

Capítulo 3

Simetrias do Estado

Supercondutor

A Hamiltoniana efetiva do supercondutor, definida pela Eq. (2.20), é simétrica perante a atuação do grupo de simetria G , o qual é formado por quatro subgrupos:

- (i) grupo de simetria pontual g da rede de simetria do cristal;
- (ii) grupo de rotações no espaço de spin $SU(2)$;
- (iii) grupo de simetria de reversão temporal K ;
- (iv) grupo de simetria de calibre $U(1)$;

A representação do grupo de simetria pode então ser decomposta na forma de produtos diretos, a saber,

$$D(G) = D(\Phi) \otimes D(S) \otimes D(K) \otimes D(g),$$

onde as representações do lado esquerdo desta expressão denotam, respectivamente, simetrias de calibre, spin, reversão temporal e da rede cristalina. Deve-se também lembrar que o grupo de simetria espacial do sistema no estado normal inclui, além das rotações e reflexões, o subgrupo das translações. No entanto, como as dimensões dos pares de Cooper (que, à temperatura $T = 0$, são da ordem o comprimento de coerência ξ_0) são bem maiores do que a constante de rede, a estrutura discreta do cristal não tem efeito na classificação dos estados supercondutores. Pode-se então considerar o supercondutor como um meio com simetria espacial $g \otimes T$, onde T é o grupo abeliano de translações tridimensionais e g é o grupo pontual da estrutura cristalina.

Em sólidos, quando há invariância perante a atuação de operações do grupo pontual, pode-se expandir o elemento de matriz do potencial em funções de base da respectiva representação irredutível que corresponde a mais alta temperatura crítica (assim como foi feito no Capítulo 2 para o caso de simetria esférica):

$$V_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V_{\Gamma}(k, k') \Gamma_{\alpha\beta,\lambda\mu} \sum_{i=1}^{d_{\Gamma}} \psi_i^{\Gamma}(\hat{\mathbf{k}}) \psi_i^{\Gamma*}(\hat{\mathbf{k}}'),$$

onde a função $\Gamma_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ descreve a dependência de spin do potencial de interação. Repare que o potencial construído dessa forma é invariante perante o grupo pontual cristalino.

Podemos então listar as várias relações de simetria da função gap perante esses quatro subgrupos de G . Como já foi observado previamente, a função gap é antissimétrica na permuta de dois fermions,

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = -\Delta_{-\mathbf{k},\beta\alpha}. \quad (3.1)$$

A simetria de reversão temporal é expressa por

$$K \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \hat{\sigma}_y \Delta_{-\mathbf{k},\alpha\beta}^* \hat{\sigma}_y. \quad (3.2)$$

Já as operações do grupo pontual g na ausência de acoplamento spin-órbita são expressas como

$$g \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \Delta_{D_{(G)}^{(-)}(g)\mathbf{k},\alpha\beta}, \quad (3.3)$$

onde $D_{(G)}^{(-)}(g)$ é representação tridimensional do grupo G no espaço $\mathbf{k}$. Já as operações de rotação no espaço de spin são expressas da seguinte forma [$h \in SU(2)$],

$$h \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \hat{D}_{(S)}^{\dagger} \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} \hat{D}_{(S)}. \quad (3.4)$$

A matriz 2×2 $\hat{D}_{(S)}(h)$ é a representação de $SU(2)$ no espaço de spin- $\frac{1}{2}$. Finalmente, a aplicação de um elemento do grupo $U(1)$ (simetria de calibre) fornece

$$\Phi \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = e^{i\phi} \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}. \quad (3.5)$$

Se a simetria do sistema no estado normal incluir a inversão espacial, a função gap (consequentemente, também a função de onda do par) deverá se comportar da seguinte forma perante atuação do operador I :

$$I \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \pm \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}.$$

Se, no entanto, o sistema no estado normal não possuir simetria de inversão, estados mistos podem aparecer.

Quando a interação spin-órbita é não desprezível, o que ocorre normalmente em materiais contendo elementos químicos com grandes números atômicos, as transformações do grupo pontual g não podem mais ser tratadas independentemente das transformações de spin. Isso porque os spins devem ser considerados presos à rede, ou seja, qualquer operação de simetria da rede deve ser seguida pelos spins. Esse acoplamento afeta os estados de uma partícula, pois estes não podem mais ser autoestados de spin. No entanto, apesar do spin do elétron deixar de ser um bom número quântico ($[\hat{S}, \hat{H}] \neq 0$), os estados eletrônicos continuam duplamente degenerados (em campo zero) graças à degenerescência de Kramers. Ou seja, os elétrons na fase supercondutora continuam caracterizados por funções de onda com duas componentes ($\psi = \alpha \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \beta \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$). Dessa forma, podemos classificar esses estados em termos de 'pseudospin' e continuar denominando os estados quânticos como singletos e tripletos. Conclui-se então que, na presença do acoplamento spin-órbita, as únicas operações de simetria do estado normal são:

- (i) reversão temporal;
- (ii) as operações do grupo pontual g (que inclui o grupo de rotações de spin);
- (iii) o grupo de simetria de gauge $U(1)$.

Utilizando as Eqs. (2.31) e (2.32) podemos reescrever essas transformações de simetria utilizando as funções $g(\mathbf{k})$ e $\mathbf{d}(\mathbf{k})$. As relações de simetria para a função $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ são

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}(-\mathbf{k}) \quad (3.6)$$

$$g \mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{D}_{(G)}^{(+)}(g) \mathbf{d}(\hat{D}_{(G)}^{(-)}(g)\mathbf{k}) \quad (3.7)$$

$$K \mathbf{d}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}^*(-\mathbf{k}) \quad (3.8)$$

$$\Phi \mathbf{d}(\mathbf{k}) = e^{i\phi} \mathbf{d}(\mathbf{k}), \quad (3.9)$$

onde $\hat{D}_{(G)}^{(\pm)}(g)$ são, respectivamente, as representações no espaço de spin e no espaço $\mathbf{k}$.

Como já foi dito, o maior valor de v na Eq. (2.46) nos fornece a temperatura de transição, que constitui a primeira instabilidade do estado normal (se examinarmos o sistema decrescendo a temperatura) e o respectivo

espaço de autofunções de $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}$. Como o espaço de autofunções associado a qualquer autovalor v forma uma base para representação do grupo de simetria G da equação (grupo de simetrias da hamiltoniana), podemos classificar os respectivos autoespaços da função gap com respeito às suas simetrias através da análise das representações irredutíveis do grupo G . No Apêndice B encontra-se um exemplo deste procedimento para o caso de um sistema isotrópico invariante sob quaisquer rotações.

No caso do ^3He superfluido, o sistema é simétrico perante o grupo completo das rotações, que possui infinitas representações irredutíveis. Já num cristal supercondutor, a simetria do sistema é diminuída devido ao campo do cristal; neste caso, o grupo G passa a ter um número finito de representações irredutíveis. Contudo, entre as representações irredutíveis Γ do grupo pontual é provável que haja uma tal que $T_c(\Gamma)$ seja muito maior do que as demais temperaturas críticas T_c . Desta forma, pode-se escrever a função gap do estado supercondutor imediatamente abaixo de $T_c(\Gamma)$ como uma combinação linear das funções de base $\hat{\Delta}_{\mathbf{k},\alpha\beta}(\Gamma, m; \mathbf{k})$, onde $m = 1, 2, \dots, d(\Gamma)$ e $d(\Gamma)$ é a dimensão de Γ . Ou seja,

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}(\Gamma; \mathbf{k}) = \sum_m \eta(\Gamma, m) \hat{\Delta}_{\mathbf{k},\alpha\beta}(\Gamma, m; \mathbf{k}), \quad (3.10)$$

onde $\eta(\Gamma, m)$ são número complexos.

A transição para a fase supercondutora acarreta a quebra de diversas simetrias da hamiltoniana efetiva microscópica e que estão presentes no estado normal. Há, por exemplo, uma quebra na simetria de calibre global devido à coerência de fase supercondutora, ou seja, devido ao fato de que diferentes fases do parâmetro de ordem complexo passam a descrever estados distinguíveis (Efeito Josephson). Essa quebra da invariância de calibre está relacionada com a não conservação do número de partículas no estado supercondutor. Além desse, outros tipos de simetria são quebrados. Dessa forma, apenas invariância sob algumas operações de simetria (formando um subgrupo H do grupo completo de simetrias do estado normal G) persiste. Essa quebra de simetria introduz um parâmetro de ordem complexo, a função gap $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}(\Gamma, m; \mathbf{k})$, que mede a existência de pares de Cooper no supercondutor. Esse parâmetro de ordem supercondutor é nulo para altas temperaturas e passa a ser finito para $T < T_c$. Além disso, como o estado coerente supercondutor é descrito apenas por uma função gap (que comporta-

se, por sua vez, como a função de onda do par), esta função deve ser invariante sob estas transformações que não alteram o estado supercondutor (mas, em geral, não deve ser invariante perante a atuação de quaisquer elementos de grupo total G).

Entre os estados supercondutores que são permissíveis do ponto de vista das propriedades de simetria, deve-se escolher aquele que pode se formar diretamente a partir da fase normal, ou seja, sem transformações adicionais dentro da fase supercondutora. Esse estado corresponde à maior temperatura crítica T_c . De acordo com a teoria de Landau, esses parâmetros de ordem transformam-se de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria G da fase normal [Eq. (3.10)].

Os estados supercondutores convencionais são invariantes perante todo grupo de simetria pontual da rede cristalina isto é, esses estados pertencem à representação identidade A_{1g} ($Dg(A_{1g}) = g(A_{1g}), \forall D \in g$) e são descritos pela classe de simetria supercondutora trivial $D(H) = D(K) \otimes D(g)$ (apenas a simetria de calibre é quebrada). Já os demais estados supercondutores descritos por funções gap de outras representações Γ não-triviais têm suas propriedades de simetria pontual quebradas, o que lhes confere o nome de não-convencionais.

Para exemplificar, consideremos as classes de simetria supercondutora obtidas a partir das representações irredutíveis unidimensionais do grupo de simetria hexagonal. No estado normal, a simetria do sistema é caracterizada pelo grupo $G = U(1) \times D_{6h} \times K$, onde $D_{6h} = D_6 \times I$, sendo I o operador de inversão. O grupo $D_6 = \{C_n, U_n\}$ consiste em seis rotações C_n em torno de z por ângulos $\pi n/3$ (onde $n = 0, 1, \dots, 5$) e rotações U_n de π em torno dos eixos

$$-\hat{x} \sin(\pi n/6) + \hat{y} \cos(\pi n/6).$$

Ele possui seis representações irredutíveis, quatro delas unidimensionais (A_1, A_2, B_1 e B_2) e duas delas bidimensionais (E_1 e E_2). Verifica-se neste caso que para as representações não-idênticas (que correspondem à supercondutividade não-convencional), alguns elementos de G multiplicam o parâmetro de ordem por uma fase π . Como consequência, o módulo do parâmetro de ordem se mantém invariante por G (transforma-se como A_{1g}). Entre os subgrupos de G que caracterizam os estados supercondutores (classes) existem quatro subgrupos H que correspondem aos estados

supercondutores caracterizados pelas funções das quatro representações unidimensionais de D_6 . Esses subgrupos H são $D_6 \times K$, $D_6(C_6) \times K$, $D_6(D_3) \times K$ e $D_6(D'_3) \times K$, onde os termos entre parênteses incorporam os elementos do grupo D_{6h} que não são multiplicados pelo fator de fase de $U(1)$ [25]. Os três últimos são, respectivamente,

$$D_6(C_6) = \{C_n, e^{i\pi}U_n\},$$

$$D_6(D_3) = \{C_{2k}, U_{2k}, e^{i\pi}C_{2k+1}, e^{i\pi}U_{2k+1}\}$$

e

$$D_6(D'_3) = \{C_{2k}, U_{2k+1}, e^{i\pi}C_{2k+1}, e^{i\pi}U_{2k}\}.$$

A função gap que é invariante ao subgrupo D_6 corresponde evidentemente à representação identidade A_1 . A função base correspondente a tal representação irredutível possui simetria tipo

$$a k_z^2 + b (k_x^2 + k_y^2) + c (k_x^6 - 15k_x^4 k_y^2 + 15k_x^2 k_y^4 - k_y^6),$$

perante as operações do grupo D_{6h} . Repare, no entanto, que a transformação pontual U_n muda o sinal do parâmetro de ordem supercondutor com simetria $D_6(C_6)$. Dessa forma, o parâmetro de ordem invariante perante tal subgrupo corresponde à representação não-trivial A_2 do grupo D_6 , cuja função base correspondente possui simetria do tipo

$$(k_x^3 - 3k_x k_y^2) (k_y^3 - 3k_y k_x^2)$$

no caso singleto e

$$a \hat{z} k_z (k_x^3 - 3k_x k_y^2) (k_y^3 - 3k_y k_x^2) + b (\hat{x} k_y - \hat{y} k_x)$$

para o caso tripleto. Verifica-se que, da mesma forma, $D_6(D_3)$ corresponde a B_1 e $D_6(D'_3)$ corresponde a B_2 .

Para representações multidimensionais, pode-se redefinir o subgrupo H que descreve a quebra da simetria do grupo pontual como aquele que mantém o espectro das excitações invariante. Para exemplificar, consideremos uma rede cúbica. Se o parâmetro de ordem supercondutor em questão for, por exemplo, dado por

$$k_z k_y,$$

o qual pertence à representação tridimensional F_{2g} , ele quebra a simetria pontual do grupo $G = O_h$ para o subgrupo $H = D_{4h}$ (representação B_{2g})

que é, por sua vez, o maior subgrupo que deixa $E_{\mathbf{k}}$ invariante. Outro exemplo é o parâmetro de ordem tipo singlete com simetria

$$k_z(k_y + ik_x)$$

que também pertence à representação tridimensional F_{2g} e quebra a simetria pontual de $G = O_h$ para o subgrupo $H = D_{4h}$ (representação E_g).

Deve-se observar que a definição do subgrupo H que quebra as simetrias do grupo total G depende apenas de conveniência. Ele pode ser definido de duas formas: operações que mantêm o espectro de excitações invariante [24] ou operações mistas que mantêm o parâmetro invariante [26].

Uma classe bastante importante é aquela dos supercondutores magnéticos. Verifica-se que a atuação dos elementos do grupo pontual sobre o parâmetro de ordem supercondutor pode ser compensada também pelo operador K , visto que a operação K leva os estados em seus complexos conjugados, ou, mais precisamente,

$$K\mathbf{d}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}^*(-\mathbf{k}). \quad (3.11)$$

Ou seja, nessas classes a simetria K é quebrada, sendo portanto denominadas magnéticas. Os parâmetros de ordem são essencialmente complexos e não podem ser transformados em parâmetros reais pela atuação de uma transformação global de calibre [$K\mathbf{d}(\mathbf{k}) \neq e^{i\phi}\mathbf{d}(\mathbf{k})$]. Repare que a atuação do operador K sobre parâmetros de ordem unidimensionais é sempre equivalente a apenas multiplicá-los por uma fase global. Conclui-se então que estados supercondutores magnéticos devem possuir parâmetros de ordem multidimensionais (dimensão ≥ 2).

Neste tipo de supercondutores, campos magnéticos podem aparecer espontaneamente mesmo sem aplicação de campo magnético externo. Para estados magnéticos, originados por momentos orbitais ou de spin, isso pode ocorrer em regiões onde o parâmetro de ordem é não-homogêneo. Uma impureza num supercondutor não-convencional perturba o parâmetro de ordem em distâncias da ordem do comprimento de coerência $\xi(T)$. (Aqui, vale lembrar que para supercondutores convencionais, impurezas não-magnéticas não alteram o parâmetro de ordem.) Além disso, quando esse supercondutor é magnético, um padrão de correntes persistentes é gerado em torno da impureza. Essas supercorrentes produzem uma magnetização

na região (geração de um campo magnético intrínseco). Outra região onde também aparecem variações no parâmetro de ordem é a superfície do material. Nessa região, da mesma forma, ocorre o aparecimento de uma magnetização espontânea.

Além disso, pode-se esperar o aparecimento de um campo magnético (em geral fraco, porém finito) no interior dos materiais em que há momento de spin devido ao condensado não-unitário. Ou seja, pode aparecer um momento ferromagnético que prevaleça sobre o momento diamagnético convencional gerado pelas supercorrentes (ausência de Efeito Meissner). Obviamente a penetração do campo magnético externo dentro do supercondutor não é surpreendente mesmo nos materiais convencionais, pois ocorre no caso tipo II através da criação de vórtices. A formação de vórtices é acompanhada por um ganho de energia devido à penetração do campo, e uma perda de energia devido à própria formação dos filamentos (Apêndice A). No caso dos supercondutores ferromagnéticos, no entanto, a formação dos vórtices é acompanhada por um ganho adicional de energia, graças à interação do campo com o momento magnético do condensado. Dessa forma, o estado misto poderá adquirir propriedades ferromagnéticas. Se essa interação tipo Zeeman for suficientemente forte, pode se desenvolver uma instabilidade que originará um estado espontâneo de vórtices mesmo na ausência de campo externo aplicado. Em outras palavras, quando o ferromagnetismo é suficientemente forte, esses supercondutores ferromagnéticos poderão se apresentar num estado espontâneo de vórtices gerado autoconsistentemente pela própria magnetização intrínseca do sistema.

A contribuição dos momentos angulares orbitais na geração do campo magnético interno é desprezível. Isso ocorre porque as funções de onda dos pares de Cooper se superpõem fortemente ($\xi_0 \gg a$, onde a é o parâmetro de rede e ξ_0 é o comprimento de coerência) e correntes locais que geram momento angular orbital compensam-se quase inteiramente no interior do supercondutor.

O momento angular orbital de um par de Cooper num estado correspondente às representações E_1 do grupo D_6 com parâmetros de ordem

$$g(\mathbf{k}) \sim k_z (k_x + ik_y), \quad S = 0 \quad (3.12)$$

ou

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \hat{z} (\hat{k}_x + i\hat{k}_y), \quad S = 1 \quad (3.13)$$

possui valor 1 (estamos utilizando $\hbar = 1$). O segundo estado corresponde à seguinte função de onda do par:

$$\Psi_{\text{par}} = (k_x + ik_y) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (\hat{k}_x + i\hat{k}_y) (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \sim Y_{11}(\mathbf{k}) (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle),$$

o qual possui valor esperado de spin total zero,

$$\langle \mathbf{S} \rangle = 0,$$

e momento angular orbital 1,

$$\hat{L}^2 \Psi_{\text{par}} = 1(1+1) \Psi_{\text{par}} = 2 \Psi_{\text{par}}$$

e

$$\hat{L}_z \Psi_{\text{par}} = \Psi_{\text{par}}.$$

Existem também estados que possuem spin não nulo, a saber,

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \hat{k}_z (x + iy).$$

Deve-se observar que um requisito básico para que o estado possua spin não-nulo é que o mesmo seja do tipo tripleto (o que não ocorre para o caso orbital).

O momento magnético M de um material supercondutor pertencente a essa classe é composto por momentos magnéticos de todos os pares de Cooper e, numa amostra com volume V cuja maior parte é ocupada por pares com momentos magnéticos direcionados ao longo de uma direção $\hat{\mu}$, é dado por

$$M = \mathbf{M} V, \quad (3.14)$$

onde

$$\mathbf{M} \sim \frac{\gamma n_s}{2} \hat{\mu}. \quad (3.15)$$

Nessa equação, n_s é a densidade de elétrons supercondutores e $\gamma = \frac{e}{2mc}$ é a razão giromagnética (razão entre o momento magnético e o momento angular do elétron).

Em geral, a presença de elementos de simetria não-triviais (como as transformações de calibre) acarretam uma importante consequência: a

existência de nós no parâmetro de ordem. Por exemplo, o parâmetro de ordem $g(\mathbf{k})$ com simetria $D_6(C_6) \times R$ obedece às seguintes relações de simetria:

$$C_n g(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k})$$

e

$$e^{i\pi} U_n g(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k}).$$

Não é difícil mostrar que $g(\mathbf{k}) = 0$ em todos os planos perpendiculares aos eixos de simetria de U_n (linhas nodais, visto que $|k| \approx k_F$). Para valores de $g(\mathbf{k})$ no plano (k_x, k_z) , utilizando as relações acima, obtemos

$$U_0 g(k_x, k_z) = -g(k_x, k_z),$$

onde U_0 corresponde à uma rotação de π em torno do eixo y . Contudo, por outro lado, uma rotação de π em torno de y troca o sinal de k_x e k_y , ou seja,

$$U_0 g(k_x, k_z) = g(-k_x, -k_z).$$

Como $g(\mathbf{k})$ é par, ou seja, $g(-k_x, -k_z) = g(k_x, k_z)$, concluímos que $g(k_x, k_z) = 0$ e o parâmetro de ordem se anula no plano (k_x, k_z) . Utilizando o mesmo raciocínio, pode-se mostrar que $g(\mathbf{k})$ se anula em todos os planos perpendiculares aos eixos de simetria de U_n .

Procedendo-se da mesma forma, pode-se demonstrar que o parâmetro de ordem tipo tripleto $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ invariante por $D_6(C_6)$ possui nós pontuais (nos pólos norte e sul da superfície de Fermi). Para tal, no entanto, utiliza-se a suposição da presença de uma interação spin-órbita intensa. Ou seja, o operador C_n atuou sobre $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ de acordo com a Eq. (3.7).

Em geral, para estados supercondutores com $S = 0$, o parâmetro de ordem se anula em linhas e pontos isolados da superfície de Fermi. Já no caso de estados com $S = 1$, o mesmo se anula apenas em pontos isolados. No entanto, essas propriedades (como foi exemplificado acima) se aplicam apenas ao caso de fortes interações spin-órbita [27] [um contra exemplo é o parâmetro de ordem na fase polar tipo p , onde $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (0, 0, \hat{k}_z)$]. Observa-se então que a presença de nós no gap do espectro dos estados supercondutores é consequência direta das simetrias do respectivo estado. Estes nós são então denominados nós de simetria.