resulta que o integrando $\frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega}$ torna-se cada vez menor, resultando num acoplamento de inferior magnitude, que por sua vez leva a temperaturas críticas mais baixas.

Pode-se ainda investigar a que se deve o decréscimo do parâmetro de acoplamento em função da pressão, como observado na tabela 5. Para tal, convém relembrar a equação 5.11:

$$\lambda = \frac{N(\varepsilon_F)\langle g^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle}$$

Através desta igualdade, pode-se compreender o valor obtido para λ como sendo devido a fatores de natureza eletrônica, como a densidade de estados no nível de Fermi e o elemento de matriz elétron-fônon (g^2). Naturalmente, deve-se considerar também a influência da dinâmica da rede cristalina, contida no termo $\langle \omega^2 \rangle$, cuja raiz representa a frequência de maior contribuição para o acoplamento.

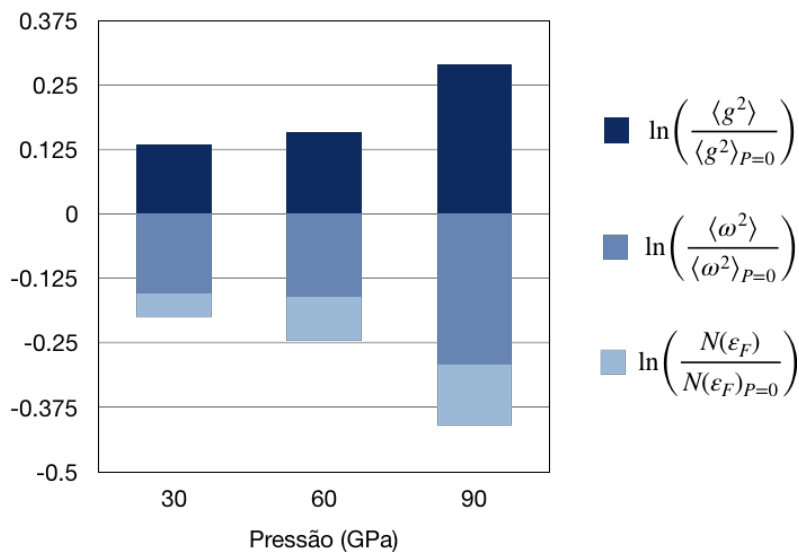


Figura 25 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2 \rangle$ para o carbono dopado com boro a 5%, sob diferentes pressões.

A figura 25 apresenta uma comparação das contribuições de cada uma das grandezas que compõe λ , relativas a seus respectivos valores sob pressão ambiente. Observa-se um equilíbrio entre as contribuições de $\langle g^2 \rangle$ e $\langle \omega^2 \rangle$. Enquanto os elementos de matriz apresentam um crescimento expressivo, observa-se um decréscimo de ordem semelhante associado às frequências quadráticas médias. Devido a este equilíbrio, a tendência global acaba sendo decidida pelo comportamento da densidade de estados no nível de Fermi, que diminui em função da pressão, resultando no comportamento de decréscimo do parâmetro de acoplamento em função de um aumento da pressão sob o sistema.

Naturalmente, foi aplicado o mesmo tratamento ao sistema cuja dopagem foi de 10%. A dispersão de fônons e sua densidade são apresentadas nas figuras 26 e 27, e sua análise leva a conclusões semelhantes às observadas no caso com a dopagem de 5%: fruto da aproximação dos núcleos, a parte óptica do espectro vibra em frequências superiores, enquanto os ramos acústicos mostram-se pouco influenciados pela aplicação de pressão.

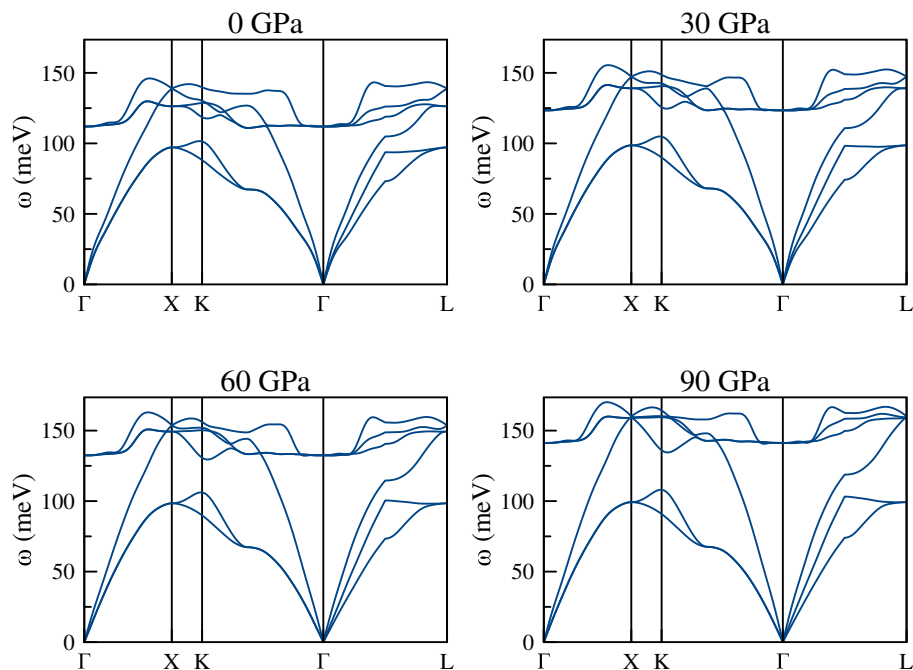


Figura 26 – Dispersão de fônons do carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

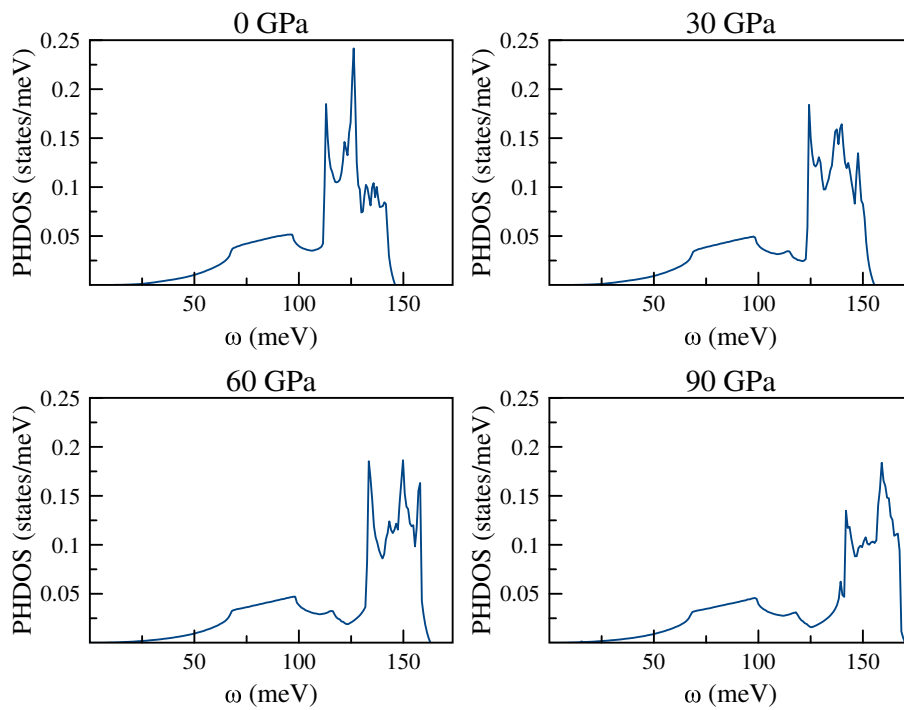


Figura 27 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

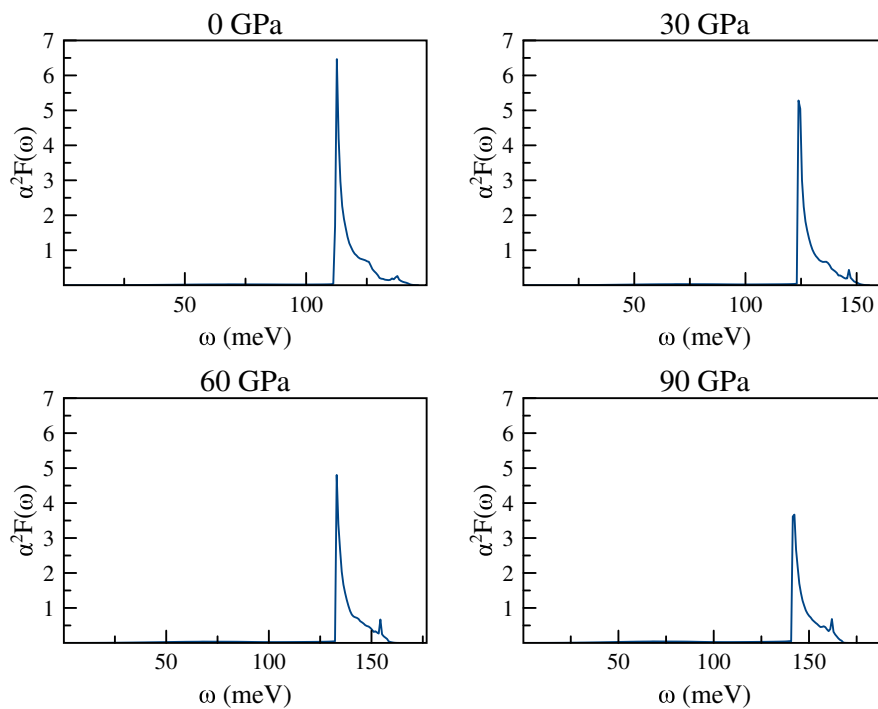


Figura 28 – Função espectral do carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

A função espectral calculada para este sistema também mostrou-se bastante semelhante à obtida no caso anterior: as contribuições são concentradas nos ramos ópticos do espectro, e acompanham seu deslocamento para frequências mais elevadas, em função da compressão do sistema. A principal diferença observada encontra-se na magnitude dos picos da função espectral, maiores que os observados no anteriormente, indicando um acoplamento mais intenso.

Os parâmetros obtidos a partir da integração numérica da função $\alpha^2F(\omega)$ estão apresentados na tabela 6. A dopagem mais elevada mostrou-se bem sucedida no sentido de elevar a temperatura crítica do sistema, chegando à interessante casa de 17.21 K em pressão zero. Em comparação com previsões teóricas[10] deste mesmo sistema em sua configuração de equilíbrio, os resultados aqui obtidos para λ e T_c mostraram-se ligeiramente inferiores. Em virtude de diferenças no método aplicado para o cálculo, bem como no funcional de correlação e troca utilizado, é esperado que discrepâncias de pequena magnitude deste tipo possam surgir.

P (GPa)	a (Å)	λ	$N(\varepsilon_F)$ (eV^{-1})	ω_{\log} (K)	$\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ (meV)	T_c (K)
0	3.60	0.51	0.230	1298.79	114.99	17.21
30	3.52	0.47	0.217	1375.63	124.35	12.79
60	3.46	0.43	0.207	1395.81	130.34	8.56
90	3.41	0.42	0.200	1432.39	136.40	7.93

Tabela 6 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com boro a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

É natural questionar o porquê de os parâmetros de acoplamento para o sistema com dopagem de 10% serem superiores aos obtidos para um menor percentual de boro. A injeção de mais impurezas receptoras é capaz de rebaixar ainda mais o nível de Fermi, transladando-o para uma região que contém mais níveis eletrônicos. Esta tendência fica bastante clara comparando os valores de $N(\varepsilon_F)$ apresentados nas tabelas 5 e 6: o caso com a dopagem maior apresenta valores 30% superiores em comparação com seus pares menos dopados, o que favorece o aumento dos parâmetros de acoplamento.

Analisando agora o aspecto dinâmico, observa-se que de maneira geral a dopagem acentuada atuou no sentido de reduzir as frequências de oscilação do sistema, em comparação com o percentual inferior de impurezas. Esta tendência pode ser atribuída à dilatação dos parâmetros de rede: para todas as pressões, a distancia entre átomos vizinhos foi maior no caso da dopagem superior. Naturalmente, este maior afastamento entre os núcleos resulta em um espectro de modos vibracionais de menor frequência. As frequências $\langle\omega^2\rangle^{1/2}$ são diretamente afetadas por este efeito, e o que se observa das tabelas 5 e 6 é que estas são entre 5 e 10% inferiores no sistema que recebeu mais impurezas. Este decréscimo também favorece um acoplamento mais intenso no sistema $C_{0.90}B_{0.10}$, em comparação com o que foi observado para o $C_{0.95}B_{0.05}$.

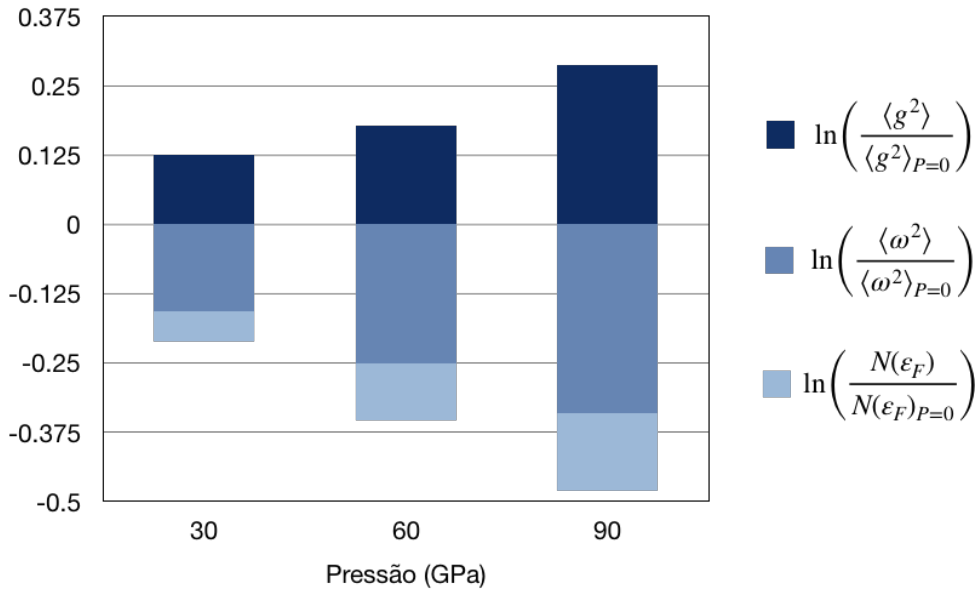


Figura 29 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle \omega^2 \rangle$ e $\langle g^2 \rangle$ para o carbono dopado com boro a 10%, sob diferentes pressões.

Por fim, pode-se estudar a influência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle g^2 \rangle$ e $\langle \omega^2 \rangle$ em λ . A tendência observada para o sistema $C_{0.95}B_{0.05}$ é preservada, mas neste caso a ação das frequências quadráticas médias mostrou-se superior à dos elementos de matriz elétron-fônon, diferentemente do que se observou no cenário anterior. Já com relação à contribuição da densidade de estados no nível de Fermi, esta novamente decresceu conforme o sistema foi comprimido, contribuindo para a queda da magnitude de λ em função da pressão.

6.3 Carbono dopado com nitrogênio

Na segunda etapa do trabalho, investigou-se como a dopagem com elétrons alterou as propriedades do carbono na estrutura diamante. Neste caso, utilizou-se como impureza substituinte o nitrogênio, nos percentuais de 5, 10 e 15%, cujas concentrações são respectivamente 0.9, 1.8 e $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Como no caso anterior, o ponto de partida foi a análise da influência das dopagens nos parâmetros estruturais de cada um dos casos. Para tal, foi realizado o *fitting* dos pontos de energia vs. volume na equação de estados de Birch-Murnaghan, de onde foram obtidos os seguintes parâmetros:

Sistema	a (Å)	B_0 (GPa)
C	3.571	433.72
$C_{0.95}N_{0.05}$	3.567	434.41
$C_{0.90}N_{0.10}$	3.568	434.04
$C_{0.85}N_{0.15}$	3.569	431.82

Tabela 7 – Parâmetro de rede a e *bulk modulus* B_0 calculados para o carbono dopado com nitrogênio nas concentrações de 5, 10 e 15%.

Na tabela 7 pode-se observar um comportamento um tanto quanto peculiar: a dopagem de 5% leva a uma ligeira contração do parâmetro de rede. Conforme aumenta-se o percentual de nitrogênio, esta tendência se reverte, e o volume ocupado pelo cristal sofre um ligeiro incremento em função da concentração da impureza. O módulo de compressibilidade também acompanha esta tendência, onde seu aumento indica um fortalecimento das ligações químicas do sistema, que para maiores dopagens dá lugar a um enfraquecimento das mesmas, representado pela queda no valor de B_0 .

Seguindo os passos aplicados na seção anterior, foram calculadas as propriedades dinâmicas e a função espectral para cada uma das concentrações do dopante, sujeitando o material a diferentes pressões. Tratando primeiramente o sistema contendo 5% de nitrogênio, seu espectro de fônons mostra o mesmo comportamento observado nos casos anteriores. A figura 31 exibe o já esperado deslocamento dos modos de vibração para frequências mais elevadas, em função da pressão. A partir da dispersão de fônons apresentada na figura 30, pode-se comprovar que os ramos mais afetados pela compressão são os ópticos, juntamente com o longitudinal acústico.

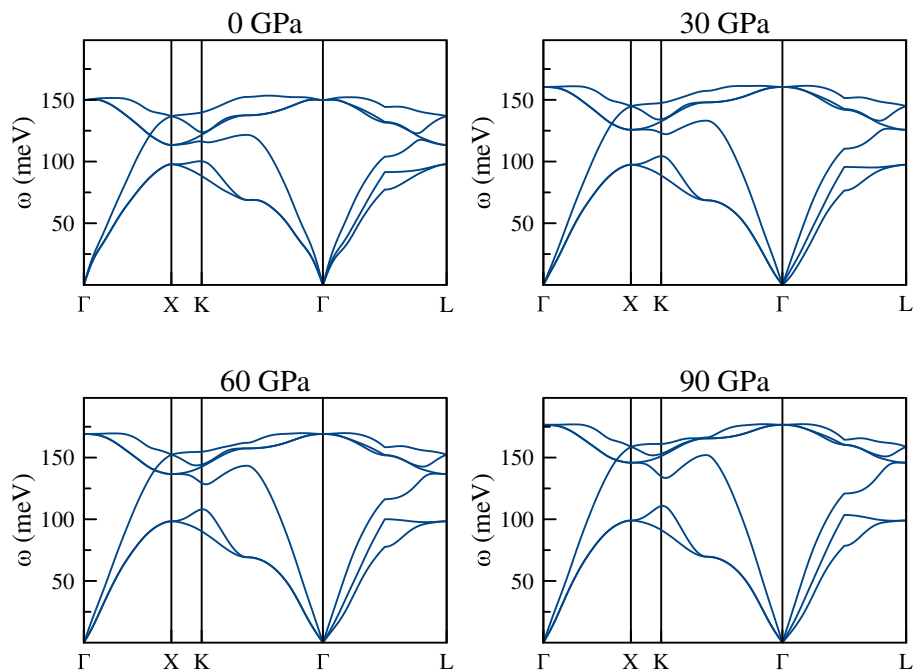


Figura 30 – Dispersão de fônons do carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

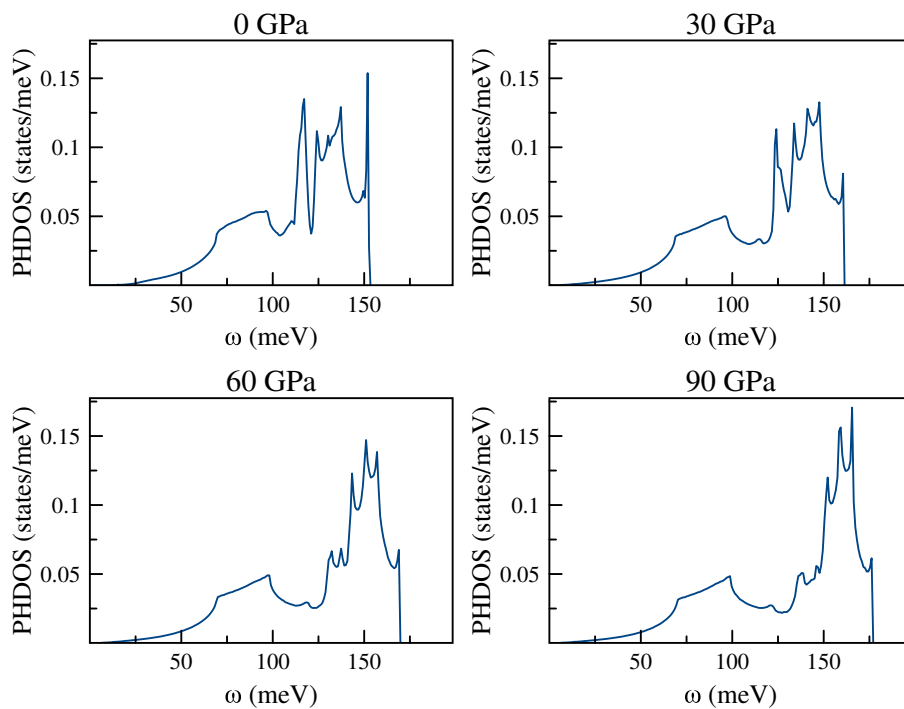


Figura 31 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

Vale destacar um interessante contraste, que pode ser observada no comportamento da função espectral, apresentada na figura 32. Enquanto no caso da dopagem com boro as contribuições para o acoplamento elétron-fônon eram originadas numa estreita janela de frequências, no caso da dopagem com nitrogênio, observa-se um comportamento um pouco distinto. O pico de $\alpha^2F(\omega)$ cobre uma faixa mais ampla de frequências, havendo também contribuições de pequena magnitude associadas aos modos acústicos. Isto mostra que há uma mudança de tendência com relação ao caso anteriormente estudado. Ainda assim, permanece a característica de que a maior parte da contribuição se origina nos modos normais de frequências mais elevadas, principalmente ligada aos ramos ópticos.

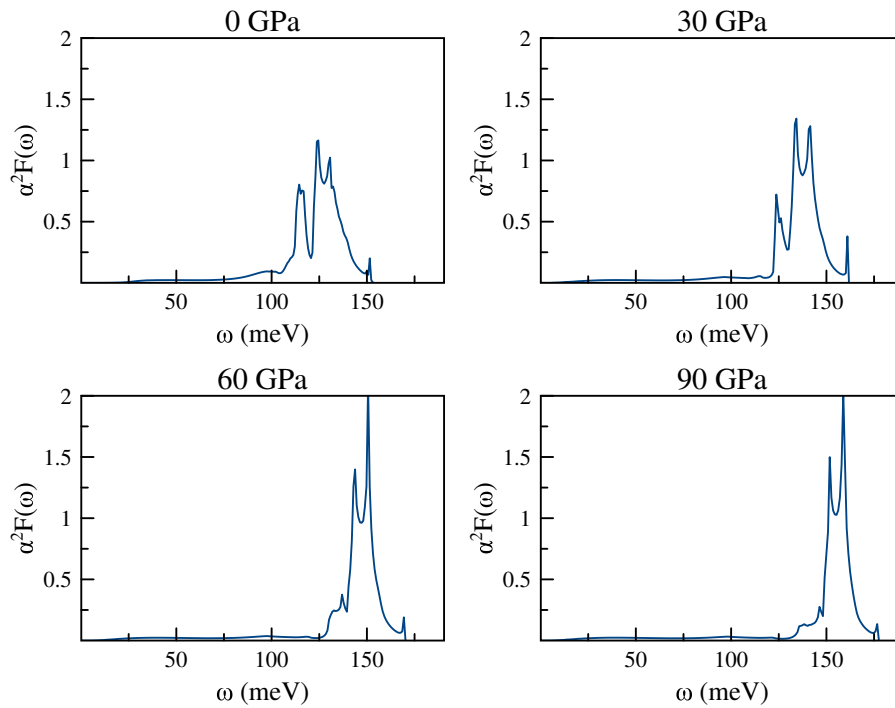


Figura 32 – Função espectral do carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

Com relação à magnitude do acoplamento elétron-fônon para este sistema, apresentada na tabela 8, se confirma a já esperada tendência de que este decairá com a pressão, fruto do deslocamento do pico de $\alpha^2F(\omega)$ para frequências mais elevadas. Naturalmente, a temperatura crítica acompanha este comportamento, apresentando seu valor mais elevado em pressão ambiente.

É importante destacar que em comparação com o sistema $C_{0.95}B_{0.05}$, observa-se que o acoplamento obtido através da dopagem com elétrons foi superior em todas as pressões investigadas. Isto se relaciona diretamente com os parâmetros que definem λ . Primeiramente, pode-se observar que a dopagem com nitrogênio resulta numa densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi superior à obtida para o sistema contendo boro. Analogamente, o sistema dopado com elétrons apresenta suas frequências $\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ ligeiramente inferiores às observadas para

o caso dopado com buracos. Estas duas tendências contribuem para que tanto λ quanto T_c sejam mais elevados no sistema nitrogenado do que no sistema contendo boro.

P (GPa)	a (Å)	λ	$N(\varepsilon_F)$ (eV^{-1})	ω_{\log} (K)	$\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ (meV)	T_c (K)
0	3.56	0.43	0.195	1255.97	117.62	7.42
30	3.49	0.40	0.190	1201.00	124.16	5.38
60	3.43	0.37	0.187	1248.80	131.74	3.44
90	3.38	0.35	0.185	1261.80	137.49	2.27

Tabela 8 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com nitrogênio a 5% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

Por fim, é relevante analisar os efeitos da compressão do sistema, expressos em termos dos parâmetros apresentados na figura 33. O número de estados no nível de Fermi diminui ligeiramente, apresentando uma contribuição pouco relevante. A tendência de crescimento de $\langle g^2 \rangle$ e $\langle \omega^2 \rangle$ observada nos casos anteriores se preserva, mas neste cenário específico, o termo de frequências domina o comportamento do sistema, levando à observada diminuição do parâmetro de acoplamento mediante a compressão.

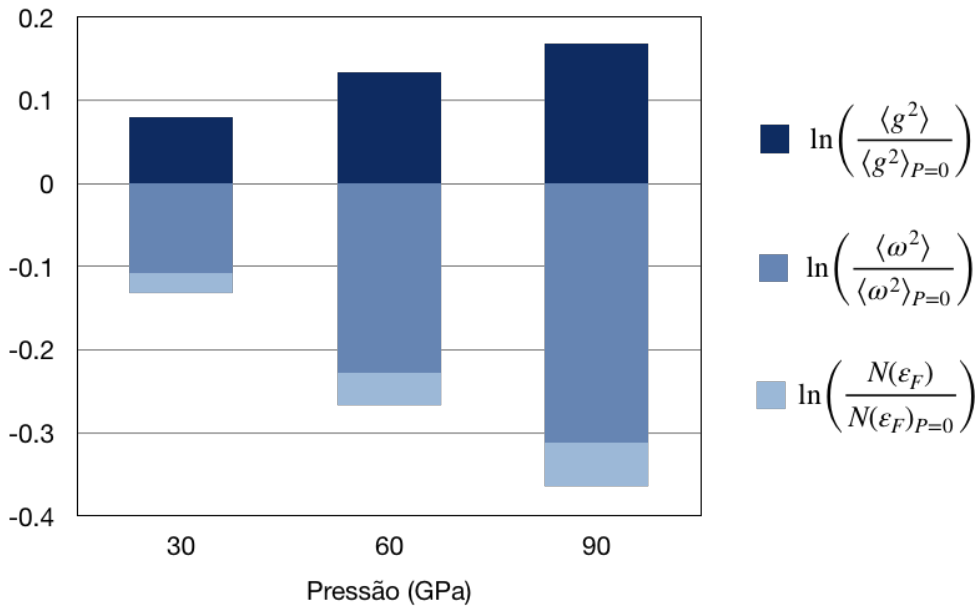


Figura 33 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2 \rangle$ para o carbono dopado com nitrogênio a 5%, sob diferentes pressões.

Foi considerado em seguida o sistema sujeito a uma dopagem maior, agora com um percentual de 10% de átomos de nitrogênio. A observação da dispersão de fônons, apresentada na figura 34, mostra a já esperada resposta à aplicação de pressão: uma migração dos ramos ópticos para frequências mais elevadas. Entretanto, contrariando os casos anteriormente observados, neste a compressão atua de maneira mais abrangente, afetando também os modos acústicos. Pode-se observar este efeito na figura 35, onde se verifica uma diferença apreciável na forma das curvas

que abrangem as menores frequências. Outra diferença, igualmente sutil, porém perceptível, também chama a atenção: com a inserção de um maior percentual de nitrogênio no sistema, os ramos ópticos preenchem uma faixa de frequências mais larga que no caso anterior. Isto chama a atenção pois tal efeito não se mostrou tão visível no caso da dopagem com boro.

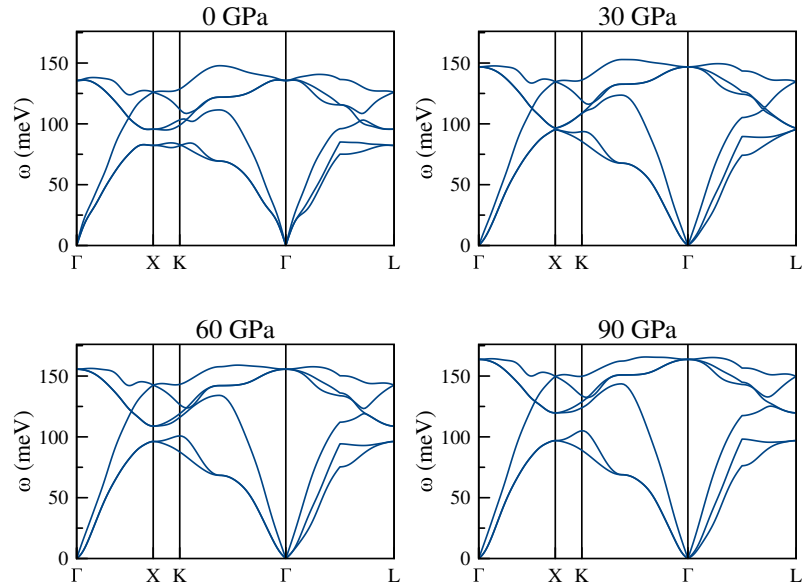


Figura 34 – Dispersão de fônons do carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

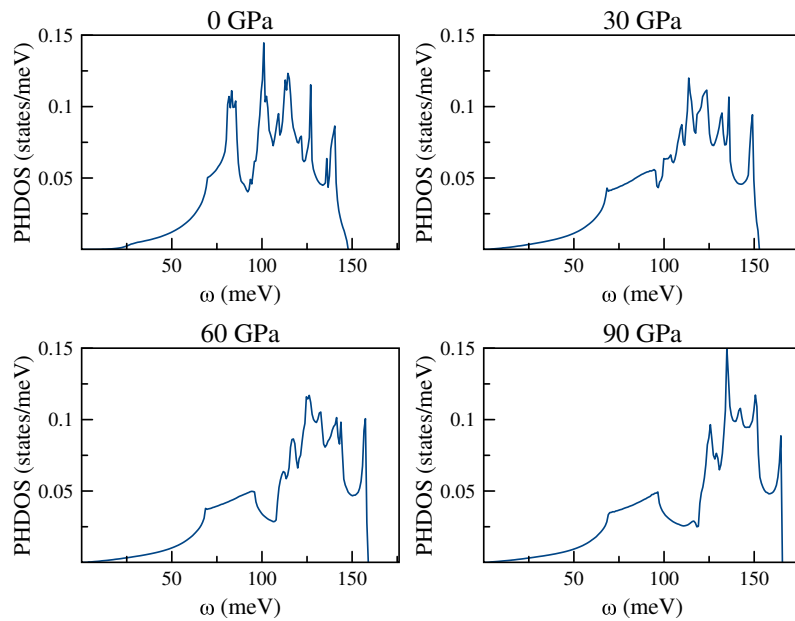


Figura 35 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

A função espectral deste sistema, apresentada na figura 36, indica que com o aumento do percentual de nitrogênio, as contribuições para o acoplamento elétron-fônon concentram-se numa faixa de frequências mais ampla, recebendo influência tanto dos ramos ópticos, quanto dos acústicos. Esta contribuição devida aos modos de menor frequência acaba por perder intensidade conforme é aplicada a pressão, mas ainda assim é uma característica interessante que distingue o comportamento deste sistema com relação aos casos dopados com boro.

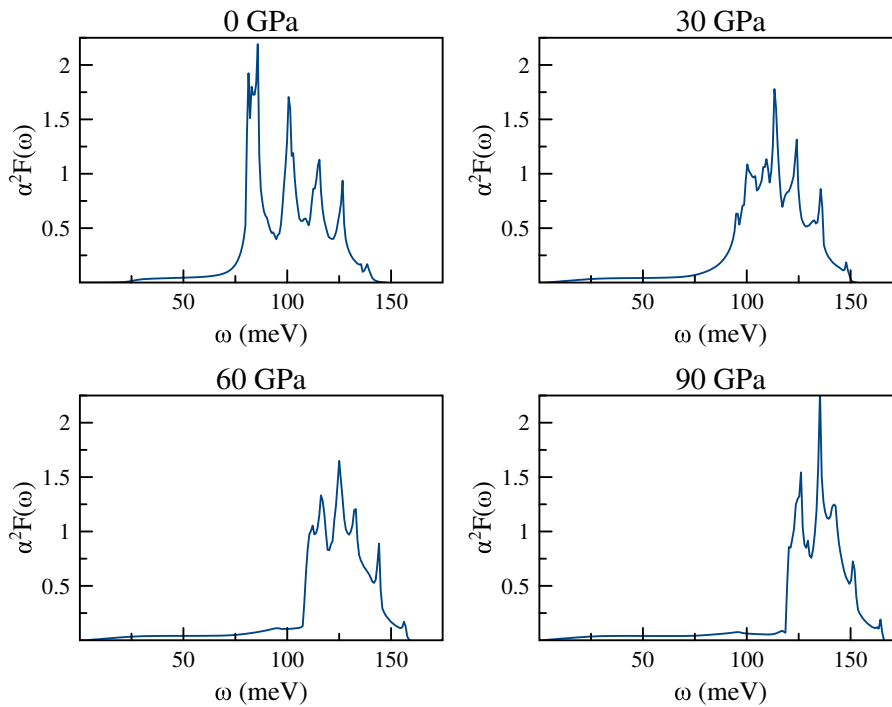


Figura 36 – Função espectral do carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

Indo além do aspecto associado à forma observada para a função $\alpha^2 F(\omega)$, as contribuições oriundas nos modos de menor frequência tem aqui uma consequência particular: o parâmetro de acoplamento λ deste sistema apresentam valores bastante elevados, como pode ser observado na tabela 9. Naturalmente, isto leva a temperaturas críticas igualmente altas. Do ponto de vista prático este é um resultado bastante interessante, já que sua temperatura crítica em pressão ambiente é bem próxima ao ponto de ebulição do nitrogênio⁵, tornando este sistema potencialmente útil para aplicações que se valham de sua supercondutividade.

Uma comparação destes resultados com os obtidos para o $C_{0.90}B_{0.10}$ demonstra mais uma vez que a dopagem com nitrogênio é mais eficaz que a com boro, no sentido de potencializar a supercondutividade neste sistema. Para o mesmo percentual de impurezas, o número de estados no nível de Fermi do diamante nitrogenado foi em média 33% superior ao observado para o caso contendo boro. Além disto, o material dopado com elétrons apresenta suas frequências $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$

⁵ A temperatura de ebulição do N_2 é de 77 K.

P (GPa)	a (Å)	λ	$N(\varepsilon_F)$ (eV^{-1})	ω_{\log} (K)	$\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ (meV)	T_c (K)
0	3.57	1.00	0.296	1051.23	96.58	73.65
30	3.49	0.89	0.286	1039.55	105.35	59.95
60	3.44	0.79	0.280	1084.14	113.92	49.61
90	3.39	0.73	0.275	1079.45	120.53	41.39

Tabela 9 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com nitrogênio a 10% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

em média 14% menores que o caso dopado com buracos. Estes comportamentos combinados resultam em acoplamentos mais intensos, em todas as pressões estudadas, de forma que o sistema dopado com nitrogênio aparenta ser um supercondutor com características mais aplicáveis que o dopado com boro.

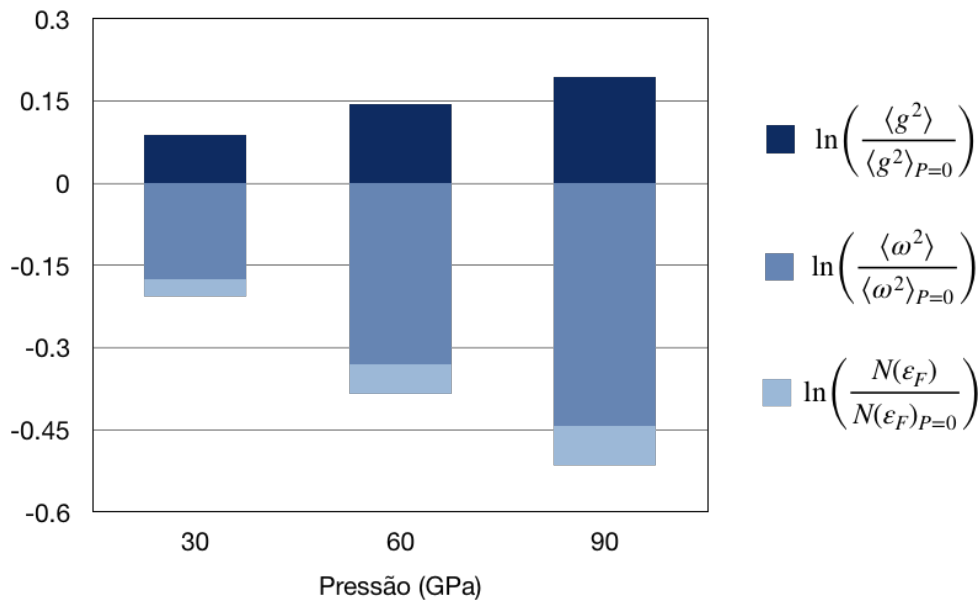


Figura 37 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2\rangle$ para o carbono dopado com nitrogênio a 10%, sob diferentes pressões.

Por fim, pode-se fazer uma análise da contribuição dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle g^2\rangle$ e $\langle\omega^2\rangle$ para o valor do acoplamento elétron-fônon em cada uma das pressões estudadas. De forma semelhante ao ocorrido nos outros casos, a magnitude do elemento de matriz elétron-fônon cresce conforme o sistema é comprimido. Em oposição, há a diminuição da densidade de estados no nível de Fermi, que juntamente com o aumento das frequências $\langle\omega^2\rangle$, resultam na queda do valor de λ .

Uma vez que os resultados da dopagem com nitrogênio mostraram-se bastante promissores, considerou-se um terceiro cenário neste sentido, introduzindo um percentual de 15% desta impureza no material. A dispersão de fônons deste sistema encontra-se na figura 38, e permite identificar alguns comportamentos interessantes. Primeiramente, observa-se uma intensa distorção em varias regiões do espectro, em comparação com os casos anteriormente visitados. Em especial,

destaca-se a faixa de frequências que contém os ramos ópticos, que assim como na dopagem com 10% de nitrogênio, aumentou ainda mais sua extensão.

Outro ponto importante a destacar é relacionado aos ramos acústicos. Este elevado percentual de impureza produziu um *softening* bastante acentuado sobre os pontos X e L . Observou-se durante os testes realizados neste sistema que percentuais de nitrogênio acima dos 15% levam estes ramos a assumirem valores negativos, indicando uma instabilidade da estrutura. Isto permite conceber que este seja o limite de nitrogênio que o carbono na fase diamante é capaz de incorporar. A aplicação de pressão resulta na transição destes modos para frequências mais elevadas, assim como ocorre com os ramos ópticos. Observou-se também que a partir da pressão de 30 GPa, surge um crescente *soft-mode* sobre o ponto Γ , o que permite inferir que além desta faixa de pressão a estrutura torna-se instável. Devido a isto, o estudo deste caso limitou-se à faixa de 0-30 GPa.

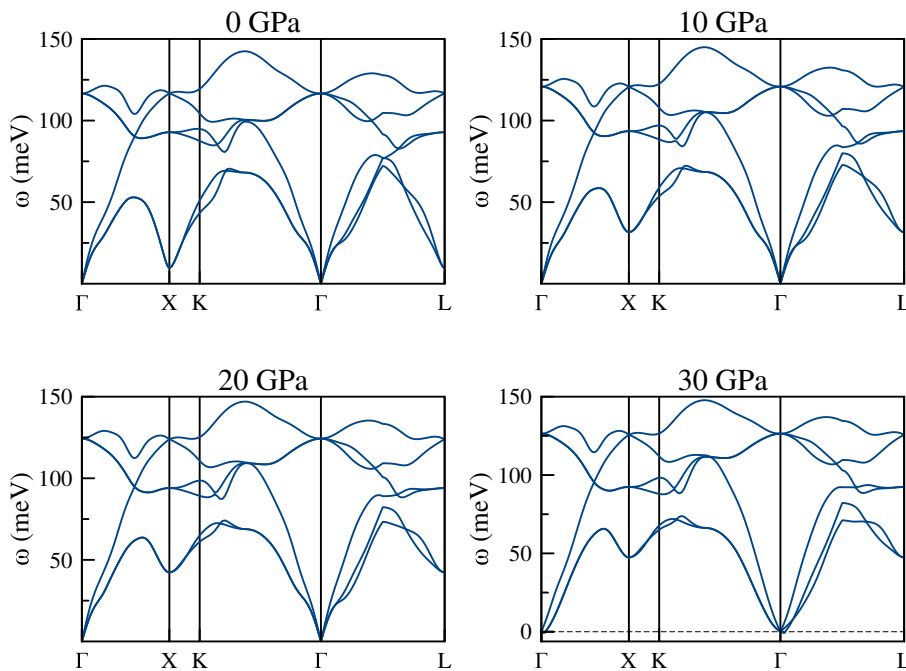


Figura 38 – Dispersão de fônons do carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

Com relação à função espectral, apresentada na figura 40, pode-se observar a presença de uma intensa contribuição na região dos ramos acústicos, algo que não foi observado em nenhum dos casos anteriores. O efeito da pressão mostra que esta contribuição desloca-se para frequências mais elevadas, de maneira semelhante ao que ocorre com as inversões sobre os pontos X e L . Tal correspondência permite inferir que este pico da função $\alpha^2 F(\omega)$ está relacionado com estas regiões dos ramos acústicos. Adicionalmente, há ainda uma relevante atividade devida à parte óptica do espectro, em linha com as observações feitas para os casos apresentados anteriormente.

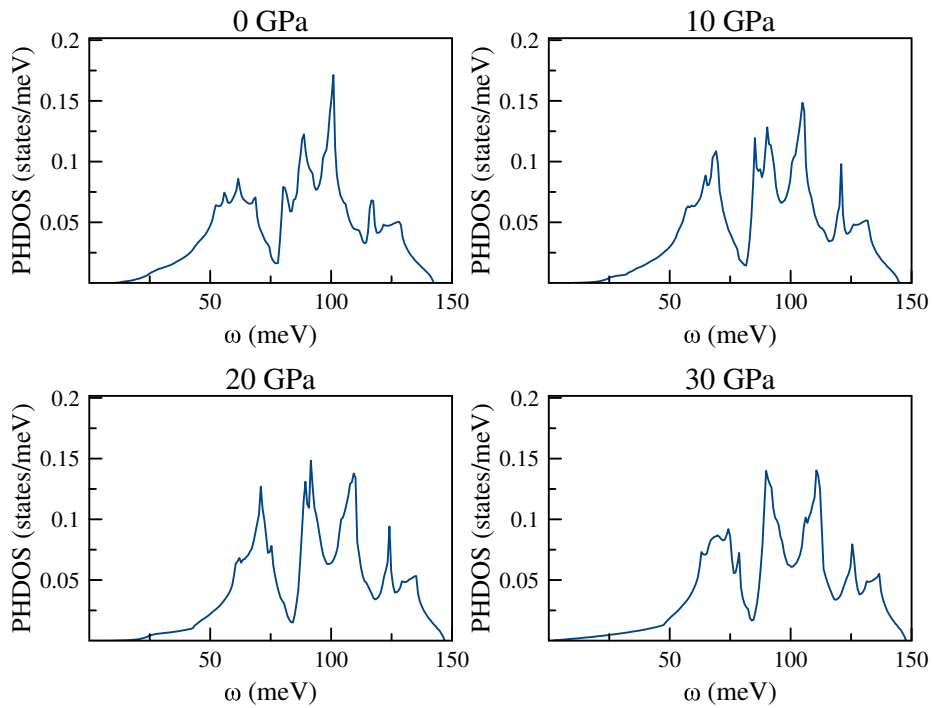


Figura 39 – Densidade de modos normais de vibração do carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

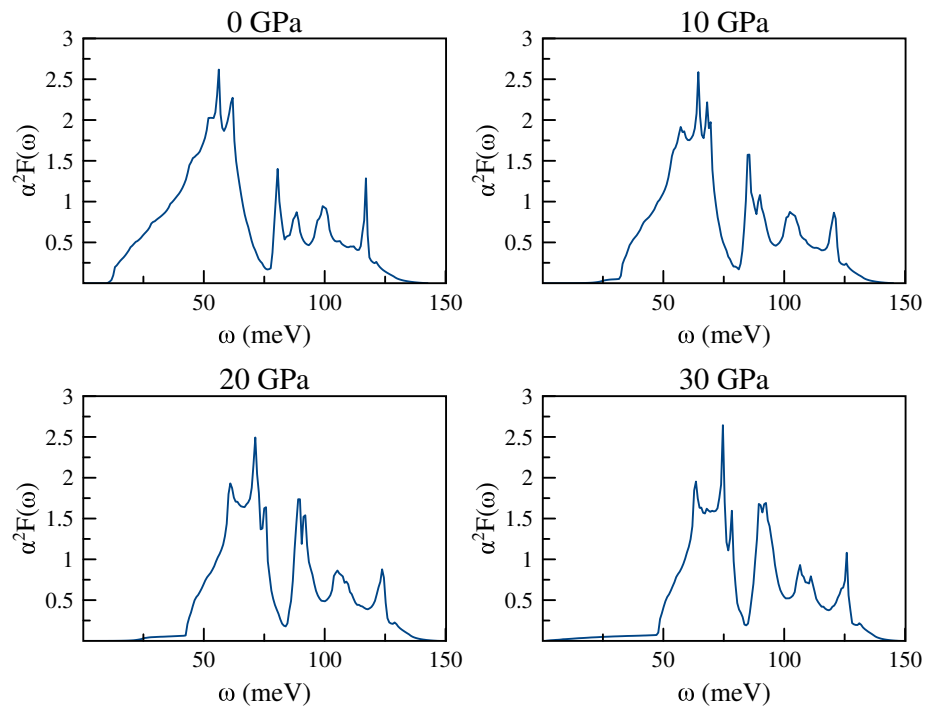


Figura 40 – Função espectral do carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

Em decorrência das contribuições originadas tanto nos ramos acústicos quanto nos ópticos para a função espectral, o acoplamento elétron-fônon apresentou valores significativamente elevados, como pode ser observado na tabela 10. Apesar de λ decrescer com o aumento da pressão, a temperatura crítica encontra seu máximo em torno dos 20 GPa, atingindo o elevado valor de 121.92 K. Este resultado pode ser relacionado com o comportamento da frequência logarítmica ω_{\log} , que encontra seu máximo também nesta pressão, e representa a amplitude de T_c na relação de McMillan, Allen e Dynes (equação 5.10).

P (GPa)	a (Å)	λ	$N(\varepsilon_F)$ (eV^{-1})	ω_{\log} (K)	$\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ (meV)	T_c (K)
0	3.57	3.71	0.370	514.23	57.35	100.61
10	3.54	2.53	0.364	722.96	69.88	119.84
20	3.52	2.11	0.360	815.79	77.01	121.92
30	3.49	2.07	0.356	771.79	78.72	113.57

Tabela 10 – Parâmetros obtidos para o carbono dopado com nitrogênio a 15% na estrutura diamante, sob diferentes pressões.

A elevada magnitude de λ observada neste caso está associada diretamente com o protagonismo assumido pelos ramos acústicos na função espectral. Conseqüentemente a frequência de maior contribuição, $\langle\omega^2\rangle^{1/2}$, estará deslocada para valores inferiores aos observados nos sistemas anteriores, onde predominava a contribuição dos ramos ópticos. Em comparação com o caso $C_{0.90}N_{0.10}$, esta grandeza mostrou-se em média 32% menor⁶. Adicionalmente, a densidade de estados no nível de Fermi exibiu valores em média 25% maiores que no caso anterior. A atuação conjunta destes dois fatores resultou numa elevação significativa nos parâmetros de acoplamento para o sistema contendo o maior percentual de nitrogênio.

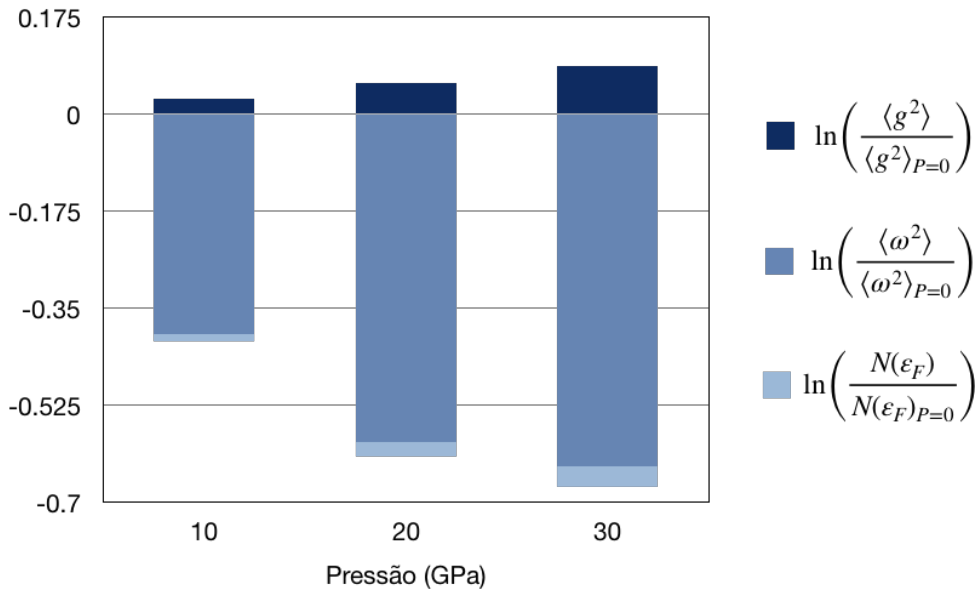


Figura 41 – Tendência dos parâmetros $N(\varepsilon_F)$, $\langle\omega^2\rangle$ e $\langle g^2 \rangle$ para o carbono dopado com nitrogênio a 15%, sob diferentes pressões.

⁶ Neste caso, comparando-se apenas os resultados nas pressões 0 e 30 GPa.

Por fim, verifica-se a contribuição de cada um dos parâmetros para a resultante do acoplamento total, em cada uma das pressões investigadas. A tendência previamente observada é replicada, e os elementos de matriz elétron-fônon ganham magnitude conforme o sistema é comprimido. Em paralelo, observa-se o decréscimo de $N(\varepsilon_F)$, somado ao crescimento das frequências $\langle\omega^2\rangle$, que contribuem para a queda do valor de λ . Há uma clara dominância desta tendência em função da variação das frequências quadráticas médias a cada pressão, de forma que pode-se inferir que a redução no parâmetro de acoplamento é majoritariamente influenciada por este aspecto da dinâmica do sistema.

6.4 Análise Comparativa

Além da importância de se estudar cada sistema individualmente, como foi feito nas seções anteriores, também é de grande relevância que seja feita uma comparação entre todos os cenários investigados. Desta análise, procura-se elucidar o porquê de a supercondutividade mostrar-se mais intensa nos sistemas nitrogenados do que nos dopados com boro. Por fim, esta análise comparativa visa identificar em linhas gerais algum tipo de padrão que possa estar associado a um supercondutor portador de propriedades interessantes.

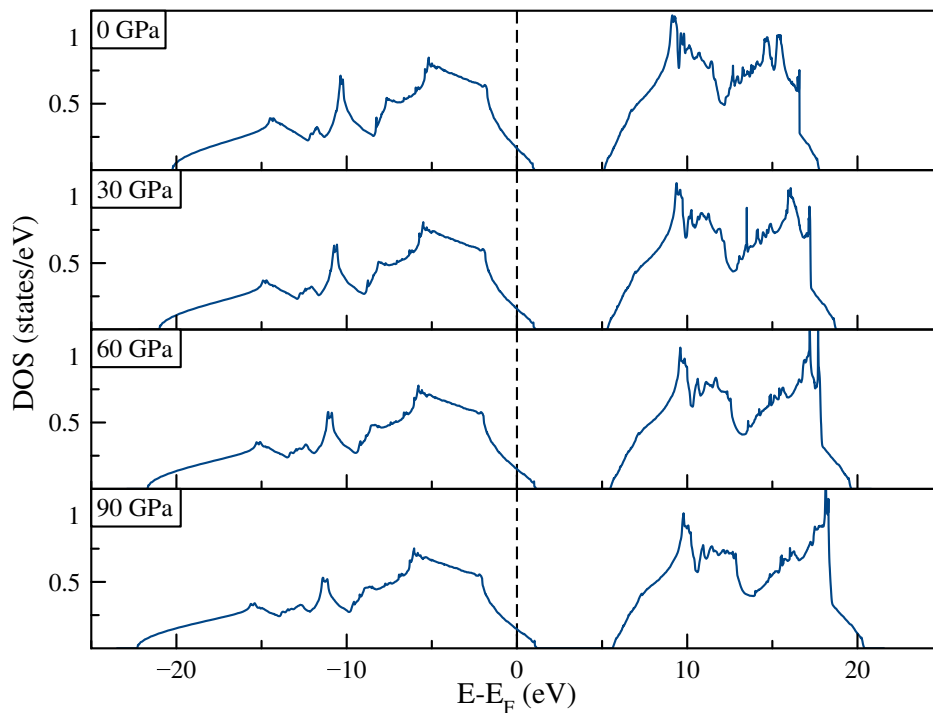


Figura 42 – Comparação das densidades de estados para o sistema $C_{0.95}B_{0.05}$, sob diversas pressões.

O primeiro ponto a ser comparado entre os sistemas é o comportamento de sua densidade de estados. De forma geral, em todos os casos foi observado um comportamento semelhante ao ilustrado na figura 42: a compressão do sistema resulta no alargamento da faixa de energia

ocupada pelas bandas de valência e condução. Uma vez que o número total de estados não se altera neste processo, é natural que a dilatação observada venha acompanhado de um sútil rebaixamento da curva descrita pela função densidade de estados.

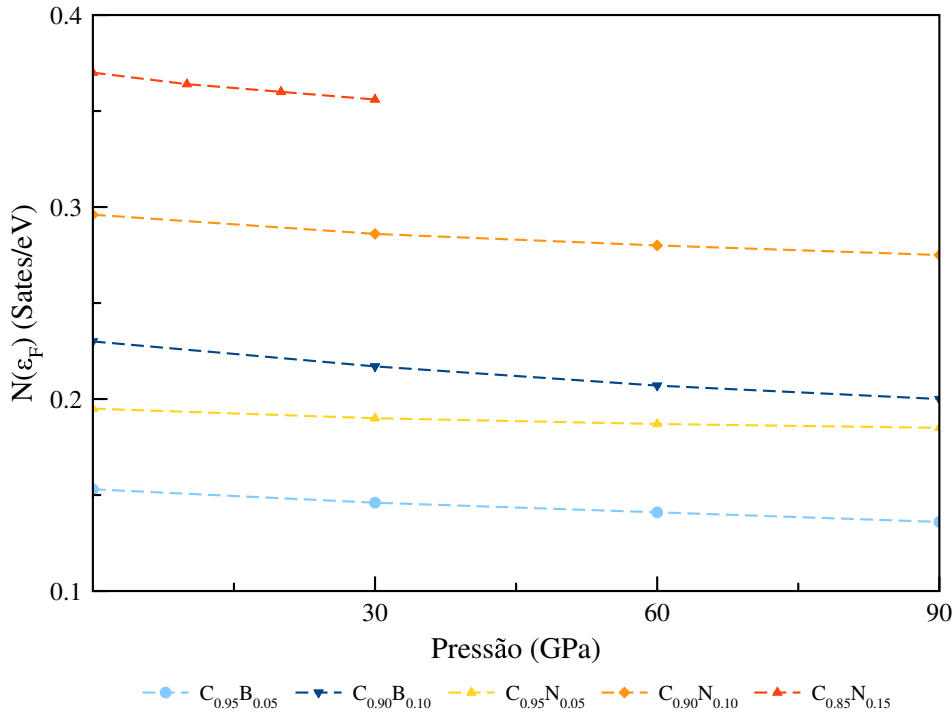


Figura 43 – Comparação da densidade de estados no nível de Fermi obtida para todas as dopagens e pressões analisadas.

A partir desta tendência, pode-se compreender o comportamento observado para a densidade de estados no nível de Fermi, ingrediente importante para a determinação do parâmetro de acoplamento λ . Como pode ser observado na figura 43, para todos os casos a grandeza em questão apresentou um comportamento monotônico, decrescendo em função da pressão exercida sob o sistema. Este resultado também mostra que para o diamante o nitrogênio se mostrou um dopante mais eficaz que o boro. Aqui "eficácia" refere-se à capacidade da impureza de aferir caráter metálico ao sistema. Para ambas as concentrações de 5 e 10%, o nitrogênio foi capaz de elevar $N(\varepsilon_F)$ além dos patamares observados para o boro, de forma que o elemento doador mostrou-se uma opção de impureza mais funcional neste quesito.

Na sequência, considera-se a influência do aspecto vibracional do sistema no acoplamento, que se dá em função das frequências $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$. Diferentemente de $N(\varepsilon_F)$, as frequências quadráticas médias relacionam-se com λ de maneira inversamente proporcional. Conseqüentemente, é interessante que este parâmetro possa ser o menor possível, para maximizar o acoplamento do sistema. A figura 44 mostra o comportamento observado deste parâmetro para todos os casos investigados, e mais uma vez os sistemas nitrogenados apresentaram resultados mais promissores que os dopados com boro.

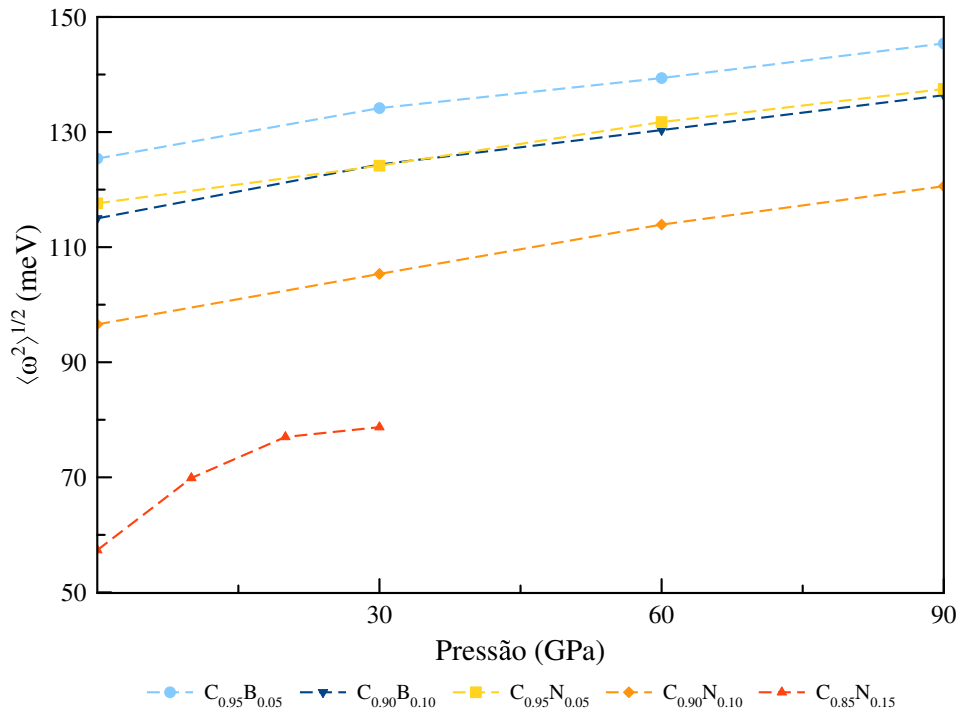


Figura 44 – Comparação das frequências quadráticas médias obtidas para todas as dopagens e pressões analisadas.

Numa comparação entre os sistemas dopados com nitrogênio e boro nas concentrações de 5 e 10%, observa-se que $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ é sempre menor no sistema que recebeu elétrons. Naturalmente, este resultado é em parte devido à forma da função $\alpha^2 F(\omega)$. Ao passo que a dopagem com nitrogênio ativa contribuições relevantes dos ramos acústicos, a influência das baixas frequências do espectro resultam em valores de $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ inferiores aos produzidos pela dopagem com boro, onde somente atuam os ramos ópticos.

Outro aspecto que também tem papel relevante no comportamento observado na figura 44 é a massa atômica. Em comparação com o cristal puro, a substituição de um átomo de carbono por um de nitrogênio torna o conjunto ligeiramente mais pesado. A dopagem com boro tem o comportamento oposto, deixando o sistema mais leve. Este aspecto foi levado em conta na implementação da VCA aqui utilizada, de forma que as pseudo-especies nitrogenadas tiveram peso atômico superior às que foram dopadas com boro. Traçando um paralelo com um oscilador simples, onde a massa possui influência direta nas frequências naturais do sistema, é esperado que esta tendência também se aplique para os sólidos cristalinos aqui investigados. Os resultados seguem esta hipótese, de onde se observa que os sistemas mais pesados oscilaram com frequências mais baixas que os mais leves.

A influência conjunta de $N(\varepsilon_F)$ e $\langle \omega^2 \rangle$ permite inferir que entre nitrogênio e boro, o primeiro é um dopante mais interessante, no sentido de proporcionar ao sistema um acoplamento elétron-fônon mais intenso, e conseqüentemente uma temperatura crítica mais elevada. Esta expectativa é confirmada pelos resultados apresentados na figura 45, onde se observa que para cada concentração, o acoplamento λ associado ao sistema nitrogenado foi superior ao originado

pela dopagem com boro.

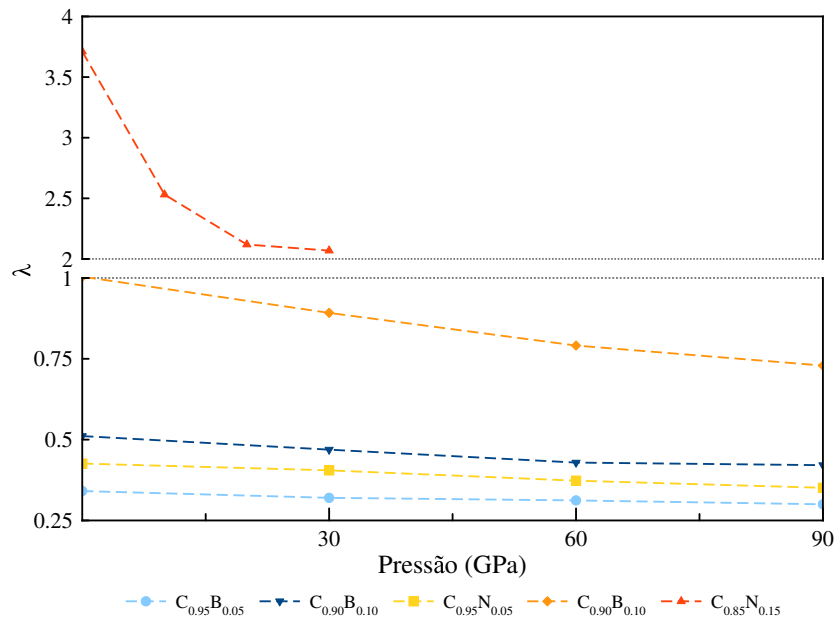


Figura 45 – Comparação dos parâmetros de acoplamento elétron-fônon obtidos para todas as dopagens e pressões analisadas.

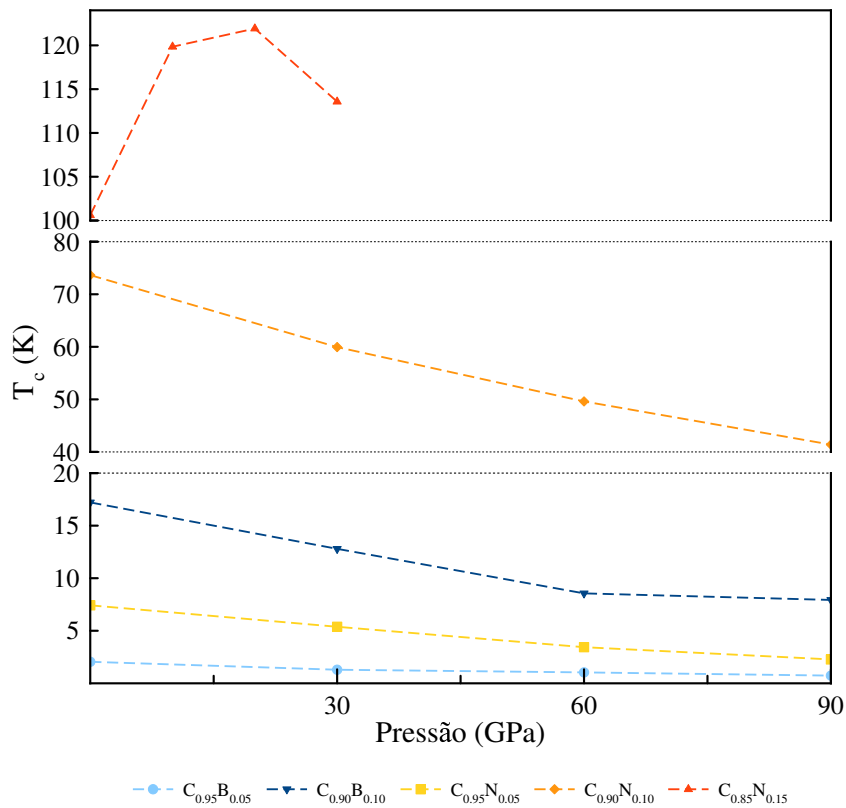


Figura 46 – Comparação das temperaturas críticas obtidas para todas as dopagens e pressões analisadas.

Finalmente, na figura 46 são apresentadas as temperaturas críticas calculadas para todos os casos. Tendo observado todas as comparações realizadas nesta seção, era de se esperar que para uma dada concentração, o sistema contendo nitrogênio apresentasse temperaturas críticas superiores que o dopado com boro. Os resultados confirmam esta expectativa, e a dopagem tipo n resultou sempre em temperaturas aproximadamente três vezes maiores que as obtidas através da dopagem tipo p, para pressão e percentual de impureza equivalentes.

Vale ainda destacar uma relevante comparação: as temperaturas críticas observadas para o carbono dopado com nitrogênio, em concentrações elevadas, produziu temperaturas críticas bastante elevadas. Estas encontram-se na mesma escala dos supercondutores não convencionais. Este é um interessante contraste, já que os sistemas da família $C_{1-x}N_x$ são muito mais simples, tanto estruturalmente quanto estequiometricamente, que seus pares não convencionais.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Devido a sua grande versatilidade, o carbono é um material que pode ser encontrado na natureza numa variada gama de formas, dando origem a diversas propriedades interessantes. A supercondutividade não é exceção, não estando limitada apenas ao caso da estrutura diamante, sendo também observada em compostos baseados no grafite, fulereno, nanotubos e em hidrocarbonetos[8]. Em especial, resultados experimentais[9] e teóricos[72, 10] serviram de motivação para ampliar a investigação focada neste elemento na estrutura diamante, analisando os efeitos da dopagem com nitrogênio e boro, além da aplicação de pressão sobre o sistema.

Para executar este estudo, foi utilizada a aproximação do cristal virtual para simular os diversos níveis de dopagem, sem que isto elevasse demasiadamente o custo computacional do processo. Além disto, cada sistema foi sujeito a quatro pressões, a fim de investigar como se alteravam suas propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais. Em cada uma destas configurações, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica, dinâmica de rede e acoplamento elétron-fônon, a fim de determinar as propriedades supercondutoras do sistema. A seguir serão listadas as principais conclusões observadas para cada caso:

1. Carbono dopado com boro a 5 e 10%:

- Os cálculos da interação elétron-fônon mostraram, através da função espectral $\alpha^2 F(\omega)$ que a principal contribuição para este acoplamento foi devida predominantemente aos modos de vibração ópticos.
- A elevação do percentual de boro no sistema aumenta seu caráter metálico, resultando numa aumento no parâmetro de acoplamento e na temperatura crítica do sistema.
- Os valores obtidos para a temperatura crítica e o parâmetro de acoplamento mostraram-se em concordância com dados teóricos e experimentais já disponíveis na literatura.

- A compressão do sistema foi avaliada em detalhe, mostrando que a queda na temperatura crítica, em ambos os casos, foi devida tanto ao aspecto eletrônico, representado pela queda da densidade de estados no nível de Fermi, quanto ao aspecto vibracional, associado ao aumento das frequências quadráticas médias.
2. Carbono dopado com nitrogênio a 5 e 10%:
- A interação elétron-fônon apresentou um caráter menos concentrado que no caso anterior, recebendo contribuições tanto da parte óptica quanto da acústica do espectro. Com o aumento dos percentuais de nitrogênio, observou-se que a contribuição de baixas frequências tornou-se cada vez mais relevante.
 - A inclusão de um maior percentual de nitrogênio no sistema aumentou seu caráter metálico, resultando num aumento drástico em seu parâmetro de acoplamento e temperatura crítica.
 - A aplicação de pressão seguiu a tendência do caso anterior, resultando numa queda da temperatura crítica para as dopagens com 5 e 10%. Em contraste, observou-se que esta queda foi devida predominantemente ao aspecto dinâmico do sistema, representado pelo crescimento expressivo das frequências $\langle\omega^2\rangle$.
3. Carbono dopado com nitrogênio a 15%:
- Tendo em vista os elevados valores do parâmetro de acoplamento e temperatura crítica obtidos com a dopagem de 10%, buscou-se amplificar estes resultados, injetando no sistema o máximo possível de nitrogênio.
 - Verificou-se que em decorrência do surgimento de instabilidades dinâmicas sobre os pontos X e L , o percentual máximo de nitrogênio que a estrutura é capaz de conter é 15%.
 - Esta elevada quantidade de impurezas produziu mudanças significativas na estrutura, quando comparada com os outros casos abordados. A dispersão de fônons mostrou-se bastante alterada, e a função espectral exibiu contribuições significativas de quase todo o espectro de frequências.
 - A elevação da pressão mostrou o surgimento de frequências negativas no ponto Γ , a partir dos 30 GPa. Isto permite inferir que fruto do elevado percentual de nitrogênio, a capacidade da estrutura diamante de se manter estável até pressões superiores aos 100 GPa foi comprometida. É plausível inferir que a partir deste ponto possa haver uma transição de fase estrutural.
 - Foram calculados valores bastante elevados para o parâmetro de acoplamento e para a temperatura crítica, com um comportamento distinto do observado em todos os casos anteriores: T_c varia positivamente com a pressão, até atingir um máximo próximo dos 20 GPa, e decaindo em seguida.
 - As temperaturas críticas observadas para este sistema encontram-se acima do ponto de ebulição do nitrogênio, o que o tornam um material potencialmente prático para a utilização em aplicações tecnológicas.

Talvez até mais importante do que a análise individual dos resultados para cada um dos casos abordados anteriormente, seja a comparação entre todos eles. Isto pode trazer a tona algum padrão que permita compreender melhor o que é necessário para que se possa desenvolver um supercondutor com as propriedades desejadas. O panorama geral indicou que para o carbono na estrutura diamante, a dopagem com nitrogênio mostrou-se mais eficaz que a com boro, no sentido de produzir um supercondutor com acoplamento intenso e alta temperatura crítica.

As estimativas aqui obtidas para o carbono dopado com boro em sua menor concentração mostraram-se bastante alinhados com os valores observados experimentalmente. Isto indica que a aproximação do cristal virtual constitui um ferramental adequado ao tratamento destes casos. Deve-se entretanto levar em conta que por se tratar de uma técnica aproximada, é possível que haja algum limite em sua aplicabilidade. Tendo em vista os promissores resultados obtidos para as dopagens do diamante com nitrogênio em altas concentrações, é de grande importância que estes cenários sejam revisitados através de outro método, a fim de confirmar as previsões aqui obtidas. Neste caso, seria interessante a aplicação do método *supercell*, que apesar de mais custoso do ponto de vista computacional, poderia aferir a estas conclusões uma maior precisão.

Além da exatidão, a abordagem com uma super-célula traz ainda outra vantagem: a possibilidade de se dopar os sistemas com elementos que não sejam seus vizinhos imediatos, ampliando o leque de possibilidades para cada material. Indo noutra direção, deve-se considerar também as recentes evidências de supercondutividade em semicondutores dopados para o silício[78, 53] e o germânio[79, 78], o que torna estes dois casos em potenciais candidatos para dar sequência ao estudo. Naturalmente, também podem ser considerados outros semicondutores, como os dos grupos III-V e II-VI. Ao final deste processo, espera-se obter uma base de dados ampla, onde a comparação caso-a-caso poderá contribuir para que sejam identificadas as características, tanto dos semicondutores quanto das impurezas, capazes de produzir supercondutores com elevadas temperaturas críticas.

Apêndices

Apêndice A - Comportamento magnético de um condutor perfeito

Neste apêndice serão demonstradas as propriedades magnéticas associadas a um condutor perfeito. A característica associada a sistemas deste tipo é que sua resistência elétrica torna-se nula a partir de uma dada temperatura crítica. Apesar do comportamento análogo ao de um supercondutor, é possível demonstrar que para um condutor tido como ideal, as leis de Maxwell levam a um comportamento distinto do observado através do efeito Meissner.

O ponto de partida desta demonstração inicia-se na expressão para a força eletromotriz atuante num sistema qualquer, que tem a forma:

$$\varepsilon = \oint_c \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}$$

Esta expressão pode ser reescrita numa forma mais conveniente, em função do fluxo associado ao vetor campo magnético $\Phi_{\mathbf{B}}$. Para tal, utiliza-se o teorema de Stokes e a lei de Faraday-Lenz:

$$\varepsilon = \oint_s \nabla \times \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{\partial}{\partial t} \oint_s \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{\partial \Phi_{\mathbf{B}}}{\partial t}$$

Neste ponto, vale invocar a lei de Ohm, que relaciona a tensão com a corrente e a resistência elétrica: $\varepsilon = RI$. Como por hipótese o condutor perfeito conta com resistência nula, sempre que este cenário se concretizar, ficará imposta a condição:

$$\frac{\partial \Phi_{\mathbf{B}}}{\partial t} = 0$$

Isto implica que em sistemas desta natureza, o fluxo magnético deve ser constante no tempo.

Vale aqui uma comparação com os supercondutores. Como descrito na seção 3.2, estes sistemas comportam-se como diamagnetos perfeitos, onde o campo magnético em seu interior é sempre nulo. Disto decorre que o fluxo $\Phi_{\mathbf{B}}$ deve ser constante e igualmente nulo. Neste aspecto reside uma diferença fundamental, já que as equações anteriores impõe aos condutores perfeitos a condição de que $\Phi_{\mathbf{B}}$ deve ser apenas constante, mas não necessariamente nulo.

Cabe então propor um cenário que ilustra claramente a diferença entre os dois casos. Consideremos um par de sistemas, um supercondutor e outro um condutor ideal, que são resfriados até o ponto em que suas resistências elétricas caem a zero, sob a ação de um campo magnético externo. Partindo da temperatura ambiente os dois sistemas são indistinguíveis, e sob ação de \mathbf{B}_{ext} , permitem igualmente a penetração das linhas deste campo. Reduzindo gradualmente a temperatura, até que a resistividade elétrica torne-se nula em ambos os sistemas, o condutor ideal preservará o fluxo magnético em seu interior, enquanto que no supercondutor, correntes supercondutoras serão formadas, atuando no sentido de anular a influência do campo externo, blindando o interior do material. Uma vez que o campo externo seja desligado, as correntes supercondutoras cessarão, mantendo o fluxo magnético sobre o supercondutor constante e igual a zero. Já no caso do condutor ideal, a fim de preservar $\Phi_{\mathbf{B}_{ext}}$, correntes surgirão no material, em resposta à remoção do campo externo. Este experimento mental encontra-se representado na figura 9.

Apêndice B - Densidade de estados eletrônicos

Uma importante ferramenta utilizada no estudo da estrutura eletrônica de sistemas cristalinos é a densidade de estados, que representa o número de níveis de energia permitidos contidos numa dada faixa de energia. De forma geral, esta grandeza é definida da seguinte forma[23]:

$$N(\varepsilon) = 2 \int_{ZB} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon) d^3k$$

Aqui d^3k representa um elemento de volume do espaço recíproco e Ω equivale ao espaço ocupado por cada célula unitária do sistema. A integral se restringe apenas aos vetores \mathbf{k} pertencentes à zona de Brillouin. A função $\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon)$ garante que só contribuem para a densidade $N(\varepsilon)$ aqueles estados cujas energias pertencem ao espectro de bandas do material.

Esta é uma definição geral, e uma vez determinado o espectro de energias $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, $N(\varepsilon)$ pode ser determinada. Para ilustrar, consideremos o simples caso de um gás de elétrons livres, cuja energia tem a seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Esta relação pode ser invertida, de forma a obter uma forma explícita para k :

$$k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \Rightarrow dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}$$

Na definição da densidade de estados, o elemento de volume d^3k pode ser reescrito como $4\pi k^2 dk$, de forma que pode-se substituir nesta expressão as transformações acima obtidas:

$$N(\varepsilon) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \int \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{\Omega}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

Ou seja, em cenário simples, onde a aproximação do elétron livre seja adequada, a densidade de estados pode ser considerada como proporcional a $\sqrt{\varepsilon}$. No nível de Fermi, a densidade pode ser expressa como:

$$N(\varepsilon_F) = 2\Omega \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}$$

Apêndice C - O Modelo de Debye

A validação de um modelo teórico associado a um dado fenômeno necessariamente requer que suas previsões teóricas sejam contrastadas com algum resultado experimental. Neste cenário, uma grandeza bastante útil é o calor específico. Sua medida experimental é relativamente simples, e a partir de sua variação com a temperatura, muito pode ser compreendido acerca da natureza dos sistemas físicos.

Um dos primeiros modelos que buscou descrever a relação existente entre o calor específico em um sólido e sua temperatura foi desenvolvido no início do século XIX, pelos físicos franceses P. L. Dulong e A. T. Petit. Este modelo, que ficou conhecido pelo nome de seus criadores, supunha que o sólido era composto por um conjunto de osciladores clássicos não interagentes. Desta hipótese, resulta que o calor específico do sólido seria idêntico ao de um sistema de N osciladores clássicos, sendo independente da temperatura. Apesar de se mostrar coerente com as medições realizadas em altas temperaturas, onde o calor específico é aproximadamente constante, o modelo não é adequado quando $T \rightarrow 0$, onde $c_v \propto T^3$.

Passado quase um século, A. Einstein propôs, em 1907, uma nova abordagem, onde os osciladores clássicos que compunham o sistema seriam substituídos por seus pares quânticos, todos oscilando numa mesma frequência. Tal modelo representou um avanço em relação a seu antecessor, uma vez que se adequou melhor aos resultados experimentais. Ainda assim, restaram algumas discrepâncias com relação aos resultados empíricos, já que dentro da construção proposta por Einstein, o calor específico em baixas temperaturas apresenta dependência exponencial com T . Somado a isto, há também a dificuldade do modelo em prever adequadamente o comportamento de c_v em temperaturas médias.

O passo seguinte veio poucos anos depois, através do modelo proposto por P. Debye, em 1912, que seguindo na linha de seu antecessor, considerou o sólido composto por um número N de osciladores quânticos, sendo que estes oscilam de acordo com os modos vibracionais do sistema. Neste cenário, a energia total de um sistema desta natureza pode ser obtida diretamente da hamiltoniana 2.31¹:

$$E = \sum_{\mathbf{q}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \left[n_{\mathbf{q}_s} + \frac{1}{2} \right]$$

O ponto central deste modelo é a substituição do espectro vibracional do sistema por três ramos, todos representados pela seguinte relação de dispersão:

$$\omega = vq$$

Aqui v representa a velocidade de propagação do som neste material, que por hipótese é a mesma em todas as direções. Adicionalmente também é feita a suposição de que a superfície de Fermi dos sistemas possa ser aproximada por uma esfera, de raio \mathbf{q}_D , onde estão contidos todos os vetores de onda permitidos ao sistema. Esta consideração permite que a densidade de

¹ Aqui trocamos a representação do vetor de ondas de \mathbf{k} para \mathbf{q} , para evitar que este seja confundido com a constante de Boltzmann K_B

estados vibracionais do sistema possa ser avaliada. Recuperando a equação 2.24, esta pode ser simplificada como:

$$g(\omega) = \frac{N\Omega}{8\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega|} = \frac{N\Omega}{2\pi^2v^3}\omega^2$$

Nesta expressão Ω representa o volume das células unitárias e N o numero de entes que compõe o sistema.

De posse da densidade de estados, pode-se então avaliar a energia interna do sistema, através da seguinte integração[39]:

$$U = \int_0^{\omega_D} g(\omega)\bar{n}(\omega)d\omega$$

Aqui \bar{n} representa o numero médio de ocupação do estado vibracional ω . Como estes estados são associados a fônons, que são quasipartículas bosônicas, é natural que sob o efeito de uma temperatura não nula, a ocupação dos estados seja regida pela distribuição de Bose-Einstein. Naturalmente, associado ao vetor de ondas máximo q_D , há uma frequência de corte, conhecida como frequência de Debye, e representada por $\omega_D = vq_D$. Substituindo na integral a expressão obtida para a densidade de estados, pode-se obter a energia interna por unidade de volume²:

$$u = \frac{3N\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1}$$

De posse desta expressão, pode-se calcular diretamente a forma do calor específico, através de sua definição da termodinâmica:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{3N\hbar^2}{2\pi^2v^3K_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1\right)^2}$$

A avaliação deste resultado torna-se mais clara ao introduzir o parâmetro $\theta = \frac{\hbar\omega}{K_B}$, que no caso onde $\omega = \omega_D$, define a temperatura de Debye θ_T . Mudando a variável de integração para $x = \frac{\theta}{T}$, o calor específico pode ser reescrito como:

$$c_v = 9NK_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

Para altas temperaturas, $x \ll 1$, e o calor específico assume um valor constante, dado por:

$$c_v = 3NK_B$$

Já no regime de baixas temperaturas, obtém-se o resultado[47]:

$$c_v = \frac{3\pi^4}{5} NK_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

O parâmetro θ_D é próprio de cada material, e pode ser obtido ajustando-se a curva de c_v como função de T a um conjunto de pontos experimentais.

² Aqui foi introduzido um fator 3 para dar conta dos três graus de liberdade nos quais o sistema pode oscilar

Referências

- 1 RAY, P. J. *Master's thesis: Structural investigation of $La(2-x)Sr(x)CuO(4+y)$ - Following staging as a function of temperature*. figshare, 2016. Disponível em: <https://figshare.com/articles/Structural_investigation_of_La_2_x_Sr_x_CuO_4_y_Following_staging_as_a_function_of_temperature/2075680/2>. Citado 2 vezes nas páginas xv e 2.
- 2 Didática de las Ciencias y la Tecnología, P. S. et al. *La introducción del concepto de fotón en bachillerato*. Sociedade Brasileira de Física, 2013. v. 23. 381–390 p. ISSN 1806-1117. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172001000>. Citado na página 2.
- 3 PINCUS, K.; MUNRO, J. *Japanese Maglev Train: World's Fastest Bullet Train - JRailPass*. 2019. Disponível em: <<https://www.jrailpass.com/blog/maglev-bullet-train>>. Citado na página 2.
- 4 SOUSA, W. T. B. de et al. Projeto MagLev Cobra - Levitação Supercondutora para Transporte Urbano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Sociedade Brasileira de Física, v. 38, n. 4, 2016. ISSN 1806-1117. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172016000400408&lng=p>. Citado na página 2.
- 5 PIVETTA, M. *A nova onda dos qubits*. 2012. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/03/052-0571.pdf>>. Citado na página 3.
- 6 THE D-Wave 2000Q™ System | D-Wave Systems. Disponível em: <<https://www.dwavesys.com/d-wave-two-system>>. Citado na página 3.
- 7 ARUTE, F. et al. Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 574, n. 7779, p. 505–510, oct 2019. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41586-019-1666-5>>. Citado na página 3.
- 8 KUBOZONO, Y. et al. *Recent progress on carbon-based superconductors*. [S.l.]: Institute of Physics Publishing, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 3, 79 e 107.
- 9 EKIMOV, E. A. et al. *Superconductivity in diamond*. [S.l.]. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0404156.pdf>>. Citado 7 vezes nas páginas 3, 69, 79, 80, 82, 85 e 107.
- 10 BOERI, L.; KORTUS, J.; ANDERSEN, O. K. Three-dimensional mgb_2 -type superconductivity in hole-doped diamond. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 237002, Nov 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.237002>>. Citado 7 vezes nas páginas 3, 72, 79, 82, 85, 89 e 107.

- 11 BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press, 1954. 420 p. ISBN 0198503695. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books/about/DynamicalTheoryofCrystalLattices.html?id=5q9iRttaaDAC>>. Citado na página 6.
- 12 GRIMVALL, G. *The electron-phonon interaction in metals*. North-Holland Pub. Co., 1981. 304 p. ISBN 044486105X. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CkR9AAAAIAAJ&q=the+electron-phonon+interaction+in+metals&dq=the+electron-phonon+interaction+in+metals&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwi07OrHqcLjAhVZHLkGH>>. Citado 4 vezes nas páginas 7, 63, 75 e 76.
- 13 ZIMAN, J. M. J. M. *Principles of the theory of solids*. [s.n.]. 435 p. ISBN 0521297338. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books/about/PrinciplesofthetheoryofSolids.html?id=o4woMNO-C>>. Citado na página 7.
- 14 SHULL, H.; HALL, G. G. Atomic Units. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 184, n. 4698, p. 1559–1560, nov 1959. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/1841559a0>>. Citado na página 8.
- 15 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 76.
- 16 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov 1965. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 14, 15 e 76.
- 17 VIANNA, J. D. M. *Teoria quântica de moléculas e sólidos : simulação computacional*. Livraria da Física, 2004. ISBN 8588325160. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books/about/Teoriaquânticademoléculaseseólido.html?id=vl6MAAAACAAJ&so>>. Citado na página 14.
- 18 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 45, n. 7, p. 566–569, aug 1980. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 14.
- 19 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. nov 2002. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 20 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, sep 1988. ISSN 0556-2791. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Citado na página 15.
- 21 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan 1988. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Citado na página 15.
- 22 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, oct 1996. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 76.

- 23 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. 826 p. ISBN 0030839939. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Solid{_}State{_}Physics.html?id=1C9HAQAIAAJ{\&}re>. Citado 9 vezes nas páginas 15, 29, 30, 33, 34, 45, 62, 66 e 113.
- 24 PAYNE, M. C. et al. *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. [S.l.], 1992. Disponível em: <<https://journals.aps.org/rmp/pdf/10.1103/RevModPhys.64.1045>>. Citado na página 17.
- 25 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Physical Review*, American Physical Society, v. 116, n. 2, p. 287–294, oct 1959. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>>. Citado na página 18.
- 26 HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979. ISSN 00319007. Citado na página 20.
- 27 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, apr 1990. ISSN 01631829. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>>. Citado na página 21.
- 28 COTTENIER, S. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. [s.n.], 2013. ISBN 978-90-807215-1-7. Disponível em: <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg{_}user/textbooks/DFT{_}and{_}LAP>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 29 SLATER, J. C. Wave Functions in a Periodic Potential. *Physical Review*, American Physical Society, v. 51, n. 10, p. 846–851, may 1937. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.51.846>>. Citado na página 23.
- 30 ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 12, n. 8, p. 3060–3083, oct 1975. ISSN 0556-2805. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.3060>>. Citado na página 24.
- 31 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, dec 1994. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. Citado na página 25.
- 32 SRIVASTAVA, G. P. *The physics of phonons*. [S.l.]: A. Hilger, 1990. Citado 6 vezes nas páginas 30, 32, 34, 35, 37 e 38.
- 33 DOVE, M. Introduction to the theory of lattice dynamics. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, EDP Sciences, v. 12, p. 123–159, jun 2011. ISSN 2107-7223. Disponível em: <<http://www.neutron-sciences.org/10.1051/sfn/201112007>>. Citado na página 32.
- 34 GIUSTINO, F. Electron-phonon interactions from first principles. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 89, n. 1, p. 015003, feb 2017. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.89.015003>>. Citado 4 vezes nas páginas 35, 63, 75 e 76.
- 35 BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 73, n. 2, p. 515–562, jul 2001. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.515>>. Citado 3 vezes nas páginas 35, 40 e 76.

- 36 INKSON, J. C. *Many-body theory of solids : an introduction*. [S.l.]: Plenum Press, 1984. 331 p. ISBN 0306413264. Citado na página 37.
- 37 HELLMANN, H. *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig: Deutsche, 1937. 350 p. Disponível em: <https://openlibrary.org/books/OL21481721M/Einführung{_}in{_}die{_}Quan>. Citado na página 39.
- 38 FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. *Physical Review*, American Physical Society, v. 56, n. 4, p. 340–343, aug 1939. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>>. Citado na página 39.
- 39 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2011. 673 p. ISBN 8126510455. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=F9Qu5c{_}hUaUC{\&}dq=kittel{\&}hl=pt-BR{\&}sa=X{\&}ved=0ahUKEwjFt7Xsi4riAhW9ILkGH>. Citado 4 vezes nas páginas 46, 66, 80 e 115.
- 40 BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986. Citado na página 46.
- 41 LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. [S.l.]: CRC Press, 2004. ISBN 9780849304859. Citado na página 47.
- 42 LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the superconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 149, n. 866, p. 71–88, mar 1935. ISSN 2053-9169. Disponível em: <<http://www.royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1935.0048>>. Citado na página 47.
- 43 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. *Physical Review*, American Physical Society, v. 108, n. 5, p. 1175–1204, dec 1957. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>>. Citado na página 49.
- 44 KAXIRAS, E. *Atomic and electronic structure of solids*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2003. 676 p. ISBN 0521523397. Citado na página 50.
- 45 LANDI, G. T. *Notas de aula do curso Solid State Physics 2, ministrado no semestre 2017.1, no Instituto de Física da USP*. Disponível em: <<http://www.fmt.if.usp.br/~gtlandi/courses/solid-state-physics-2-gradu.html>>. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- 46 TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*. Dover Publications, 1996. 454 p. ISBN 0486134725. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Introduction{_}to{_}Superconductivity.html?id=VpUk3NfwDIkC{\&}re>. Citado na página 61.
- 47 GROSSO, G.; Pastori Parravicini, G. *Solid state physics*. [S.l.: s.n.]. 873 p. ISBN 9780123850300. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 115.
- 48 BOSE, S. K. Electron-phonon coupling and spin fluctuations in 3d and 4d transition metals: implications for superconductivity and its pressure dependence Related content Electron-phonon coupling and spin fluctuations in 3d and 4d transition metals: implications for superconductivity and its pressure dependence. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 13, 2009. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/2/025602/pdf>>. Citado na página 62.
- 49 BLASE, X. et al. Superconducting group-IV semiconductors. *Nature Materials*, v. 8, n. 5, p. 375–382, may 2009. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nmat2425>>. Citado 3 vezes nas páginas 68, 69 e 79.

- 50 BUZEA, C.; ROBBIE, K. Assembling the puzzle of superconducting elements: a review. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. R1–R8, jan 2005. ISSN 0953-2048. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-2048/18/i=1/a=R01?key=crossref.72150d2f0d8191c300f08b4d68e88f9d>>. Citado na página 69.
- 51 COHEN, M. L. Superconductivity in Many-Valley Semiconductors and in Semimetals. *Physical Review*, v. 134, n. 2A, p. A511–A521, apr 1964. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.134.A511>>. Citado na página 69.
- 52 COHEN, M. L. The Existence of a Superconducting State in Semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, v. 36, n. 1, p. 240–243, jan 1964. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.36.240>>. Citado na página 69.
- 53 BUSTARRET, E. et al. Superconductivity in doped cubic silicon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 444, n. 7118, p. 465–468, nov 2006. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nature05340>>. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 109.
- 54 HERRMANNSDÖRFER, T. et al. Superconducting State in a Gallium-Doped Germanium Layer at Low Temperatures. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 21, p. 217003, may 2009. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.217003>>. Citado na página 69.
- 55 IAKOUBOVSKII, K. Superconductivity in covalent semiconductors. *Open Physics*, Springer, v. 7, n. 4, p. 654–662, jan 2009. ISSN 2391-5471. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/phys.2009.7.issue-4/s11534-009-0096-7/s11534-009-0096-7.xml>>. Citado na página 69.
- 56 BUSTARRET, E. Superconductivity in doped semiconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 514, p. 36–45, jul 2015. ISSN 09214534. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453415000489>>. Citado na página 69.
- 57 MEHL, M. J.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.; SINGH, D. J. Effects of C, Cu, and Be substitutions in superconducting MgB₂. v. 64, p. 140509. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.64.140509>>. Citado na página 72.
- 58 De La Peñ, O.; AGUAYO, A.; De Coss, R. Effects of Al doping on the structural and electronic properties of Mg_{1-x}Al_xB₂. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.66.012511>>. Citado na página 72.
- 59 BILLINGTON, D.; LLEWELLYN-JONES, T. M.; MAROSO, G. Related content Effect of doping on lattice dynamics and electron-phonon coupling of the actinides Ac-Th alloy R de Coss-Martínez, P González-Castelazo, O De la Peña-Seaman et al.-Electron-phonon superconductivity in YIn₃. 2007. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/19/47/476216/pdf>>. Citado na página 72.
- 60 MUJICA, A. et al. High-pressure phases of group-iv, iii–v, and ii–vi compounds. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 75, p. 863–912, Jul 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.863>>. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 79.
- 61 Birch, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, v. 71, n. 11, p. 809–824, Jun 1947. Citado na página 73.
- 62 MCMILLAN, W. L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Physical Review*, American Physical Society, v. 167, n. 2, p. 331–344, mar 1968. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.167.331>>. Citado na página 75.

- 63 ALLEN, P. B.; DYNES, R. C. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 12, n. 3, p. 905–922, aug 1975. ISSN 0556-2805. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.905>>. Citado na página 75.
- 64 MCMILLAN, W. L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 167, p. 331–344, Mar 1968. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.167.331>>. Citado na página 76.
- 65 GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901>>. Citado na página 76.
- 66 GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502 (19pp), 2009. Disponível em: <<http://www.quantum-espresso.org>>. Citado na página 76.
- 67 MARZARI, N. et al. Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 82, n. 16, p. 3296–3299, apr 1999. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3296>>. Citado na página 76.
- 68 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>. Citado na página 76.
- 69 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, jan 1991. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>>. Citado na página 76.
- 70 Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 95, p. 337–350, 2014. ISSN 09270256. Citado na página 77.
- 71 NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. *Nature*, v. 410, n. 6824, p. 63–64, mar 2001. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/35065039>>. Citado na página 79.
- 72 MA, Y. et al. First-principles study of electron-phonon coupling in hole- and electron-doped diamonds in the virtual crystal approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 014306, Jul 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.014306>>. Citado 4 vezes nas páginas 79, 82, 85 e 107.
- 73 MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H. (Ed.). *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Berlin Heidelberg, 2005. ISBN 978-3-540-44376-6. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/3-540-30437-1>>. Citado na página 80.
- 74 HOESCH, M. et al. Phonon softening in superconducting diamond. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 140508, Apr 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.140508>>. Citado na página 82.
- 75 COBB, S. J.; AYRES, Z. J.; MACPHERSON, J. V. Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century. *Annual Review of Analytical Chemistry*, Annual Reviews, v. 11, n. 1, p. 463–484, jun 2018. ISSN 1936-1327. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-anchem-061417-010107>>. Citado na página 82.

- 76 JIN, S.; MOUSTAKAS, T. D. Effect of nitrogen on the growth of diamond films. *Citation: Appl. Phys. Lett*, v. 65, p. 403, 1994. Disponível em: <<http://apl.aip.org/resource/1/APPLAB/v65/i4>>. Citado na página 82.
- 77 ZHANG, Y. et al. Electrochemical characteristics of boron-doped, undoped and nitrogen-doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, v. 14, n. 2, p. 213–219, feb 2005. ISSN 09259635. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963504004765>>. Citado na página 82.
- 78 KÁDAS, K.; VITOS, L.; AHUJA, R. Theoretical evidence of a superconducting transition in doped silicon and germanium driven by a variation of chemical composition. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 92, n. 5, p. 052505, feb 2008. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2840696>>. Citado na página 109.
- 79 LEBEGUE, S. Electronic structure of superconducting gallium-doped germanium from ab-initio calculations. jul 2009. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/0907.0433http://dx.doi.org/10.1002/pssr.200903201>>. Citado na página 109.