

# Dispersão Fonônica em Supercondutores da Família CaAl<sub>1-x</sub>GaxSi

**Aluno: Gustavo Castro do Amaral**

**Orientador: Maria Matos**

## Introdução

Supercondutores são materiais que, abaixo de certa temperatura, apresentam duas características físicas importantes: diamagnetismo perfeito; e resistividade nula. Muito se estudou sobre esses materiais formidáveis, principalmente na década de oitenta e começo da década de noventa, mas uma teoria sólida que explique esse comportamento em todos os seus aspectos ainda não existe. A teoria mais promissora, e que descreve perfeitamente o fenômeno de supercondutividade em um grupo restrito de supercondutores (Tipo 1) é a Teoria BCS. A base dessa teoria é a interação eletron-fônon dentro dos materiais. Fônons são excitações elementares associadas à energia de vibração da matéria (calor), que podem apresentar, também, propriedades de partículas; assim como os fótons são as partículas associadas à energia luminosa da matéria (luz).

Tendo em vista que os fônons estão associados à vibração numa rede cristalina, o modelo simplificado que leva em consideração essas interações, é o modelo massa-mola, onde os átomos são representados como massas pontuais e as interações interatômicas são representadas como molas. A partir da construção desse modelo simplificado, pretende-se compreender mais sobre o funcionamento estrutural de um supercondutor.

## Metodologia

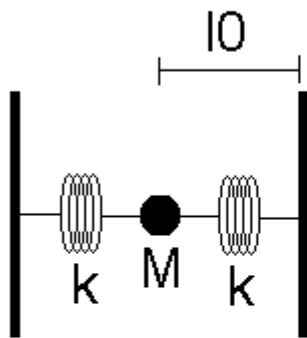
### Primeiro Modelo: Massa-Mola com Vibrações Logitudinais

Na primeira parte do projeto (ver Seminário PIBIC, 2009) utilizamos como modelo para as vibrações cristalinas uma rede linear de átomos idênticos ligados a molas idênticas e através da utilização de condições de contorno nas quais os extremos da cadeia são fixos. Classicamente, pudemos analisar essa rede através da Força de Hooke de restauração, da forma  $-kx$ . Supondo um deslocamento paralelo ao eixo da rede, calculamos as forças associadas a cada massa e, através da matriz do sistema, encontramos seus auto-valores que representam as frequências de vibração envolvidas. Sabendo que os fônons são intimamente ligados a essas vibrações, procuramos entender os resultados obtidos à luz da teoria BCS.

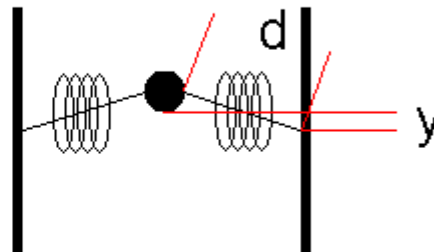
O modelo suposto gerou um resultado interessante devido à interação de vizinhos na cadeia finita de átomos, que foi uma matriz tri-banda e que possui fórmula analítica para seus autovalores:

$$\omega_{\ell}^2 = \frac{2k}{m} \left( 1 - \cos \left( \frac{\pi \ell}{N+1} \right) \right) \quad \ell = 1, \dots, N$$





Sistema relaxado. Mesmo nesse caso, existe uma força de interação que provoca uma diminuição da distância interatômica (a).



Sistema perturbado pela força  $F_y$  ortogonal ao plano das molas.

Após ter sido perturbado o sistema tentará se restaurar através das molas. Decompondo as forças que as molas exercem em função do ângulo entre o eixo x e a mola inclinada notamos que as componentes em x se cancelarão e as componentes em y se somarão. Dessa forma:

$$F_{TOTAL} = (-F_1 \text{sen}(\theta)) + (-F_2 \text{sen}(\theta)) = -2k(d - a) \text{sen}(\theta)$$

A presença do termo  $(d-a)$  nessa expressão deve-se à suposição de que, na posição de equilíbrio, as molas estão relaxadas ( $a = l_0$ ). Esse dado é relevante, influenciando diretamente o comportamento das soluções. O caso em que  $a$  é diferente do comprimento da mola será discutido mais adiante e está relacionado às interações inter-moleculares.

O termo 'd' diz respeito à distância total entre o ponto fixo na parede e a massa depois da deformação da mola, ou seja, é equivalente à hipotenusa do triângulo retângulo formado. O termo 'a' é a distância entre parede e massa na situação de equilíbrio e, chamando de 'y' o deslocamento da massa, temos o segundo cateto do triângulo. Podemos, agora, escrever 'd' em função de 'a' e 'y':

$$\text{sen}(\theta) = \frac{y}{d}; d = (y^2 + a^2)^{1/2} \Rightarrow F_{TOTAL} = -2k \left( (y^2 + a^2)^{1/2} - a \right) \frac{y}{(y^2 + a^2)^{1/2}}$$

Desenvolvendo a expressão:

$$F_{TOTAL} = -2k \left( y - \frac{ay}{(y^2 + a^2)^{1/2}} \right) = -2yk \left( 1 - \frac{a}{(y^2 + a^2)^{1/2}} \right)$$

Aplicamos, aqui, a aproximação de primeira ordem:

$$(y^2 + a^2)^{1/2} = a \left( \frac{y^2}{a^2} + 1 \right)^{1/2} \cong a \left( 1 + \frac{y^2}{2a^2} \right) \Rightarrow F_{TOTAL} = -2yk \left( 1 - \frac{1}{\left( 1 + \frac{y^2}{2a^2} \right)} \right)$$

Aplicando a aproximação de primeira ordem mais uma vez:

$$F_{TOTAL} = -2yk \left( 1 - \left( 1 + \frac{y^2}{2a^2} \right) \right) = -\frac{y^3k}{a^2}$$

Escrevemos a equação de Newton para esse sistema:

$$\frac{md^2y}{dt^2} = -\frac{y^3k}{a^2} \Rightarrow \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{y^3k}{ma^2}$$

Nota-se nessa expressão a característica não linear da equação diferencial, levando às soluções não harmônicas, discutidas a seguir.

A solução para essa equação diferencial de segunda ordem cúbica foi obtida no Maple e é uma função do tipo Jacobi Seno e Jacobi Cosseno.

Agora, imaginemos as interações atômicas na rede cristalina. Mesmo com o sistema em repouso, ou seja, sem nenhuma espécie de força externa atuando, está presente a força entre um átomo e outro. No modelo de molas, isso significa dizer que a mola não está relaxada na posição de equilíbrio da cadeia atômica, isto é,  $a > \ell_0$ . Denotamos por 'a' a distância entre átomos na posição de equilíbrio. Admitindo que essa parede interaja da mesma forma, denotemos por  $\ell_0$  a distância real entre partículas, de forma que esse "stress residual", ou seja, essa força inerente da interação entre átomos, atue sobre o sistema. Incluindo essa nova parcela nas equações, encontramos resultados interessantes:

$$F_{TOTAL} = -2k((d - a) + (a - \ell_0))\text{sen}(\theta)$$

Na nova equação, a parcela  $(a - \ell_0)$  diz respeito exatamente à contribuição do stress da rede cristalina. Desenvolvemos essa equação de forma similar à primeira vez:

$$F_{TOTAL} = -2k \left( (y^2 + a^2)^{1/2} - \ell_0 \right) \frac{y}{(y^2 + a^2)^{1/2}} = -2yk \left( 1 - \frac{\ell_0}{(y^2 + a^2)^{1/2}} \right)$$

Aplicando novamente aproximações de primeira ordem:

$$F_{TOTAL} = -2yk \left( 1 - \frac{\ell_0}{a \left( 1 + \frac{y^2}{2a^2} \right)} \right) = -2yk \left( 1 - \frac{\ell_0}{a} \left( 1 + \frac{y^2}{2a^2} \right)^{-1} \right) = -2yk \left( 1 - \frac{\ell_0}{a} + \frac{y^2 \ell_0}{2a^3} \right)$$
$$F_{TOTAL} = 2yk \left( \frac{\ell_0}{a} - 1 \right) - \frac{y^3 k \ell_0}{a^3} = -yk \left( \left( 2 - \frac{2\ell_0}{a} \right) + \frac{y^2 \ell_0}{a^3} \right)$$

A equação final pode ser dividida em dois termos onde aparece a variável  $y$ , um linear e outro cúbico:

$$F_{TOTAL} = -2yk \left( 1 - \frac{\ell_0}{a} \right) - \frac{y^3 k \ell_0}{a^3}$$

Escrevendo a equação da Lei de Newton para esse caso temos:

$$\frac{md^2 y}{dt^2} = -2yk \left( 1 - \frac{\ell_0}{a} \right) - \frac{y^3 k \ell_0}{a^3} \Rightarrow \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{k}{m} \left( 2y \left( 1 - \frac{\ell_0}{a} \right) + \frac{y^3 \ell_0}{a^3} \right)$$

De modo a entender melhor as soluções do sistema, usando o software Maple, plotamos as soluções das equações utilizando valores condizentes com oscilações clássicas de um sistema massa-mola de frequência da ordem de 1 Hz: constante de elasticidade da mola; massa da partícula; e distância original entre partícula e parede.

$$\begin{aligned} k &= 10 \text{ N/m} \\ m &= 0,1 \text{ kg} \\ a &= 0,3 \text{ m} \end{aligned}$$

O valor de  $\ell_0$ , ou seja, a distância efetiva entre dois átomos na rede, foi feito variar entre 0.05 e 0.25 metros. Como não sabemos exatamente o quão forte é o stress residual, a variação é necessária para avaliarmos essa grandeza.

O gráfico da solução sem o stress residual foi gerado admitindo uma condição inicial do sistema com a massa levemente deslocada da posição de equilíbrio. Como, na nossa aproximação de primeira ordem, levamos em conta que a distância de deslocamento no eixo  $y$  era muito pequena, usamos o valor de 1mm, ou seja, 100 vezes menor que a distância entre os átomos no eixo  $x$ . A figura 3 mostra a curva da solução encontrada pelo software Maple para o caso onde o stress residual não foi considerado.

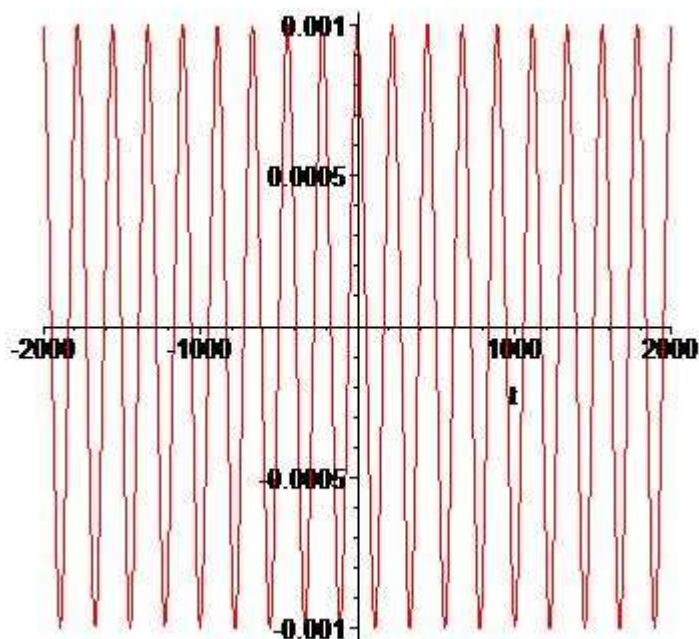


Figura 3: Solução da Equação Diferencial de Segunda Ordem Cúbica.

Reparamos que o período da oscilação é grande e que, portanto, sua frequência vai ser baixa. Para melhorar a análise, aproximamos o gráfico para mostrar apenas um período e a figura 4 trás o resultado.

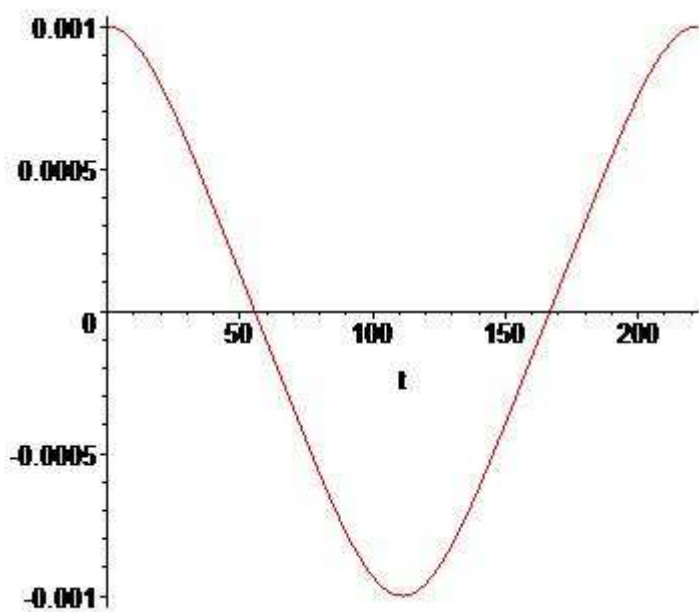
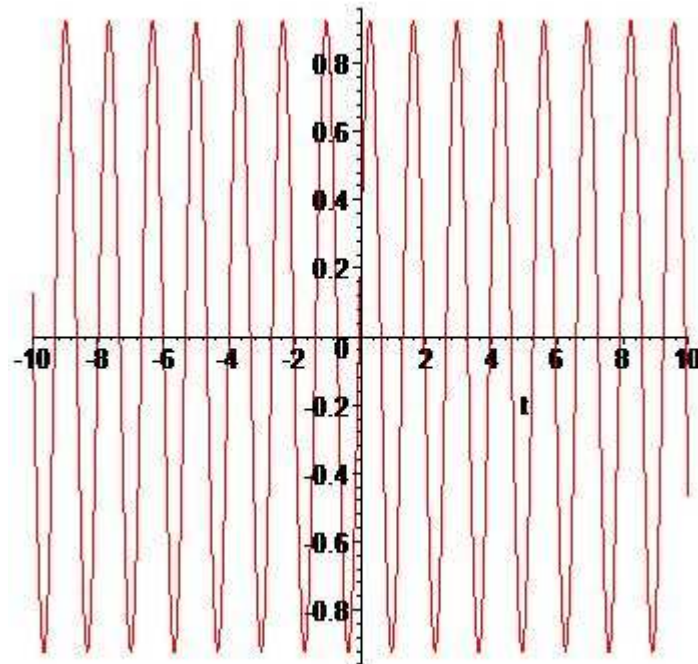


Figura 4: Um período da primeira solução.

O período dessa função é de aproximadamente 230 segundos, o que significa uma frequência fundamental de 0,004 Hz.

Para a geração dos gráficos no caso com stress, os mesmos parâmetros foram usados.

Primeiro, a curva com  $\ell_0 = 0.05\text{m}$  :

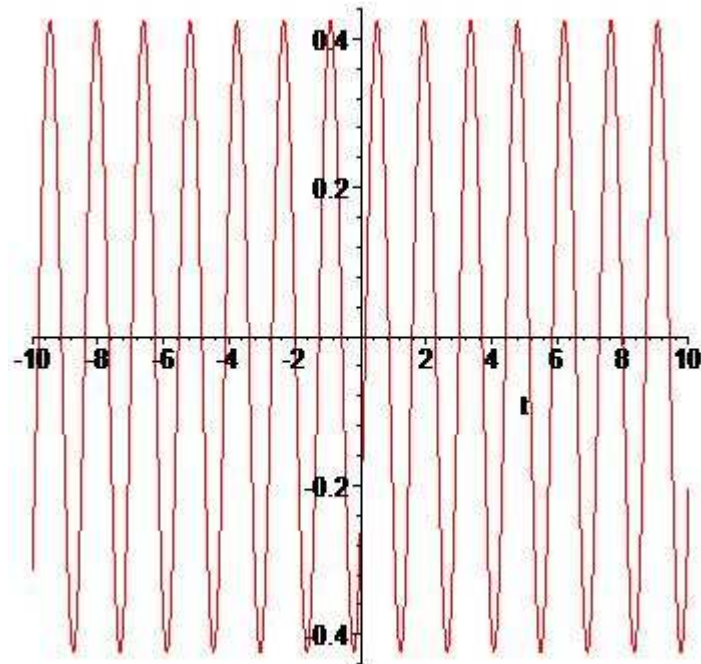


*Período: 1.2 segundos.  
Frequência fundamental: 0.83 Hz.*

Notamos, agora, que o período da solução diminui consideravelmente e que, portanto, a frequência aumentará.

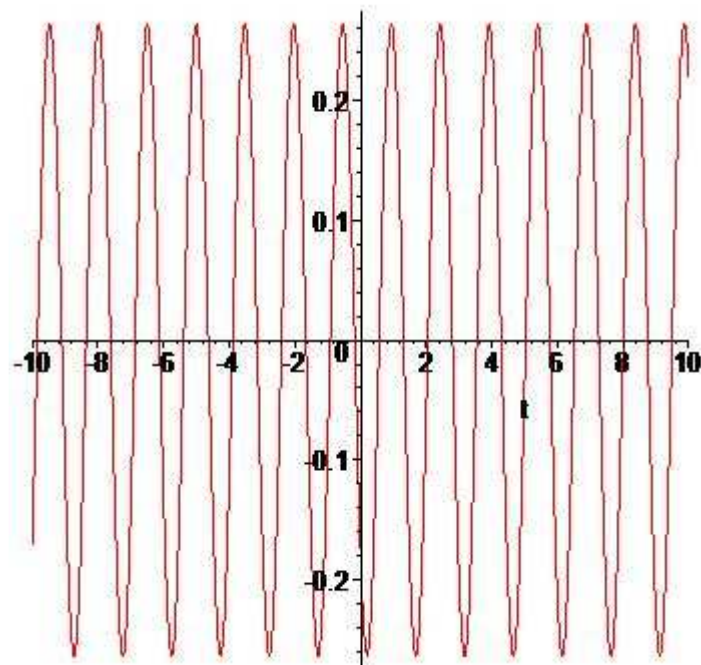
O período dessa curva é de aproximadamente 1.2 segundos, o que corresponde à uma frequência fundamental de 0,83 Hz, aproximadamente duzentas vezes maior que a frequência do primeiro caso. Comparando esses resultados com os do primeiro projeto apresentado, de Julho de 2009, vemos que essa frequência de 0,83Hz se aproxima da faixa de frequências encontradas neste primeiro estudo, onde as frequências variaram entre 0 e 1,4 Hz mas ficaram concentradas entre 0,7 e 1,3 Hz. Veremos a seguir que à medida que aumentamos  $\ell_0$  as frequências se distanciam dessa faixa, revelando uma possível relação entre pequenas distâncias entre átomos e a criação de frequências suscetíveis à supercondutividade.

Para  $\ell_0 = 0.1 \text{ m}$  :



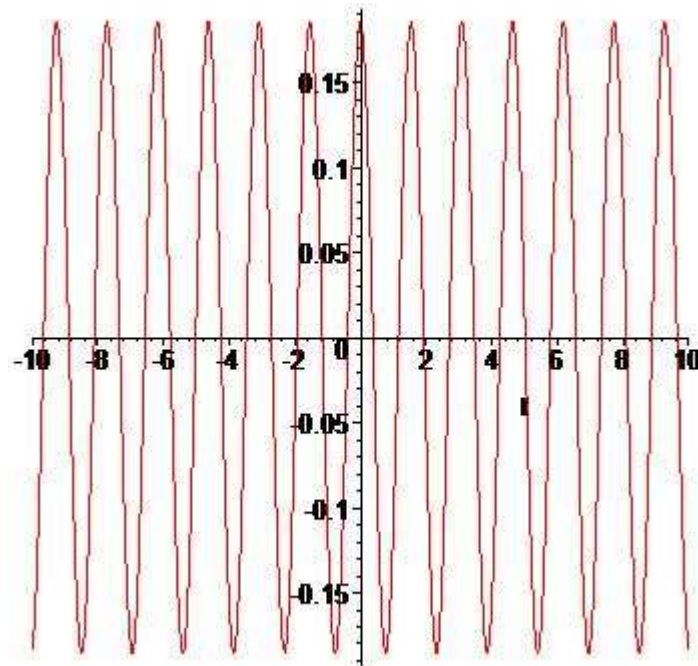
*Período: 1.43 segundos.*  
*Frequência fundamental: 0.7 Hz.*

Para  $\ell_0 = 0.15 \text{ m}$  :



*Período: 1.5 segundos.*  
*Frequência fundamental: 0.67 Hz.*

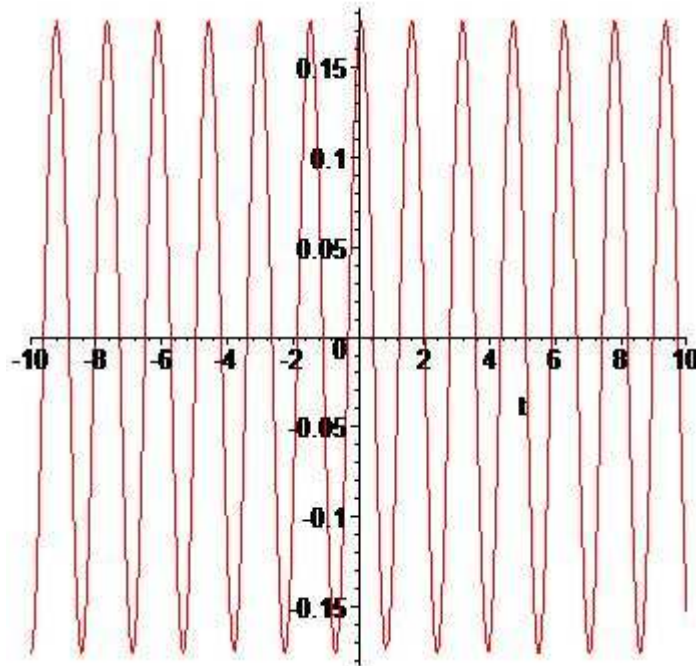
Para  $\ell_0 = 0.2$  m :



*Período: 1.55 segundos.*  
*Freqüência fundamental: 0.645 Hz.*

Para  $\ell_0 = 0.25$  m o sistema não possui solução. Pode-se conjecturar que a distância mínima entre  $\ell_0$  e  $a$  seja da ordem de 4% de  $a$ .

Para  $\ell_0 = 0.24$  m ainda temos solução:



Período: 1.553 segundos.  
 Frequência fundamental: 0.644 Hz.

### Cadeia homogênea infinita: Ramos Acústico e Óptico

Demos continuidade ao trabalho com o estudo do livro “Solid State Physics” de Charles Kittel. Através dele, estudamos o fenômeno dos ramos de vibração acústico e óptico de uma cadeia de átomos, pois levam em consideração as vibrações transversais em cadeias heterogêneas, modelo mais próximo ao do caso estudado, o dos compostos de Gálio, Alumínio e Silício. O caso analisado é o de duas cadeias de átomos lado a lado. Em uma delas temos átomos de massa  $M_1$  e na outra temos átomos de massa  $M_2$  (admitimos  $M_1 > M_2$ ). Para cada par  $(M_1, M_2)$ , escrevemos o sistema de equações. Considerando  $v_s$  a posição da cadeia de massas  $M_2$  e  $u_s$  a posição da cadeia de massas  $M_1$ , escrevemos:

$$\frac{M_1 d^2 u_s}{dt^2} = k(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$\frac{M_2 d^2 v_s}{dt^2} = k(u_{s+1} + u_s - 2v_s)$$

As soluções são sinusoidais com amplitudes diferentes. Procuramos soluções do tipo:

$$u_s = u e^{jska} e^{-j\omega t}$$

$$v_s = v e^{jska} e^{-j\omega t}$$

Substituindo as soluções nas equações e passando para a forma matricial, escrevemos:

$$\begin{bmatrix} -\omega^2 M_1 + 2k & -k(1 + e^{-jka}) \\ -k(e^{-jka} - 1) & -\omega^2 M_2 + 2k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0$$

Calculando o determinante desse sistema e igualando-o a zero, chegamos a uma equação biquadrática em  $\omega$ . Pela característica periódica do sistema, basta considerar a Primeira Zona de Brillouin. Com isso em mente, calculamos os limites da zona, que são  $k = 0$  e  $k = \pi/a$ . Como estamos trabalhando com  $\omega^2$ , haverá a solução positiva e a solução negativa da equação de Bhaskara.

Para a solução positiva, temos:

$$\left( 2k \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ M_1 & M_2 \end{bmatrix} \right)^{1/2}, \text{ para } k = 0 \text{ e } \left( \frac{2k}{M_2} \right)^{1/2}, \text{ para } k = \pi/a$$

Para a solução negativa, temos:

$$0, \text{ para } k = 0 \text{ e } \left( \frac{2k}{M_1} \right)^{1/2}, \text{ para } k = \pi/a$$

Essas duas soluções estão associadas às vibrações do sistema de duas massas diferentes. No caso da solução negativa, as partículas de mesma massa oscilam em fase. As ondas mecânicas são associadas a esse tipo de vibração, pois a oscilação depende da massa da partícula e não de sua composição, ou seja, elétrons, prótons e nêutrons que compõem a estrutura da partícula e possuem características como carga, etc. Por essa razão, esse ramo de vibração é chamado Ramo Acústico.

A solução positiva é chamada de Ramo Óptico. Nesse caso, partículas de massas diferentes oscilarão em fases opostas como é observado em ondas eletromagnéticas. No caso dos átomos possuírem cargas opostas, as suas oscilações corresponderiam às de um dipolo elétrico. Esse ramo é responsável pela excitação óptica, tanto na absorção quanto na emissão de radiação infravermelha pelo cristal.

A figura 2 traz o gráfico das frequências para cada um dos ramos, Óptico e Acústico. Para a solução de cada um dos ramos, fizemos variar a frequência de 0 a  $\pi/a$ , usando 500 pontos dentro desse intervalo. Esse gráfico está de acordo com o obtido na literatura <sup>1</sup>.

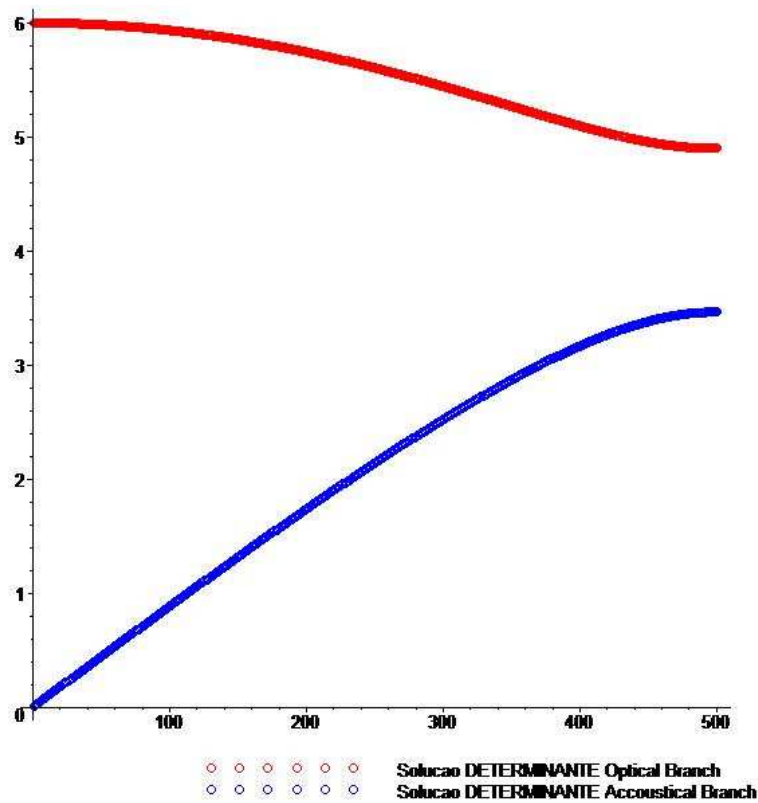


Figura 2: Solução dos Ramos Óptico e Acústico

É possível notar que as soluções do Ramo Acústico se assemelham bastante às soluções encontradas para as oscilações paralelas na cadeia de átomos, no primeiro estudo realizado. Mais à frente, veremos que essa semelhança pode não ser coincidência.

## Resultados

De modo a analisar as soluções de cada um dos estudos realizados durante o trabalho, reescrevemos as soluções das equações de oscilação transversal:

$$F_{TOTAL} = -\frac{y^3 k}{a^2}$$

$$F_{TOTAL} = -2yk \left(1 - \frac{\ell_0}{a}\right) - \frac{y^3 k \ell_0}{a^3}$$

Observamos o aparecimento de 3 constantes distintas que multiplicam as parcelas dependentes da posição (no caso, a variável  $y$ ). São elas:

$$\xi_1 = \frac{k}{a^2}, \text{ com unidade } \frac{\text{Newton}}{\text{metro}^3}$$

$$\xi_2 = 2k \left(1 - \frac{\ell_0}{a}\right), \text{ com unidade } \frac{\text{Newton}}{\text{metro}}$$

$$\xi_3 = \frac{k\ell_0}{a^3}, \text{ com unidade } \frac{\text{Newton}}{\text{metro}^3}$$

Lembrando dos gráficos comparativos em função de  $\ell_0$ , vemos que a equação não tinha solução quando  $\ell_0 = a$ , exatamente quando a constante  $\xi_2$  é zero. Além disso, vemos que à medida que  $\ell_0$  diminui, a constante  $\xi_2$  aumenta enquanto a constante  $\xi_3$  diminui. Lembramos também que, com a diminuição de  $\ell_0$ , as soluções da oscilação transversal se aproximam das soluções da oscilação paralela e, portanto, das soluções do Ramo Acústico. Ou seja, o modelo clássico para esse fenômeno quântico é uma boa aproximação.

### **Referências**

- 1 – Nicolau Saldanha – Departamento de Matemática, PUC - Rio; comunicação privada.
- 2 – Carlos Tomei – Departamento de Matemática, PUC - Rio; comunicação privada.
- 3 – Solid State Physics – Charles Kittel; bibliografia.