

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Teoria de Ginzburg-Landau para a Supercondutividade

Acadêmico: Gabriel Henrique Perin

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá, Novembro de 2014



Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Teoria de Ginzburg-Landau para a Supercondutividade

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Roberto Evangelista, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física

Acadêmico: Gabriel Henrique Perin

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá, Novembro de 2014

Sumário

Agradecimentos Resumo			ii iii
	1.1	Aspectos Históricos	1
	1.2	O que é a Supercondutividade	4
2	Teoria de Landau		8
	2.1	Física Estatística	8
	2.2	Teoria de Landau	10
	2.3	O Funcional de Landau	15
	2.4	O Critério de Ginzburg-Landau	18
3	Supercondutividade		21
	3.1	Introdução	21
	3.2	A Energia de Condensação	22
	3.3	Teoria de Ginzburg-Landau para Sistemas Homogêneos	27
	3.4	Teoria de Ginzburg-Landau para Sistemas Não Homogêneos	30
	3.5	Superfícies dos Supercondutores	32
Conclusões			35
Re	Referências Bibliográficas		

Agradecimentos

Meu sinceros agradecimentos ao prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista pela orientação deste trabalho.

Ao prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira pelas dicas valiosas e grande ajuda com a parte computacional.

A muitos amigos pelas dicas e ajuda com o texto.

E por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer minha família pelo apoio contínuo.

Resumo

Depois de mais de cem anos da descoberta da supercondutividade, é possível ver que este fenômeno, fascinante, ainda não pode ser totalmente explicado, trazendo muitos desafios pela frente. Exemplos disso são a falta de uma teoria que explique o fenômeno em todos os intervalos de temperatura e materiais que apresentam o fenômeno em altas temperaturas. O trabalho traz uma abordagem da teoria de Landau, que é uma teoria bem genérica, e expõe também uma explicação, tanto qualitativa quanto quantitativa, do fenômeno da supercondutividade. Isso é feito por meio da teoria de Ginzburg-Landau, na qual é possível conhecer as propriedades dos supercondutores com uma complexidade matemática bem reduzida, mostrando o efeito Meissner-Ochsenfeld, a densidade de elétrons supercondutores dentro do material, o comprimento de coerência, e a existência de um campo crítico capaz de destruir a supercondutividade.

Palavras chave: Supercondutividade, Ginzburg-Landau, Efeito Meissner-Ochsenfeld.

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho tem como objetivo trazer uma abordagem teórica da supercondutividade, que é um importante tópico da física contemporânea e de complexa formulação matemática, que envolve conceitos específicos de mecânica quântica e estatística e exigem laboratórios muito avançados para o estudo do ponto de vista experimental.

O objetivo aqui é abordar o fenômeno da supercondutividade, de maneira não muito complicada, sem recair nas dificuldades da formulação da mecânica quântica e da matemática avançada. Isso é possível utilizando a formulação de Ginzburg-Landau que possibilita entender e descrever o fenômeno de forma satisfatória tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo.

A formulação geral de Landau e a de Ginzburg-Landau são fenomenológicas, no sentido de que precisamos definir alguns conceitos, que a princípio não podemos justificar para podermos usar como ponto de partida nos cálculos, o que trará resultados surpreendentes.

1.1 Aspectos Históricos

Esse fenômeno fantástico foi descoberto por Heike Kamerlingh Onnes em 1911 (Figura 1.1). Onnes nasceu em Groningen, na Holanda, em 21 de setembro de 1853 e viveu até 21 de fevereiro de 1926. Durante sua vida, Onnes foi físico experimental da Universidade de Leiden, onde, em 1904, fundou o laboratório de criogenia que é conhecido hoje e altamente renomado na comunidade científica como *Kamerlingh Onnes Laboratory*.

Em seu laboratório, Onnes foi a primeira pessoa que conseguiu liquefazer o gás hélio em 1908. Como na época a medida de resistência elétrica de materiais estava em alta no meio científico, Onnes começou a investigar essas propriedades dos materiais utilizando o gás hélio para resfriar. Foi então que Onnes mediu a resistência do mercúrio e percebeu que a temperatura de 4,2 K a resistência ia a zero quando o material era percorrido por uma corrente elétrica (Figura 1.2).



Figura 1.1: Heike Kamerlingh Onnes. Fonte: <http://www.nobelpreis.org/english/physik/onnes.htm> Acessada em: 26/11/14

Então ele chamou esse material de supercondutor e, desde então, se emprega esse nome para materiais que, abaixo de uma determinada temperatura T_c , que difere de material para material, perdem totalmente a resistência elétrica. Dois anos depois, Onnes foi agraciado com o prêmio Nobel pela sua descoberta.

Em seguida, esse fenômeno foi observado também em alguns outros materiais. Alguns exemplos são o cádmio (0,52 K), alumínio (1,18 K), titânio (2,38 K), estanho (3,72 K), chumbo (7,20 K) e nióbio (9,25 K).

Após alguns anos sem resultados significativos, em 1933 os físicos W. Meissner e R. Ochsenfeld descobriram um fenômeno fascinante, que é a propriedade de expulsar todo o campo magnético interno quando se submete o material supercondutor a um campo magnético externo. Essa é uma propriedade típica de um diamagnético perfeito. Este fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner-Ochsenfeld.



Figura 1.2: Relação entre Resistência (ohms) e Temperatura (K) do Mercúrio (Hg) [1].

Logo em seguida, em 1935, os físicos irmãos H. e F. London, na tentativa de explicar o efeito Meissner-Ochsenfeld, elaboraram um modelo teórico baseado nas equações de Maxwell do eletromagnetismo, fazendo algumas suposições adicionais. A teoria explica a ausência do campo magnético interno quando se aplica um campo magnético externo, mas falha quando se tenta explicar a supercondutividade sem o campo magnético externo. Esse modelo ficou conhecido como teoria de London.

Mais tarde, em 1950, veio a explicação mais completa até então: trata-se de uma teoria fenomenológica, criada pelos físicos L.D. Landau e V.L. Ginzburg, baseada em observações experimentais e algumas propriedades que não podiam ser demonstradas na época. A teoria demonstrava de forma fascinante todas as propriedades conhecidas dos supercondutores. Essa é justamente a teoria de Ginzburg-Landau, que é o foco deste trabalho. A teoria foi, na verdade, uma adaptação da teoria de London, de 1935, que explica a transição de fase de segunda ordem do supercondutor [2,3].

Em 1957, surgiram os físicos J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer com o intuito de explicar o fenômeno usando uma nova teoria. Tratando a supercondutividade como um fenômeno puramente quântico, eles conseguiram desenvolver uma teoria completa explicando sua origem microscópica, que ficou conhecida como teoria BCS, em homenagem a seus nomes. Em 1972, os três físicos ganharam o Prêmio Nobel devido à importância de sua descoberta.

Com o decorrer dos anos, os cientistas buscaram desenvolver materiais que pos-

suíam temperatura de transição mais alta. Até meados de 1980, a temperatura crítica máxima atingida foi de 23 K em um composto de Nb_3 Ge. Até que, em 1986, essa marca foi ultrapassada. O alemão Johannes Georg Bednorz e o suíço Karl Alexander Müller foram os responsáveis por essa façanha, chegaram a uma temperatura de 30 K com o composto $Ba_xLa_5 - Cu_5O_{5(3-Y)}$. A descoberta teve grande impacto na comunidade científica, pois violava a teoria BCS e, mais tarde, em 1987, os dois ganharam o Prêmio Nobel. Essa classe de supercondutores foi chamada de High- T_c (alta temperatura) e a teoria BCS não é capaz de explicá-la.

O que é muito interessante, e que intrigava muito os físicos da época, é que os materiais supercondutores que possuem temperaturas críticas mais elevadas são cerâmicas, e as cerâmicas são isolantes a temperaturas ambientes.

Nos anos seguintes, a busca por temperaturas mais altas teve grandes avanços. Em 1987, os físicos americanos Paul Chu e Maw–Kuen Wu descobriram o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com temperatura crítica de 93 K.

Em 1988, os físicos conseguem chegar a marca de 110 K com um composto de Bi - Ca - Sr - Cu - O. E, em 1993, com o composto Hg - Ba - Ca - Cu - O chegaram a temperatura crítica de 135 K.

No decorrer da história vemos a importância deste fenômeno, fornecendo cinco Prêmios Nobel: Heike Kamerlingh Onnes, em 1913; J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer, em 1972; Brian Josephson, em 1973; Johannes Georg Bednorz e Karl Alexander Müller, em 1987, e Vitaly Ginzburg e Alexei Abrikosov em 2003. Sendo um fenômeno ainda não totalmente explicado, provavelmente ainda trará algumas novas descobertas e aplicações tecnológicas.

1.2 O que é a Supercondutividade

De maneira simples, pode se dizer que um material supercondutor é aquele que não possui resistência elétrica, ou seja, os elétrons percorrem livremente a rede cristalina do material, diferentemente dos condutores, que perdem energia na forma de calor devido à resistência elétrica. Em outras palavras, a resistividade ρ é zero e a condutividade σ é infinita. Uma outra característica desses materiais é que o campo magnético no interior de um supercondutor é zero. Portanto, a corrente circula sem a presença de campo. Essa propriedade, como foi dito, é conhecida como diamagnetismo perfeito. Podemos observar na figura 1.3 um esquema ilustrativo desse fenômeno.



Figura 1.3: Diamagnetismo perfeito. Para $T > T_c$, o campo penetra no material na fase normal; Para $T < T_c$, o campo é expulso, pois o material se torna supercondutor.

O diamagnetismo perfeito implica a seguinte relação, que será útil nos capítulos subsequentes:

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \tag{1.1}$$

em que ${\bf B}$ descreve a intensidade do campo magnético.

Quando o material passa a ter resistência zero ocorre uma transição de fase. Antes da transição, ele é um material normal (um metal condutor por exemplo) que possui resistência, e depois da transição, ele passa a ter características bem diferentes. Estes dois estados são chamados de "estado normal" e "estado supercondutor".

Quando o material está na fase supercondutora, ele expulsa todo o campo magnético interno, como dissemos, por causa do efeito Meissner-Ochsenfeld, que, porém, está limitado. Quando é aplicado um campo externo, para determinados valores do campo, a supercondutividade é destruída. Assim, o supercondutor pode ser classificado em dois tipos diferentes, o tipo I e o tipo II.

O supercondutor do tipo I é tal que, ao submetê-lo a um campo externo fraco, que é chamado de H, ele continua sendo um supercondutor, mas ao aumentar o campo, haverá um valor para o qual a supercondutividade será destruída. A esse valor da-se o nome de campo crítico, H_c , e, a partir dele, o campo começa a penetrar o material.

O supercondutor do tipo II, que é o mais comum, possui dois campos críticos, chamados de H_{c1} e H_{c2} , campo crítico inferior e superior, respectivamente. Quando se submete o material a um campo externo de baixa intensidade, o material continua apresentando o efeito Meissner-Ochsenfeld, consequentemente o campo interno é nulo. Ao aumentarmos o campo, chegando no primeiro campo crítico H_{c1} , o campo externo começa a penetrar no material, assim a magnetização começa a tender a zero conforme se aumenta H até que torna zero ao chegar a H_{c2} destruindo a supercondutividade, e a qualquer campo acima de H_{c2} o campo penetra no material normalmente.

A explicação para o estado termodinâmico entre H_{c1} e H_{c2} foi dada por Abrikosov. Ele mostrou que o campo magnético pode penetrar no supercondutor na forma de vórtices, que são regiões onde circulam supercorrentes em torno de um pequeno núcleo.



Figura 1.4: Gráficos de $H \times T$ para os supercondutores do tipo I (a) e II (b).

A figura 1.4 mostra gráficos de $H \times T$, que descreve o comportamento dos supercondutores do tipo I e II. No gráfico do tipo I a região interna é a do efeito MeissnerOchsenfeld e a externa é a fase normal. A do tipo II possui duas regiões que chamamos de Meissner-Ochsenfeld e Abrikosov.

Os materiais supercondutores possuem uma vasta área de aplicação tecnológica. Um dos exemplos mais conhecidos é o trem chamado MAGLEV, do inglês "levitação magnética", que "flutua" em cima dos trilhos, podendo chegar a 400 Km/h. Isso ocorre devido ao efeito Meissner-Ochsenfeld, pois os trilhos são compostos de eletroímãs e o trem possui imãs supercondutores fazendo com que eles se repelam e o trem flutue sobre os trilhos.

Os supercondutores possibilitam a fabricação de eletroímãs muito mais potentes, tendo muita utilidade em equipamentos de ressonância magnética, ressonância magnética nuclear a também em aceleradores de partículas, como é o caso do LHC.

Capítulo 2

Teoria de Landau

Este capítulo irá mostrar uma visão geral da teoria de Landau para as transições de fase, e nele serão definidos os conceitos de parâmetro de ordem e energia livre, que formam a base da teoria.

2.1 Física Estatística

A transição de fase pode ser entendida como uma alteração da simetria de um sistema no estado de equilíbrio, devido à variação de parâmetros externos como pressão, temperatura, volume etc. O estudo das transições de fase é um grande alvo da mecânica estatística, pois essas ocorrem com muita frequência na natureza. Portanto, entender seus princípios e efeitos, tanto qualitativamente como matematicamente, é de suma importância para compreendermos e descrevermos muitos fenômenos da natureza. Para analisar sistemas do ponto de vista microscópico devemos olhar para o seu hamiltoniano. Quando fazemos algumas operações de simetria no hamiltoniano, ele pode apresentar invariâncias, o que nos permite tirar informações sobre a estrutura e comportamento desse sistema. Em geral, sistemas em altas temperaturas apresentam uma fase desordenada, na qual há invariância quando se aplicam essas operações; mas, quando o sistema sofre uma transição de fase, alguma invariância é quebrada e a quantidade que não permanecer invariante é chamada de *parâmetro de ordem*.

Para podermos estudar sistemas microscópicos na mecânica estatística, devemos

primeiro definir e entender algumas grandezas. Uma delas, é a chamada *função de partição* [4,5]. Essa função é uma grandeza que descreve as quantidades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico. Ela possui dependência com a temperatura além de outros parâmetros. Resumidamente, a função de partição tem grande importância, pois as principais grandezas termodinâmicas podem ser determinadas a partir dela tais como energia livre, entropia, volume e pressão. A função de partição canônica é dada matematicamente por:

$$Z = \sum_{\gamma} e^{-H[\gamma]/K_b T} = \sum_{\gamma} e^{-H[\gamma]\beta}$$
(2.1)

em que γ são todos os microestados do sistema, $\beta = 1/K_B T$ e $\mathcal{H}[\gamma]$ é a hamiltoniana do sistema.

A energia livre de Helmholtz é dada por:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \tag{2.2}$$

A conexão com a termodinâmica é feita, justamente através da energia livre de Helmholtz. Usando:

$$F = U - TS$$
 e $dU = TdS - PdV + \mu dN$ (2.3)

obtemos a importante relação:

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN \tag{2.4}$$

Agora é possível identificar a pressão, entropia e potencial químico:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$
, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$ e $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$ (2.5)

Como se vê, a energia livre F(T) é uma função que matematicamente depende da temperatura, mas pode ser uma dependência não analítica. Significa dizer que a função F(T) possui descontinuidade em algum ou alguns pontos de sua derivada. Quando isso ocorre, dizemos que o sistema sofreu uma transição de fase.

Juntando as equações (2.1) e (2.2), temos:

$$F = -K_B T \ln\left[\sum_{\gamma} e^{-H[\gamma]/K_B T}\right].$$
(2.6)

Essa é a energia livre em função da temperatura que é dada por uma soma de exponenciais. Portanto, a existência de singularidades na derivada dessa função implica diretamente a existência de um limite termodinâmico, o que significa um número infinito de graus de liberdade de um sistema termodinâmico.

A energia livre, entretanto, poderá ter uma descontinuidade em suas derivadas. Se a descontinuidade for na primeira derivada dizemos que o sistema sofreu uma **transição de primeira ordem**, e se a descontinuidade for na segunda derivada dizemos que o sistema sofreu uma **transição contínua** ou uma **transição de segunda ordem**. Esses dois casos serão estudado mais a diante na teoria de Landau.

2.2 Teoria de Landau

Como vimos, o fato de a energia livre possuir singularidades torna possível tirar muitas informações sobre o sistema. A teoria de Landau visa exatamente isso. Landau elaborou sua teoria e tornou possível estudar e entender as transições de fase de um sistema analisando as singularidades da energia livre.

Para construir a teoria o passo mais importante é considerar que a energia livre pode ser desenvolvida em uma série de Taylor nas proximidades do ponto crítico e que ela seja dependente do parâmetro de ordem. Consideraremos um sistema representado pelo parâmetro de ordem m, na presença de um campo externo, h.

Consideramos, por exemplo, que a função possui uma simetria par, que é justificado pela simetria do sistema físico, ou seja, G(-m, h) = G(m, h). Se h for zero, temos:

$$G(m,T) = a(T) + \frac{1}{2}b(T)m^2 + \frac{1}{4}c(T)m^4 + \frac{1}{6}d(T)m^6 + \dots$$
(2.7)

Os termos a(T), b(T), c(T) e d(T) ainda são desconhecidos e os termos de ordem superior não serão significativos. Para fazer uma primeira análise, vamos considerar c(T) > 0 e d(T) > 0, e que b(T) pode mudar de sinal em uma determinada temperatura, que chamamos de T_c . Então, podemos escrever b(T) como:

$$b(T) = b_0 (T - T_c). (2.8)$$

O objetivo agora é analisar o ponto de equilíbrio da energia livre, então:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_T = b(T)m + c(T)m^3 + d(T)m^5.$$
(2.9)

Como queremos analisar o ponto de mínimo, devemos calcular:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_T = 0$$
 e $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial m^2}\right)_T > 0.$ (2.10)

Isso nos dá:

$$m\left[b(T) + c(T)m^2 + d(T)m^4\right] = 0.$$
 (2.11)

Desprezando o termo $d(T)m^4$, essa equação nos dá duas soluções possíveis:

$$m = 0$$
 e $m^2 = -\frac{b(T)}{c(T)}$. (2.12)

Agora devemos analisar os casos em que $T > T_c$ e $T < T_c$. Para temperatura $T > T_c$ a equação (2.11) permite somente a solução m = 0, o que resulta em um mínimo absoluto (Figura 2.1).



Figura 2.1: Gráfico genérico da energia em função do parâmetro de ordem para $T > T_c e c > 0$, onde b pode mudar de sinal.

Para $T < T_c$, a equação (2.11) permite duas soluções (2.13), além de m = 0 se tornar um máximo local (Figura 2.2):

(2.13)



Figura 2.2: Gráfico genérico da energia em função do parâmetro de ordem para $T < T_c, c > 0$ e d > 0, onde b pode mudar de sinal.

Notamos então que, ao diminuirmos a temperatura (passando por T_c), o sistema que estava desordenado, ou seja, m = 0, passa continuamente para uma fase ordenada $m = m_0$, caracterizando uma transição de fase contínua ou de segunda ordem. De maneira resumida podemos escrever:

$$m = \begin{cases} 0 & \text{se } T > Tc \\ \sqrt{\frac{b_0}{c(T_c)}} (T_c - T)^{\frac{1}{2}} & \text{se } T < Tc. \end{cases}$$
(2.14)

A partir daqui podemos calcular o calor específico do sistema, que também possui uma descontinuidade na transição. O calor específico é dado por:

$$C_H(T) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \tag{2.15}$$

Como depende da entropia devemos calculá-la.

$$S = -\left(\frac{\partial G\left(m\left(T\right), T\right)}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial G}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial T} + \frac{\partial G}{\partial T}\right)$$
(2.16)

$$\frac{\partial G}{\partial m} = 0$$
 (Equilibrio) e $\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial a}{\partial T} + \frac{1}{2}b_0m^2 + \frac{1}{4}\frac{\partial c}{\partial T}m^4$ (2.17)

Isso resulta em

$$S = S_0 - \frac{1}{2}b_0m^2 \tag{2.18}$$

Portanto:

$$C_H(T) = T \frac{\partial S_0}{\partial T} - T b_0 m \frac{\partial m}{\partial T}$$
(2.19)

$$C_{H}(T) = \begin{cases} C_{0}(T) & \text{se } T > Tc \\ C_{0}(T) + \frac{b_{0}^{2}}{2c}T & \text{se } T < Tc \end{cases}$$
(2.20)

A descontinuidade dada pela teoria será em $b_0^2 T_c/2c.$

Vamos analisar um outro caso agora. Suponhamos que b > 0 e d > 0, mas c pode mudar de sinal a uma determinada temperatura. Os cálculos são análogos aos anteriores. Para o caso em que $T > T_c$, temos a representação na figura 2.3 que possui dois mínimos simétricos (locais, não absolutos).

O caso em que $T < T_c$ está representado na figura 2.4. O gráfico possui dois mínimos simétricos além do m = 0. Isso mostra que o sistema passa descontinuamente de um estado m = 0 para um estado $m = m_0 \ (\neq 0)$.

Nesse caso (figura 2.4), podemos escrever:

$$G(m, T_c) = a(T_c) + \frac{1}{6}m^2d\left[\frac{3b}{d} + \frac{3}{2}\frac{c}{d}m^2 + m^4\right]$$
(2.21)

е

$$G(m, T_c) = a(T_c) + \frac{1}{6}m^2d\left[\left(m^2 - m_0^2\right)^2\right]$$
(2.22)

onde



Figura 2.3: Gráfico genérico da energia em função do parâmetro de ordem para $T > T_c$, b > 0 e d > 0, onde c pode mudar de sinal.



Figura 2.4: Gráfico genérico da energia em função do parâmetro de ordem para $T = T_c$ e $T < T_c$, b > 0 e d > 0, onde c pode mudar de sinal.

$$m_0 = -\frac{3c(T_c)}{4d}$$
 e $b(T_c) = \frac{3c^2}{16d} > 0$ (2.23)

Então, vemos que:

$$G(m_0, T_c) = G(0, T_c) \qquad \Rightarrow \qquad a(T_c) = 0 \tag{2.24}$$

Analisando as duas figuras anteriores, admitindo que $c < \theta$, vemos que a uma determinada temperatura o parâmetro de ordem é $m = \theta$ (mínimo absoluto) (Figura 2.3), mas ao diminuirmos o valor de c (tornando-o mais negativo), o sistema passa de um estado $m = \theta$ para um estado $m = m_{\theta}$ descontinuamente (Figura 2.4), caracterizando uma transição de fase de primeira ordem, antes que ocorra a transição de segunda ordem.

2.3 O Funcional de Landau

Elaboramos a teoria de Landau com bases mais sólidas se construirmos o funcional de Landau onde incorporamos uma dependência $m(\mathbf{r})$. O mínimo nos fornece o valor de equilíbrio do parâmetro de ordem e a energia do sistema; porém, o objetivo não é apenas este, visto que as flutuações também serão envolvidas. O funcional é construído supondo que nas proximidades do ponto crítico a variação do parâmetro de ordem é pequena e o mesmo deve estar de acordo com a simetria do problema (simetria de translação e rotação em que desprezamos os efeitos de rede). Desse modo podemos expandir o funcional em relação ao parâmetro de ordem e suas derivadas. O primeiro passo é introduzir a nova grandeza:

$$M = \int m(\mathbf{r})d^3(\mathbf{r}) \tag{2.25}$$

Agora vamos admitir que a energia livre pode ser escrita como a integral da densidade de energia livre, na forma

$$g[m(\mathbf{r}), T, h] = \frac{1}{V} \int d^{D}\mathbf{r} \{a(T) + \frac{1}{2}bm^{2}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4}cm^{4}(\mathbf{r}) + \dots + \frac{1}{2}f[\nabla m(\mathbf{r})]^{2} - h(\mathbf{r})m(\mathbf{r})\},$$
(2.26)

onde $[\nabla m(\mathbf{r})]^2$ representa as flutuações do sistema podendo alterar o valor da energia, D representa a dimensão do sistema e o termo $h(\mathbf{r}) m(\mathbf{r})$ vem da transformação de Legendre para a construção do potencial termodinâmico.

Determinando esses parâmetros é possível calcular os pontos críticos analogamente

ao que foi feito sessão anterior, mas, nesse caso, usando a derivada funcional, ou seja, com a equação de Euler-Lagrange, já que temos um funcional:

$$\frac{\partial g}{\partial m\left(\mathbf{r}\right)} - \sum_{i} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \frac{\partial g}{\partial\left(\nabla_{i}m\right)} = 0 \tag{2.27}$$

Considerando D = 3 e utilizando a equação (2.26) em (2.27), obtemos:

$$bm(\mathbf{r}) + cm^{3}(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}) - \sum_{i} \frac{\partial}{\partial x_{i}} (f \nabla m(\mathbf{r})) = 0 \qquad (2.28)$$

e, portanto,

$$h(\mathbf{r}) = bm(\mathbf{r}) + cm^{3}(\mathbf{r}) - f\nabla^{2}m(\mathbf{r})$$
(2.29)

Como pode ser visto, admitindo $\nabla^2 m(\mathbf{r}) = \theta e h(\mathbf{r}) = \theta$, recaímos no caso anterior onde não se tem a dependência espacial.

A fim de analisar o comportamento do sistema, vamos considerar uma perturbação do tipo $h_0 \delta(\mathbf{r})$. O significado dessa perturbação pode ser exemplificado com um sistema de spin onde alteramos o estado de apenas um spin e analisamos o comportamento dos demais ao seu redor. Então, o sistema que inicialmente possuía um parâmetro de ordem $m(\mathbf{r})$ passa a ter o parâmetro $m_0(T) + \phi(\mathbf{r})$, e $\phi(\mathbf{r})$ será o resultado dessa perturbação.

Partindo da equação (2.29), obtemos:

$$h_0 \delta(\mathbf{r}) = b \left[m_0 + \phi(\mathbf{r}) \right] + c \left[m_0^3 + 3m_0^2 \phi(\mathbf{r}) + 3m_0 \phi(\mathbf{r})^2 + \phi(\mathbf{r})^3 \right] - f \nabla^2 \left[m_0 + \phi(\mathbf{r}) \right]$$
(2.30)

Considerando só os termos lineares de ϕ , já que ele por hipótese é pequeno, temos:

$$h_0\delta(\mathbf{r}) = b(m_0 + \phi(\mathbf{r})) + c(m_0^3 + 3m_0^2\phi(\mathbf{r})) - f\nabla^2\phi(\mathbf{r})$$
(2.31)

O objetivo agora é analisar o comportamento de ϕ . No entanto, devemos achar uma forma de resolver a equação diferencial. Podemos escrever a equação (2.31) na forma:

$$\begin{cases} \nabla^2 \phi\left(\mathbf{r}\right) - \frac{b}{f} \phi\left(\mathbf{r}\right) = -\frac{h_0}{f} \delta\left(\mathbf{r}\right) & T > T_c \quad m_0 = 0\\ \nabla^2 \phi\left(\mathbf{r}\right) + \frac{2b}{f} \phi\left(\mathbf{r}\right) = -\frac{h_0}{f} \delta\left(\mathbf{r}\right) & T < T_c \quad m_0 = -\frac{b}{c} \end{cases}$$
(2.32)

Ou de maneira mais geral, na forma compacta

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - \alpha \frac{b}{f} \phi(\mathbf{r}) = -\frac{h_0}{f} \delta(\mathbf{r})$$
(2.33)

Isso nos possibilita escrever:

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) G\left(\mathbf{r}\right) = -4\pi\delta\left(\mathbf{r}\right) \tag{2.34}$$

que é a equação de onda de Helmholtz, onde admitimos

$$G(r) = \frac{4\pi f}{h_0} \phi(r) \qquad e \qquad K^2 = -\frac{\alpha b}{f}$$
(2.35)

Uma maneira de resolver a equação (2.33) é empregando a transformada de Fourier.

$$\mathcal{L}\{\left(\nabla^2 + k^2\right)G(\mathbf{r})\} = \mathcal{L}\{-4\pi\delta(\mathbf{r})\}$$
(2.36)

Resolvendo a equação transformada, obtemos:

$$G\left(\mathbf{q}\right) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{q^2 - k^2}$$
(2.37)

O resultado final, portanto, é obtido através da transformada de Fourier inversa:

$$\mathcal{L}^{-1}\{G(\mathbf{q})\} = \mathcal{L}^{-1}\{\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\frac{1}{q^2 - k^2}\}$$
(2.38)

$$G\left(\mathbf{r}\right) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - k^2} d^3\mathbf{q}$$
(2.39)

Utilizando a técnica de resíduos para resolver esta integral com as condições de contorno apropriadas, obtemos:

$$G\left(r\right) = \frac{e^{-ikr}}{r} \tag{2.40}$$

Como foi proposto na equação (2.35), o resultado final adquire a forma

$$\phi\left(r\right) = \frac{h_0}{4\pi f r} e^{-ikr} \tag{2.41}$$

Na equação (2.32), as equações foram divididas para temperatura maior e menor que T_c ; entretanto, é apropriado fazer o mesmo com o resultado final:

$$\begin{cases} \phi(r) = \frac{h_0}{4\pi f r} e^{-r/\xi(T)} \quad para \quad T > T_c \\ \phi(r) = \frac{h_0}{4\pi f r} e^{-r/\xi(T)} \quad para \quad T < T_c \end{cases}$$
(2.42)

onde

$$\begin{cases} \xi(T) = \sqrt{\frac{f}{b(T)}} & para \quad T > T_c \\ \xi(T) = \sqrt{-\frac{f}{2b(T)}} & para \quad T < T_c \end{cases}$$
(2.43)

A expressão $\xi(T)$ é chamada de comprimento de correlação. Esse parâmetro indica uma distância típica que o parâmetro de ordem varia quando se submete o sistema a uma perturbação. Para o caso do spin usado de exemplo anteriormente, seria dizer que o comprimento de correlação mede a distância que a perturbação alcança, ou em outras palavras, até que distância os spins vizinhos serão afetados.

Lembrando que $b(T) = b_0(T - T_c)$, podemos ver que, na transição de fase, o comprimento de correlação é divergente e independente do caminho (aumentando ou diminuindo a temperatura).

$$\xi\left(T\right) \propto |T - T_c|^{-\nu} \tag{2.44}$$

em que ν é um expoente crítico relacionado com a temperatura. Esse expoente crítico deve obedecer a lei de Josephson:

$$\nu D = 2 - \alpha \tag{2.45}$$

em que D é a dimensionalidade do sistema, e α é um expoente crítico ligado ao calor específico. Portanto podemos ver que a dimensão tem papel muito importante nesse caso.

2.4 O Critério de Ginzburg-Landau

Considerando que o parâmetro de ordem possa variar, é possível escrever uma função de correlação, que representa a variação do parâmetro de ordem em relação ao valor médio:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{m}(\mathbf{r}) \mathbf{m}(\mathbf{0}) \rangle - \langle \mathbf{m}(\mathbf{r}) \rangle \langle \mathbf{m}(\mathbf{0}) \rangle$$
(2.46)

A teoria de Landau é uma teoria de campo médio e nessa aproximação é preciso substituir o parâmetro de ordem que varia por um que possui valor médio constante. Portanto a aproximação será boa se as flutuações do parâmetro de ordem em relação ao valor médio forem pequenas [6].

Matematicamente a imposição é:

$$\frac{\int_{\Omega_{\xi}} d^{D} r \left[\langle \mathbf{m} \left(\mathbf{r} \right) \mathbf{m} \left(\mathbf{0} \right) \rangle - \langle \mathbf{m} \left(\mathbf{r} \right) \rangle \langle \mathbf{m} \left(\mathbf{0} \right) \rangle \right]}{\int_{\Omega_{\xi}} d^{D} r m_{0}^{2}} \ll 1$$
(2.47)

A região de integração é uma hiperesfera de dimensão D e raio ξ . Sabemos da sessão anterior que:

$$m_0^2 \propto |T - T_c|^{2\beta}$$
 e $\Gamma(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/\xi}}{r^{D-2}}$ (2.48)

Resolvendo o numerador, temos:

$$\int_{\Omega_{\xi}} d^{D} r \Gamma(r) = D \int_{0}^{\xi} B r^{D-1} e^{-r/\xi} r^{-(D-2)} dr$$
(2.49)

pois a hiperesfera tem a forma $\Omega_{\xi} = Br^D$ em que B é uma constante. Introduzindo o novo parâmetro $x = r/\xi$, obtemos:

$$\int_{\Omega_{\xi}} d^D r \Gamma(r) = BD \int_0^1 \xi^2 x e^{-x} dx \simeq B\xi^2$$
(2.50)

Agora, a integral do denominador:

$$\int_{\Omega_{\xi}} d^{D} r m_{0}^{2} = m_{0}^{2} B \xi^{D} \propto |T - T_{c}|^{2\beta} B \xi^{D}$$
(2.51)

Por último substituímos os dois resultados em (2.47) e obtemos:

$$\frac{BD\xi^{2-D}}{B\left|T-T_{c}\right|^{2\beta}} \ll 1 \tag{2.52}$$

lembrando que $\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}$:

$$|T - T_c|^{(D\nu - 2\beta - 2\nu)} \ll 1 \tag{2.53}$$

Considerando que $T \to T_c$, a condição acima só será satisfeita se o expoente for positivo, então:

$$D > 2 + \frac{2\beta}{\nu} \tag{2.54}$$

Na teoria de Landau os expoentes críticos são dados por $\beta = 1/2$ e $\nu = 1/2$. Vemos então que para a boa validade da teoria temos que ter D > 4. Se D < 4, em geral a teoria não é uma boa aproximação, devido ao fato de que as flutuações não podem ser desprezadas. É importante ressaltar que a condição exposta acima também nos permite analisar a região de temperatura na qual a aproximação de campo médio é válida.

Capítulo 3

Supercondutividade

3.1 Introdução

A teoria introduzida por Ginzburg e Landau foi elaborada em 1950, para descrever a transição de fase de um supercondutor de um ponto de vista termodinâmico, por meio de uma teoria fenomenológica. Anos mais tarde foi elaborada uma teoria mais consistente, construída a partir dos pilares da mecânica quântica, que recebeu o nome de BCS. O modelo de Ginzburg-Landau é muito geral, podendo ser modificado e aplicado em diversas áreas da física, entre elas, transições de fase de cristal líquido e magnetismo. A proposta dessa teoria é introduzir a função de onda ψ (**r**) como parâmetro, no entanto $|\psi$ (**r**)|² representa a densidade de elétrons supercondutores, n_s (**r**). A teoria é desenvolvida utilizando o método variacional e fazendo a expansão em série da densidade de energia livre $|\psi$ (**r**)|² e $|\nabla \psi$ (**r**)|², que nos conduz a equações diferenciais não lineares envolvendo ψ (**r**). O resultado foi a generalização da teoria de London para o caso em que n_s (**r**) varia no espaço. No entanto, o modelo de London foi substituído pelo de Ginzburg-Landau. Devemos nos lembrar que para a validade da teoria de Ginzburg-Landau deve ser considerado que nas proximidades da temperatura de transição a função de onda ψ (**r**) varia muito pouco.

A teoria ganhou importância devido ao tratamento macroscópico do supercondutor, que enfatiza o papel da energia livre, ao invés da complexa mecânica quântica abordada na BCS. O modelo mostra de forma qualitativa o comportamento das supercorrentes e nos proporciona um entendimento das consequências das propriedades quânticas em escala macroscópica.

A consideração crucial da teoria é que para o supercondutor o parâmetro de ordem é representado pela função de onda macroscópica, que é uma grandeza complexa e varia no espaço.

Como já foi dito, teoria de Ginzburg-Landau foi desenvolvida antes da teoria microscópica. No entanto, em 1959, Gor'kov mostrou que para certas regiões de temperatura e campo magnético as equações de Ginzburg-Landau são uma consequência da teoria microscópica.

Esse capítulo irá abordar o fenômeno da supercondutividade com o modelo de Ginzburg-Landau que é estudado do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico. Serão apresentados, inicialmente, sistemas homogêneos e, depois, não homogêneos (dependência espacial) além de algumas propriedades adicionais.

3.2 A Energia de Condensação

A partir dessas informações, podemos começar a desenvolver algumas propriedades termodinâmicas importantes.

A primeira lei da termodinâmica é expressa matematicamente como dU = dQ + dW. Sabemos que dQ = TdS e, para um material magnético, o trabalho realizado por um campo é definido como $dW = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ [7]. Portanto, podemos escrever

$$dU = TdS + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \tag{3.1}$$

Analogamente ao -PdV para um gás. Com essa relação podemos escrever as energias livres de Helmholtz e Gibbs respectivamente na forma

$$\begin{cases}
F = U - TS \\
G = U - TS - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}
\end{cases}$$
(3.2)

е

$$\begin{cases} dF = -SdT + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \\ dG = -SdT - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \end{cases}$$
(3.3)

Uma alternativa para se estudar as propriedades de um supercondutor é considerar uma bobina, que possui uma amostra supercondutora em seu interior [8]. Nesse caso, o campo interno de um solenoide ao longo de uma amostra cilíndrica pode ser escrito como

$$\mathbf{H} = \frac{N}{L} I \mathbf{e}_z \tag{3.4}$$

onde N/L é o número de voltas da bobina por unidade de comprimento, I é a corrente e \mathbf{e}_z é o versor que indica a direção do campo (eixo do cilindro).

O trabalho total realizado dW é dado por

$$dW = -N\varepsilon I dt \tag{3.5}$$

Pela lei de Faraday, $\varepsilon = -\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)$, temos

$$dW = N\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)Idt\tag{3.6}$$

ou

$$dW = NId\Phi \tag{3.7}$$

Como $\phi = AB$, então $d\phi = AdB$

$$dW = NIAdB \tag{3.8}$$

Utilizando a relação (3.4) podemos escrever

$$dW = NV\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} \tag{3.9}$$

Como $\mathbf{B} = \mu_{\mathbf{0}} (\mathbf{M} + \mathbf{H}) e d\mathbf{B} = \mu_{\mathbf{0}} (d\mathbf{M} + d\mathbf{H}), então$

$$dW = \mu_0 V \left(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} \right)$$
(3.10)

onde A é a área, V é o volume, ε é a força eletromotriz induzida e Φ é o fluxo magnético.

Vemos que o trabalho realizado pode ser dividido em duas partes, a primeira $(\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M})$ representa o trabalho magnético por unidade de volume realizado pela bobina sobre a amostra. O segundo termo $(\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H})$ representa o trabalho por unidade de volume realizado pela bobina caso não tivesse amostra. Ou podemos dizer que o segundo termo é o trabalho de auto-indução da bobina.

Caso a bobina não tenha amostra, a magnetização é nula e o campo magnético se torna $\mu_0 \mathbf{H}$. Vemos então que o trabalho realizado pela bobina representa o ganho de energia eletromagnética no vácuo

$$E_B = \frac{1}{2\mu_0} \int B^2 d^3 r$$
 (3.11)

Voltando então à energia interna, agora que é conhecido o trabalho realizado por uma bobina, escrevemos

$$dU = TdS + \mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \tag{3.12}$$

onde U é a energia interna e TdS é a energia térmica. Analisando a equação (3.12), vemos que a energia é função da entropia e da magnetização, ou seja, $U = U(S, \mathbf{M})$. Com isso, obtemos a temperatura e o campo magnético:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathbf{M}} \qquad \mathbf{e} \qquad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{M}}\right)_S \tag{3.13}$$

Mas do ponto de vista experimental é difícil trabalhar com entropia e magnetização fixa, portanto é mais conveniente escrevermos as energias livres de Gibbs e Helmholtz por meio das relações (3.3) que dependem de (T, \mathbf{M}) e (T, \mathbf{H}) , respectivamente.

Obtemos então uma expressão para a energia que depende de $T \in \mathbf{H}$. A energia livre de Gibbs é a usual pois as variáveis $T \in \mathbf{H}$ são facilmente controlada em laboratório:

$$dG = -SdT - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \tag{3.14}$$

Podemos agora obter a entropia e a magnetização em termos de G

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}} \qquad \mathbf{e} \qquad \mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}}\right)_T \tag{3.15}$$

A energia livre de Gibbs também nos permite calcular a diferença de energia entre

o estado supercondutor e o estado normal. Isso é possível integrando-a na região indicada na figura (3.1) que é uma reta vertical. Isso devido a essa reta não ter variação de temperatura. No entanto, significa que será obtida uma energia de campo magnético a uma temperatura fixa para anular a supercondutividade:

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \int dG = -\mu_0 V \int_0^{H_c} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$$
(3.16)



Figura 3.1: Região de integração (reta vertical) para se obter a diferença de energia entre o estado normal e o estado supercondutor.

Analisando agora o supercondutor do tipo I, sabemos que para o efeito Meissner-Ochsenfeld $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, devido ao diamagnetismo perfeito. Com essa propriedade, podemos obter

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 V \frac{H_c^2}{2}$$
(3.17)

Devido ao equilíbrio termodinâmico entre as duas fases, sabemos que:

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c) \tag{3.18}$$

Podemos fazer o mesmo procedimento para o material no estado normal:

$$G_n(T, H_c) - G_n(T, 0) = \int dG = -\mu_0 V \int_0^{H_c} M dH \approx 0$$
 (3.19)

O resultado é aproximadamente zero devido ao metal no estado normal, possuir magne-

tização desprezível. Então a diferença de energia livre entre o estado normal e o estado supercondutor, a campo zero, é dado por:

$$G_s(T,0) - G_n(T,0) = -\mu_0 V \frac{H_c^2}{2}$$
(3.20)

Obtemos então, uma importante expressão. O termo $\mu_0 \frac{H_c^2}{2}$ é chamado de energia de condensação. Representa o ganho de energia por unidade de volume para se passar do estado normal para o supercondutor. Para exemplificar, temos o nióbio que possui $T_c = 9K$ e $H_c = 160kA/m$ ($B_c = 0, 2T$). Então, sua energia de condensação é de $16, 5KJ/m^3$.

Calculamos, agora, a energia de condensação para o supercondutor do tipo II. Podemos usar o mesmo procedimento. Mas, para facilitar, consideramos o resultado da integral como sendo a área abaixo do gráfico de M em função de H (figura 3.2):



Figura 3.2: Gráfico de $H \times M$, que pode ser utilizado na integração para se obter a energia de condensação, para o supercondutor do tipo I e II.

$$G_{s}(T, H_{c2}) - G_{s}(T, 0) = \mu_{0} V \int_{0}^{H_{c2}} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$$
(3.21)

Além disso, é possível escrever o valor de H_c por meio da integral

$$\frac{1}{2}H_c^2 = \int_0^{H_{c^2}} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$$
(3.22)

Obtemos então

$$G_s(T, H_{c2}) - G_s(T, 0) = -\mu_0 V \frac{H_c^2}{2}$$
(3.23)

Da mesma forma,

$$G_s(T,0) - G_n(T,0) = -\mu_0 V \frac{H_c^2}{2}$$
(3.24)

é obtido, um resultado semelhante ao anterior.

Para encerrar a seção, podemos calcular mais uma grandeza muito importante que é a entropia. Utilizando a relação $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}$ encontramos a entropia por unidade de volume do supercondutor do tipo I

$$s_s(T, H_c) - s_n(T, H_c) = -\mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}$$
(3.25)

Isso mostra que em geral a transição de fase é de primeira ordem. Mas quando a diferença de entropia vai a zero, a transição, neste caso, é de segunda ordem.

3.3 Teoria de Ginzburg-Landau para Sistemas Homogêneos

Finalmente chegamos então no desenvolvimento da teoria de Ginzburg-Landau [9, 10]. Esse modelo segue o que foi apresentado do capítulo 2, mas com o intuito de estudar a transição de fase do supercondutor, já que na teoria de Landau foi mostrada uma forma totalmente genérica.

Ginzburg e Landau postularam que no supercondutor existe um parâmetro de ordem denotado por ψ . Esse parâmetro representa a quantidade física que caracteriza o sistema. Em um dado material, acima de uma determinada temperatura que chamamos de T_c (temperatura de transição), ele se encontra no estado normal, ou seja, ψ é nulo. Abaixo dessa temperatura, o material se encontra no estado supercondutor, no qual ψ não é mais zero. Matematicamente, podemos escrever

$$\psi = \begin{cases} 0 & \text{se } T > Tc \\ \psi(T) \neq 0 & \text{se } T < Tc \end{cases}$$
(3.26)

em que ψ pode ser um número complexo.

Ginzburg e Landau postularam também que a energia livre depende do parâmetro de ordem. Mas como ψ pode ser um número complexo, a energia dependerá somente do $|\psi|$. Portanto, considerando que a energia varia pouco perto do ponto de transição, é possível escreve-la por meio de uma série de potências:

$$f_s(T) = f_n(T) + a(T) |\psi|^2 + \frac{1}{2}b(T) |\psi|^4 + \dots$$
(3.27)

em que f = F/N e $f_s(T)$ e $f_n(T)$ são as energias livres do estado supercondutor e normal, respectivamente. As quantidades a e b são parâmetros fenomenológicos, que portanto só podem ser determinados experimentalmente. Para prosseguirmos nos cálculos, vamos considerar que os parâmetros dependam da temperatura, ou seja, a = a(T) e b = b(T). Além disso, é preciso considerar que b(T) > 0 pois, caso contrário, a função $f_s(T)$ não possuiria mínimo e, consequentemente, não teria transição de fase. Analogamente ao que foi feito no capítulo 2, podemos considerar que além de b(T) > 0, a(T) muda de sinal em uma determinada temperatura:

$$a(T) = a_0 (T - T_c) \tag{3.28}$$

Analisando o gráfico da figura 3.3, vemos que para $T > T_c$ temos apenas um valor de mínimo, com $\psi = 0$. Já para $T < T_c$ temos dois mínimos simétricos. A condição de mínimo que deve ser estabelecida é que

$$\frac{\partial f_s}{\partial \psi} = 0 \tag{3.29}$$

Depois de pequenas manipulações algébricas podemos escrever

$$|\psi| = \begin{cases} \left(\frac{a_0}{b}\right)^{1/2} (T_c - T)^{1/2} & \text{se } T < Tc \\ 0 & \text{se } T > Tc \end{cases}$$
(3.30)

A curva de $|\psi|$ em função de T é mostrada na figura (3.4).



Figura 3.3: Gráfico genérico da energia livre em função do parâmetro de ordem para $T < T_c$ e $T > T_c$ em que b > 0 e a pode mudar de sinal.



Figura 3.4: Parâmetro de ordem em função da temperatura.

Note que o parâmetro de ordem em T = 0 é máximo e vai diminuindo ao se aumentar a temperatura. Quando a temperatura se torna T_c ocorre uma mudança bruta. Isso é tipico de transições de fase de segunda ordem, igualmente obtida na teoria de Landau.

O valor de energia mínima corresponde ao ψ que é dado por (3.30). Podemos então

substituir na expressão (3.27) para sabermos a diferença de energia livre entre o estado supercondutor e o estado normal. Isso corresponde exatamente à energia de condensação:

$$f_s(T) - f_n(T) = -\frac{a_0^2 (T - T_c)^2}{2b} = -\mu_0 \frac{H_c^2}{2}$$
(3.31)

em que foi usada a equação (3.20). Então, perto de T_c :

$$H_c = \frac{a_0}{\left(\mu_0 b\right)^{1/2}} \left(T_c - T\right)$$
(3.32)

Definido Δf e utilizando a expressão $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$, obtemos a entropia por unidade de volume do sistema, para $T < T_c$.

$$s_s(T) - s_n(T) = \frac{a_0^2}{b} (T_c - T)$$
(3.33)

Por último, podemos ainda obter a capacidade térmica por unidade de volume do sistema, por meio de $C_V = T \frac{\partial s}{\partial T}$

$$C_{Vs} - C_{Vn} = \begin{cases} T\left(\frac{a_0^2}{b}\right) & \text{se } T < Tc \\ 0 & \text{se } T > Tc \end{cases}$$
(3.34)

Portanto, a descontinuidade será em

$$\Delta C_V = T_c \frac{a_0^2}{b} \tag{3.35}$$

Para metais normais a baixas temperaturas, a capacidade térmica depende linearmente da temperatura, na forma $C_{Vn} = \gamma T$, onde γ é chamada de constante de Sommerfeld. Podemos ver na figura (3.5) a capacidade térmica em função da temperatura.

3.4 Teoria de Ginzburg-Landau para Sistemas Não Homogêneos

Podemos elaborar essa teoria de maneira mais completa, se considerarmos que o parâmetro de ordem depende da posição. No entanto, teremos um sistema não homogêneo. Com isso teremos, ao invés de ψ , uma ψ (**r**).



Figura 3.5: Capacidade térmica em função da temperatura.

Novamente é possível escrever a energia livre como uma série de potências. Mas devido à dependência espacial do parâmetro de ordem, surgirá um gradiente:

$$f_{s}(T) = f_{n}(T) + \frac{\hbar^{2}}{2m^{*}} \left| \nabla \psi(\mathbf{r}) \right|^{2} + a(T) \left| \psi(\mathbf{r}) \right|^{2} + \frac{1}{2} b(T) \left| \psi(\mathbf{r}) \right|^{4}$$
(3.36)

Vemos que ao considerar que ψ não dependa de \mathbf{r} , a energia irá recair no caso do sistema homogêneo. O parâmetro m^* determina o custo de energia associado ao gradiente de $\psi(\mathbf{r})$. Este parâmetro possui dimensão de massa e pode ser entendido como uma massa efetiva de um sistema quântico com função de onda macroscópica $\psi(\mathbf{r})$.

É possível ainda escrever

$$F_{s}(T) = F_{n}(T) + \int \left(\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}} |\nabla\psi(\mathbf{r})|^{2} + a(T) |\psi(\mathbf{r})|^{2} + \frac{1}{2}b(T) |\psi(\mathbf{r})|^{4}\right) d^{3}r \qquad (3.37)$$

que é um funcional. Para minimizar essa energia podemos considerar a variação infinitesimal de $\psi(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r}) \tag{3.38}$$

Avaliando a mudança de energia livre total devido
a $\delta\psi$ e tornando os termos lineares, obtemos

$$\delta F_s = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\nabla \delta \psi^* \right) \cdot \left(\nabla \psi \right) + \delta \psi^* \left(a\psi + b\psi \left| \psi^2 \right| \right) \right] d^3r + \\ + \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\nabla \psi^* \right) \cdot \left(\nabla \delta \psi \right) + \left(a\psi^* + b\psi^* \left| \psi^2 \right| \delta \psi \right) \right] d^3r$$
(3.39)

Os dois termos que envolvem gradientes podem ser integrados por partes, obtendo assim

$$\delta F_s = \int \delta \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a\psi + b\psi \left| \psi^2 \right| \right) d^3 r + \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a\psi + b\psi \left| \psi^2 \right| \right)^* \delta \psi d^3 r$$
(3.40)

A condição para que $\psi(\mathbf{r})$ produza um mínimo de energia é que $\delta F = 0$ para qualquer variação arbitrária $\delta \psi(\mathbf{r})$. A equação (3.40) só é satisfeita quando

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi + a\psi + b\psi\left|\psi^2\right| = 0 \tag{3.41}$$

Essa equação corresponde a equação de Schrödinger não linear, devido ao segundo termo entre parênteses.

3.5 Superfícies dos Supercondutores

A equação de Schrödinger obtida na sessão anterior possui muitas aplicações importantes. Para ser resolvida aqui, podemos considerar a junção de dois metais, um no estado normal e um no estado supercondutor. Considerando que a junção esteja no plano yz, o metal normal em x < 0 e o metal supercondutor em x > 0, a equação se torna unidimensional

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + a(T)\psi(x) + b(T)\psi^3(x) = 0$$
(3.42)

Sabemos que para x < 0, $\psi = 0$ e para x > 0, $\psi \neq 0$. Então a condição de contorno se torna $\psi(0) = 0$.

A solução para esta equação é dada por:

$$\psi\left(x\right) = \psi_0 tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi\left(T\right)}\right) \tag{3.43}$$

De fato, essa $\psi(x)$ satisfaz a equação (3.42) com $\psi(0) = 0$ e $\psi(x \to \infty) = \psi_0$. O gráfico da solução é esboçado na figura (3.6), em que ψ_0 é o valor do parâmetro de ordem máximo (longe da superfície) e $\xi(T)$ é definido como



 $\xi\left(T\right) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^* \left|a\left(T\right)\right|}\right)^{1/2} \tag{3.44}$

Figura 3.6: Parâmetro de ordem perto de uma superfície.

Em conformidade com o que foi dito no capítulo 2, a quantidade $\xi(T)$ possui unidade de comprimento e é chamada de *comprimento de coerência de Ginzburg-Landau*. Esse é um parâmetro físico muito importante do supercondutor. A figura (3.6) mostra que quando o parâmetro de ordem sofre um distúrbio, ele irá decair um comprimento característico que é o $\xi(T)$. Em outras palavra, fornece a escala típica de variação espacial do parâmetro de ordem.

Se utilizarmos ainda a relação $a = a_0 (T - T_c)$, podemos escrever

$$\xi(T) = \xi(0) |t|^{-1/2} \tag{3.45}$$

em que

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{3.46}$$

O termo t é chamado de temperatura reduzida. Isso mostra que em $T = T_c$ o comprimento de coerência diverge e que a divergência é caracterizada por um expoente crítico 1/2. Expoentes desse tipo são característicos de teorias de campo médio, como sugere o modelo de Ginzburg-Landau.

Conclusões

O trabalho abordou de forma didática e simplificada a teoria de Landau e a aplicação ao fenômeno da supercondutividade, utilizando a formulação de Ginzburg-Landau. Apesar de ser uma teoria fenomenológica, ela explica de maneira fantástica os fenômenos do supercondutor. Partindo da energia livre e com algumas manipulações algébricas foi possível demonstrar o que se pretendia.

Desenvolvendo os cálculos a partir da energia livre, foi demonstrado que a supercondutividade está associada a uma densidade de elétrons supercondutores e quanto maior essa densidade, maior será a supercondutividade. Associado a isso, está o comprimento de coerência que surge como parâmetro natural quando é resolvida a equação diferencial para ψ , tornando esse um dos resultados mais importantes da teoria.

Um ponto importante é que não precisamos conhecer os parâmetros fenomenológicos. Esses parâmetros dependem da temperatura, além de variar de material para material. Mas mesmo assim é possível deduzir as propriedades do supercondutor.

E, por último, podemos ver que é possível abordar e compreender o fenômeno razoavelmente aprofundado com um nível matemático relativamente simples.

Referências Bibliográficas

- H. K. Onnes, "Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium," *Nobel Lecture*, Dec 1913.
- [2] B. Costa, "Supercondutividade: um século de desafios e superações," Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 34, pp. 2602–1 a 2602–15, Apr 2012.
- [3] S. Pereira, "100 anos de supercondutividade e a teoria de Ginzburg-Landau," Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 35, p. 1313, Mar 2013.
- [4] R. V. Clarim, "Teoria de Landau-Ginzburg para o estado supercondutor nemático," Master's thesis, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- [5] B. F. Teixeira, "Dualidade na teoria de Landau-Ginzburg da supercondutividade," Master's thesis, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [6] J. M. Yeomans, Statistical Mechanics of Phase Transitions. Oxford Science Publications, 1st ed., 1992.
- [7] H. B. Callen, Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics. John Wiley & Sons, 2nd ed., 1985.
- [8] J. F. Annett, Superconductivity, Superfluids and Condensates. Oxford University Press, 1st ed., 2004.
- [9] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity. McGraw-Hill Kogakusha, international student edition ed., 1975.
- [10] D. R. Tilley and J. Tilley, Superfluidity and Superconductivity. Van Nostrand Reinhold, 2nd ed., 1986.