

Capítulo 4

Aplicação da Teoria de Landau para Supercondutores

4.1 Propriedades Gerais

Vamos começar nossa análise a partir da Eq. (3.10). Nela, como já anteriormente citado, fica evidente que qualquer combinação de funções pertencentes à mesma representação Γ fornece a mesma temperatura crítica T_c [estas funções formam um subespaço correspondente ao autovalor degenerado $v(T_c)$ - vide Capítulo 3]. Se formos além da aproximação linear [Eq. (2.50)], apenas um número finito de combinações irá satisfazer a nova equação de gap (não-linear). Isso pode ser verificado através da expansão da equação do gap original [Eq. (2.46)] com relação à função gap, assumindo que a mesma seja suficientemente pequena se a temperatura estiver próxima da temperatura de transição T_c . Esse cálculo pode ser feito no limite de $\frac{\varepsilon_c}{k_B T_c} \gg 1$, que é denominado limite de acoplamento fraco [vide Eq. (2.48)] [21]. No entanto, em sistemas com acoplamento forte, é mais adequada a utilização da teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau [28].

A teoria de Landau se baseia no fato de que sistemas macroscópicos em equilíbrio usualmente possuem menor simetria a baixas temperaturas do que a altas temperaturas. O procedimento operacional consiste em expandir a densidade de energia livre $F_\Gamma(\eta)$ com relação ao parâmetro de ordem para temperaturas próximas de T_c . Como diferentes combinações lineares associadas à mesma temperatura crítica T_c correspondem a diferentes energias livres, pode-se determinar o estado supercondutor após a transição

através da minimização de $F_{\Gamma}(\eta)$.

No caso dos supercondutores convencionais, o parâmetro de ordem é uma função escalar complexa $\eta = \Delta e^{i\phi}$ e a expansão toma a seguinte forma,

$$F = F_s - F_n = \alpha |\eta|^2 + \frac{\beta}{2} |\eta|^4 = \alpha \Delta^2 + \frac{\beta}{2} \Delta^4, \quad (4.1)$$

onde α é dada por

$$\alpha(T) = \alpha_0 \frac{(T - T_c)}{T_c} \quad (4.2)$$

e α_0 e β são constantes positivas. A energia livre possui essa forma funcional porque deve ser invariante perante as transformações de simetria correspondentes ao estado normal (simetria de calibre, por exemplo). A minimização de F fornece o parâmetro de ordem em função da temperatura,

$$\Delta^2(T) = -\frac{\alpha_0}{\beta} \frac{(T - T_c)}{T_c} \quad (4.3)$$

e a correspondente energia livre F ,

$$F = -\frac{\alpha_0}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2. \quad (4.4)$$

Pode-se, além dos já mencionados, incluir termos referentes ao aparecimento de possíveis inomogeneidades (geradas por campos magnéticos, por exemplo). Usualmente, estes termos devem ser função de $|\nabla\eta|^2$.

Se o supercondutor estiver sujeito a um campo magnético externo, deve-se adicionar um termo que contenha o potencial vetor $\mathbf{A}$, gerador do campo de indução $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Contudo, a energia livre deve ser independente do calibre escolhido para $\mathbf{A}$. Essa mudança de calibre modifica o parâmetro de ordem por uma fase. O termo referente ao campo magnético aplicado deve então possuir a seguinte forma:

$$\frac{1}{2m} \left| -i\nabla\eta - \frac{2e}{c} \mathbf{A}\eta \right|^2 + \frac{H^2}{8\pi}, \quad (4.5)$$

o que garante a invariância de calibre de F . O segundo termo corresponde ao aumento da energia livre no supercondutor causada pela expulsão do fluxo magnético (Efeito Meissner). Note ainda que, na ausência de magnetização intrínseca, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$. A energia livre F pode então finalmente ser escrita como

$$F = \alpha |\eta|^2 + \frac{\beta}{2} |\eta|^4 + \frac{1}{2m} \left| -i\nabla\eta - \frac{2e}{c} \mathbf{A}\eta \right|^2 + \frac{H^2}{8\pi}. \quad (4.6)$$

A minimização de F com respeito ao parâmetro de ordem η (ou Δ) e ao campo vetorial $\mathbf{A}$ nos fornece as equações de Ginzburg-Landau (GL) para η

e para a corrente $\mathbf{j}$ no supercondutor:

$$\alpha\eta + \beta |\eta|^2 \eta + \frac{1}{2m} \left| -i\nabla\eta - \frac{2e}{c} \mathbf{A}\eta \right|^2 = 0, \quad (4.7)$$

$$\mathbf{j} = \frac{e}{im} (\eta^* \nabla \eta - \eta \nabla \eta^*) - \frac{4e^2}{mc} |\eta|^2 \mathbf{A}. \quad (4.8)$$

As equações de GL definem dois comprimentos característicos:

(i) comprimento de coerência ξ - corresponde à distância de decaimento do parâmetro de ordem (numa fronteira NS, por exemplo) e é dado por

$$\xi = \frac{1}{2m |\alpha|}; \quad (4.9)$$

(ii) comprimento de penetração λ - distância que um campo magnético externo penetra numa região supercondutora. É dado por

$$\lambda^2 = \frac{mc^2 \beta}{16\pi e^2 \alpha}. \quad (4.10)$$

A Eq. (4.1) e sua generalização para o caso espacialmente anisotrópico (parâmetro de ordem dependente da direção de $\mathbf{k}$) podem ser derivadas a partir da teoria microscópica BCS [29]. A dedução é por demais longa e não é muito relevante no presente contexto. São apresentados aqui apenas os resultados (na ausência de campo magnético externo):

$$F = N_0 \frac{T - T_c}{T_c} \Delta^2 + \frac{7\zeta(3)}{16\pi^2} \int \frac{d\Omega}{4\pi} [\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k})]^2 \frac{\Delta^4}{T_c^2} \quad (4.11)$$

para o caso tripleto (unitário) e

$$F = N_0 \frac{T - T_c}{T_c} \Delta^2 + \frac{7\zeta(3)}{16\pi^2} \int \frac{d\Omega}{4\pi} [g(\mathbf{k}) g^*(\mathbf{k})]^2 \frac{\Delta^4}{T_c^2} \quad (4.12)$$

para o caso singleto. Repare que a Eq. (4.1) é um caso particular destas equações, onde $g(\mathbf{k}) = e^{i\phi}$. A temperatura crítica nestas equações é a mesma para estados supercondutores pertencendo à mesma representação irreduzível. Entretanto, as energias livres dos estados pertencentes à mesma representação Γ , mas com diferentes coeficientes [Eq. (3.10)], são distintas. De fato, a energia livre de condensação é dada por

$$F = -\frac{\alpha_0}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 \left\{ \int \frac{d\Omega}{4\pi} [\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k})]^2 \right\}^{-1}. \quad (4.13)$$

Substituindo-se os parâmetros de ordem analisados no Capítulo 2, concluímos que a fase B possui a energia livre mínima. Deve-se observar, no entanto, que sob alta pressão, verifica-se experimentalmente que a fase A corresponde

a uma menor energia livre F . Este fato nos leva a concluir que a Eq. (4.11) não é universal. Isso ocorre porque na dedução de (4.11) foi suposto que a interação era a mesma para o mesmo l . Na realidade, entretanto, o potencial de interação depende da forma do parâmetro de ordem. Esse fato, apesar de não modificar a hipótese de que fases com mesmo valor de l possuem a mesma T_c , altera a forma dos termos de quarta ordem na Eq. (4.11) fazendo com que a conclusão sobre a minimização de F pela fase B não seja coerente no limite de acoplamento forte.

Concluimos então que, em alguns casos, cálculos baseados em modelos microscópicos nos permitem calcular coeficientes da expansão de GL, e através disso, descobrir qual é o estado final após a transição. No entanto, pode-se chegar a essas conclusões utilizando-se unicamente métodos fenomenológicos sem referência a nenhum modelo microscópico específico. Para isso, deve-se construir o funcional F de GL que pode ser obtido por considerações puramente de simetria.

Consideremos, por exemplo, o caso de um líquido de Fermi com emparelhamento tipo onda p . Nesse caso, o parâmetro de ordem é uma matriz $d_{\alpha i}$:

$$d_{\alpha}(k) = d_{\alpha i} \hat{k}_i \quad (4.14)$$

(No caso do estado BW, por exemplo, $d_{\alpha i} = \delta_{\alpha i}$). Essa matriz transforma-se como vetor sob rotações de spin no índice α e sob rotações nas coordenadas no índice i . A energia livre F é um escalar e independe do referencial escolhido, sendo, desta forma, invariante sob rotações quaisquer. Além disso, é uma quantidade real e deve ser invariante perante conjugação complexa do parâmetro de ordem (reversão temporal K) e perante sua multiplicação por uma fase (invariância de calibre). Para montar a forma mais geral de F (sem incluir termos gradientes), devemos construir termos invariantes. Entretanto, o número de invariantes que podem ocorrer é limitado. Por exemplo, existe apenas um invariante de segunda ordem,

$$d_{\alpha i}^* d_{\alpha i} = \sum_{\alpha i} |d_{\alpha i}|^2 = \int \frac{d\Omega}{4\pi} \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) = \langle d_i^* d_i \rangle_m = \langle |d(k)|^2 \rangle_m, \quad (4.15)$$

onde utilizou-se a convenção da soma de índices. Em quarta ordem, existem cinco invariantes:

$$|d_{\alpha i} d_{\alpha i}|^2 = \left| \langle \mathbf{d}^2 \rangle_m \right|^2 \quad (4.16)$$

$$d_{\beta i}^* d_{\beta j}^* d_{\alpha i} d_{\alpha j} = \langle d_i^* d_j \rangle_m \langle d_i d_j \rangle_m \quad (4.17)$$

$$d_{\alpha i}^* d_{\beta i}^* d_{\alpha j} d_{\beta j} = \langle d_i^* d_j \rangle_m \langle d_i^* d_j \rangle_m \quad (4.18)$$

$$\left(\sum_{\alpha i} |d_{\alpha i}|^2 \right)^2 = \left(\langle |\mathbf{d}|^2 \rangle_m \right)^2 \quad (4.19)$$

$$d_{\alpha i}^* d_{\beta j}^* d_{\alpha j} d_{\beta i} = \langle d_i^* d_j \rangle_m \langle d_j^* d_i \rangle_m, \quad (4.20)$$

A energia livre F pode então ser escrita como

$$\begin{aligned} F = & \alpha d_{\alpha i}^* d_{\alpha i} + \beta_1 |d_{\alpha i} d_{\alpha i}|^2 + \beta_3 (d_{\alpha i}^* d_{\alpha i})^2 \\ & + \beta_4 d_{\alpha i}^* d_{\beta i} d_{\alpha j}^* d_{\beta j} + \beta_5 d_{\alpha i}^* d_{\beta i} d_{\beta j}^* d_{\alpha j} + \beta_6 d_{\alpha i}^* d_{\alpha j} d_{\beta i}^* d_{\beta j}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Os extremos de F são determinados pela equações

$$\frac{\delta F}{\delta d_{\alpha i}} = 0 \quad (4.22)$$

e a caracterização completa desses extremos depende das relações entre os coeficientes. Observa-se, no entanto, que esse funcional F permite a formação da fase A a altas pressões, para determinadas condições sobre os coeficientes.

4.2 Estados Supercondutores em Cristais

Como já visto, pode-se expandir os parâmetros de ordem supercondutores nas funções de base das representações irredutíveis do grupo de simetria pontual da Hamiltoniana microscópica efetiva. A energia livre F do sistema é então expressa em função dos coeficientes η_i da expansão do respectivo parâmetro de ordem supercondutor. O procedimento operacional, como sempre, consiste na construção de termos invariantes perante o grupo total de simetria do estado normal. Até ordem quártica, o funcional adquire a seguinte forma:

$$F = \sum_{\Gamma} \alpha_{\Gamma}(T) \sum_{i=1}^{d_{\Gamma}} \left| \eta_i^{(\Gamma)} \right|^2 + \sum_{\Gamma} f_{\Gamma}(\eta^4) + \dots, \quad (4.23)$$

onde Γ são as representações irredutíveis do grupo pontual do cristal. Os coeficientes $\alpha_{\Gamma}(T)$ dependem da temperatura e da pressão. Os termos de quarta ordem $f_{\Gamma}(\eta^4)$ devem ser definidos positivos para manter a estabilidade geral da energia livre. Acima de T_c , todos os coeficientes $\alpha_{\Gamma}(T) > 0$. O ponto de instabilidade do estado normal para o estado supercondutor é aquele onde um dos coeficientes se anula, ou seja, $\alpha_{\Gamma^*}(T_c) = 0$. Logo, próximo de T_c ,

$\alpha_{\Gamma^*}(T_c) \simeq \alpha_0(T - T_c)$ e $\alpha_{\Gamma}(T) > 0$ para $\Gamma \neq \Gamma^*$. Em $T = T_c$, o sistema torna-se instável para o desenvolvimento de todas as amplitudes $\{\eta_i^{(\Gamma^*)}\}$. No entanto, os termos de ordem superior do funcional selecionam os parâmetro de ordem do estado fundamental a partir dos muitos estados degenerados a T_c . Dessa forma, esses pontos de equilíbrio de F determinam a simetria do estado supercondutor abaixo de T_c .

Em tese, os parâmetros β dos termos de ordem quártica poderiam ser calculados no limite de acoplamento fraco [29]. No entanto, a introdução dos efeitos de acoplamento forte modifica os mesmos drasticamente. Uma das vantagens da formulação de GL é que os efeitos de acoplamento forte podem ser levados em conta através da introdução de parâmetros β indeterminados na energia livre, dependentes do material analisado.

Repare que podemos trocar o comportamento sob transformações de simetria das funções de base para os coeficientes η_i . Ou seja, os coeficientes η_i passam a se transformar como coordenadas no espaço funcional $\{\mathbf{d}(\mathbf{k})\}$. A reversão temporal age como $\eta \rightarrow \eta^*$ e a simetria de calibre como $e^{i\phi}\eta$.

Para exemplificar o procedimento, consideremos a forma do funcional de F correspondente às únicas representações bidimensionais E do grupo tetragonal ($G = D_{4h}$) (vide tabela - Apêndice D):

$$F = \alpha\eta\eta^* + \frac{\beta_1}{2}(\eta\eta^*)^2 + \frac{\beta_2}{2}|\eta\eta^*|^2 + \frac{\beta_3}{2}(|\eta_1|^4 + |\eta_2|^4). \quad (4.24)$$

Dependendo dos coeficientes β_i , a energia é mínima para soluções de três tipos:

$$\eta = (1, 0), \quad (0, 1), \quad (1, \pm 1), \quad (1 \pm i). \quad (4.25)$$

As soluções reais correspondem às classes $D_2(C_2) \times R$ e as soluções complexas à classe magnética $D_4(E)$ [26].

Muitas vezes ocorre que os η_i obtidos após a minimização (os quais definem o estado supercondutor) são continuamente degenerados. Em geral, a introdução de termos quárticos já promove a discretização dos η_i . No entanto, em alguns casos devem ser introduzidos termos de sexta ordem [29]. Não consideraremos estes casos em nosso estudo.