Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

Scuola di Scienze Dipartimento di Fisica e Astronomia Corso di Laurea in Fisica

### LA TEORIA GINZBURG-LANDAU DELLA SUPERCONDUTTIVITÀ

Relatore: Prof. Elisa Ercolessi Presentata da: Anna Tassetti

Anno Accademico 2017/2018

A Maria Teresa e Pietro

# Abstract

La tesi presenta la trattazione della teoria di Ginzburg-Landau sulla superconduttività.

Nel primo capitolo si introducono gli aspetti fenomenologici della superconduttività per mezzo di formulazioni derivate dalla meccanica classica: il diamagnetismo perfetto, l'effetto Meissner-Ochsenfeld, la distinzione fra superconduttori di I e II tipo, e la teoria di London.

Si presenta nel secondo capitolo il fenomeno della rottura spontanea di simmetria in relazione al ferromagnetismo, descritto per mezzo del modello di Ising, nella teoria di campo medio. La trattazione del fenomeno è svolta seguendo la teoria di Landau con l'introduzione di un parametro d'ordine.

Infine nel terzo capitolo si illustra la teoria completa di Ginzburg-Landau, in presenza di campo magnetico e non. Si descrivono gli effetti di superficie dei superconduttori e il fenomeno della quantizzazione del flusso. Si spiega il significato di rottura di simmetria di gauge per la superconduttività e si mostra la possibilità di derivare dalla teoria GL gli aspetti fenomenologici trattati nel primo capitolo.

# Indice

1	Superconduttività			
	1.1	Introduzione	7	
	1.2	Effetto Meissner-Ochsenfeld	10	
	1.3	Diamagnetismo perfetto	12	
	1.4	Superconduttori di I e II tipo	14	
	1.5	Equazione di London-London	15	
<b>2</b>	Rottura spontanea di simmetria 20			
	2.1	Introduzione	20	
	2.2	Modello di Ising	21	
	2.3	Teoria di campo medio	23	
	2.4	Parametro d'ordine	26	
	2.5	Teoria di Landau	30	
	2.6	Rottura spontanea di simmetria	34	
3	Teoria di Ginzburg-Landau 37			
	3.1	Introduzione	37	
	3.2	Teoria di Ginzburg-Landau	38	
	3.3	Superfici dei superconduttori	41	
	3.4	Teoria in presenza di campo magnetico	43	
	3.5	Quantizzazione del flusso	45	
	3.6	Rottura spontanea di simmetria di gauge	47	
$\mathbf{A}$			53	

### Bibliografia

 $\mathbf{54}$ 

### Introduzione

Negli anni '30 L.D. Landau studiò a fondo le proprietà delle transizioni d'ordine, una classe di transizioni che ricorrono spesso nella materia condensata.

Nel 1935 era stata sviluppata dai fratelli F. London e H. London una teoria fenomenologica della superconduttività riassunta dalle equazioni di London, che più tardi ipotizzarono essere una conseguenza della coerenza di un certo stato quantico.

Nel 1950 L.D. Landau e V.L. Ginzburg proposero di descrivere il passaggio di un materiale dalla fase conduttiva alla fase superconduttiva come una transizione di II ordine, basandosi sul concetto di parametro d'ordine e di rottura spontanea di simmetria.

Il parametro d'ordine rappresentava una funzione d'onda che descriveva, in maniera fenomenologica, lo stato superconduttore in termini di un condensato con il quale si studiavano le interazioni fra portatori di carica e campi magnetici.

La teoria GL tuttavia rendeva conto solamente dell'esistenza di superconduttori del I tipo.

La superconduttività di II tipo venne spiegata dettagliatamente da A.A. Abrikosov nel 1957, ma il significato fisico del parametro d'ordine di Landau e Ginzburg non era ancora chiaro. Infatti, gli elettroni di un metallo obbediscono alla statistica Fermi-Dirac che, per un gas di elettroni, non permette la condensazione in uno stato unico.

Sebbene le teorie classiche della conduzione e gli argomenti fenomenologici riuscissero a spiegare molti degli effetti dei superconduttori, non si era ancora in possesso di una teoria microscopica che rendesse conto dell'apparente violazione della statistica di Fermi per gli elettroni dei superconduttori.

Nel 1955 L. Cooper indagò l'effetto delle interazioni attrattive fra due elettroni nei metalli, prodotte dalle vibrazioni degli ioni dei reticoli cristallini, dimostrando la formazione di uno stato legato, chiamato in seguito *coppia Cooper*. Queste coppie hanno spin intero e obbediscono alla statistica di Bose, questo rende spiegabile la condensazione.

A partire da questi concetti teorizzati precedentemente, nel 1957 J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer svilupparono la teoria BCS, che descriveva in maniera dettagliata alcuni aspetti importanti della superconduttività. In particolare presupponeva l'esistenza di un intervallo di energia  $\Delta$  necessaria per rompere lo stato legato degli elettroni e permetteva di descrivere la superconduttività come un meccanismo collettivo.

La formulazione della teoria microscopica BCS metteva in luce anche i risultati derivati

dalla teoria fenomenologica GL, ma non si aveva la certezza di poter costruire una teoria consistente che comprendesse entrambe.

Nel 1958 L.P. Gork'ov riuscì a riformulare la teoria BCS nel linguaggio delle funzioni di Green della teoria a molti corpi, includendo in tal modo la possibilità di variazioni spaziali del parametro d'ordine. Questa riformulazione della teoria BCS ha successivamente permesso allo stesso Gork'ov di derivare le equazioni GL a partire da un approccio microscopico.

In questo modo si possono determinare le costanti fenomenologiche della teoria GL direttamente in termini di parametri microscopici, chiarendo inoltre i limiti di validità di tali equazioni e permettendo di spiegare sistemi più complicati.

Nel 1961 furono P. Anderson, Y. Nambu a spiegare l'effetto Meissner in termini di rottura spontanea della simmetria.

L'effetto Meissner-Ochsenfeld, ovvero la non propagazione del campo elettromagnetico all'interno di un mezzo superconduttore veniva spiegata attraverso l'acquisizione di una massa efficace da parte del campo stesso, indotta dall'accoppiamento con il mezzo superconduttore costituito dalle coppie Cooper degli elettroni.

L'importanza rivestita dagli studi sulla superconduttività, in particolare quelli di Ginzburg e Landau, è dovuta al fatto che la spiegazione in termine di rottura spontanea di simmetria fu assunta come paradigma negli studi emergenti sulla fisica delle particelle e delle interazioni fondamentali.

Con quello che viene chiamato *cross fertilization*, ovvero la contaminazione di una teoria in un altro ambito del sapere, la spiegazione della supeconduttività fece da modello per l'unificazione della teoria elettrodebole.

Infatti una versione dello stesso meccanismo nel contesto delle teorie di Gauge fu discussa a partire dal 1964 da R. Brout, F. Englert, P. Higgs, G. Guralnik, C. Hagen, T. Kibble, e prende il nome di meccanismo di Higgs.

La spiegazione parte dall'ipotesi dell'esistenza di un campo scalare costante e non nullo su tutto lo spazio detto campo di Higgs, per mezzo del quale i campi di gauge possono acquisire una massa efficace non nulla e con essa un andamento dell'interazione a corto raggio, che spiega la natura dell'azione dell'interazione debole.

Ciò permise a S. Glashow, S. Weinberg e A. Salam nel 1968 di ridurre ad un solo accoppiamento fondamentale l'interazione debole e quella elettromagnetica.

Come già affermato, la teoria di Ginzburg-Landau della superconduttività ebbe un notevole impatto nella concettualizzazione di teorie postume, inoltre grazie alla sua generalità viene applicata a molti studi diversi nell'ambito della fisica.

Nella presente tesi si illustrano i caratteri salienti della teoria di Ginzburg-Landau partendo dalle ipotesi sulla superconduttività precedenti ad essa e delineando la teoria di Landau, dalla quale la teoria prese gli sviluppi.

Nel *primo capitolo* si riassume il modello classico di conduzione nei materiali di Drude e si presenta la differenza del comportamento resistivo fra un normale metallo e uno stato superconduttivo. I materiali superconduttori possiedono infatti resistenza nulla e lo si prova mostrando l'esistenza di correnti persistenti.

Si illustra inoltre l'effetto Meissner-Ochsenfeld, cioè l'espulsione del campo magnetico da parte di un superconduttore, e si spiega perchè quest'ultimo può essere considerato un diamagnete perfetto.

La differente risposta dei materiali alle sollecitazioni di un campo esterno permette poi di studiare la distinzione fra superconduttori di I e II tipo.

Nella trattazione si introduce poi il modello di conduzione a due fluidi di London, si definisce l'omonima equazione e se ne prova la validità.

Nel *secondo capitolo* viene presentato il fenomeno del ferromagnetismo e lo si studia per mezzo del modello di Ising, derivandone le grandezze termodinamiche fondamentali e definendo la densità di magnetizzazione del sistema considerato.

Introducendo l'approssimazione di campo medio si semplifica l'Hamiltoniana del sistema e si dimostra la presenza di magnetizzazione spontanea per un ferromagnete.

In seguito si spiega il significato di parametro d'ordine per un sistema ferromagnetico, e il concetto di rottura spontanea di simmetria per tale sistema.

Avvalendosi dell'identità di Hubbard-Stratonovich si dimostra la corrispondenza fra il suddetto parametro e la magnetizzazione spontanea di un ferromagnete, introducendo dei campi bosonici ausiliari.

La teoria di Landau viene presentata a partire dall'espressione del potenziale generalizzato in termini di parametro d'ordine. Si illustrano poi le transizioni di primo e di secondo ordine, distinzione basata sul tipo di discontinuità che si presenta nei due casi. Infine si descrive un sistema ferromagnetico in termini di rottura spontanea di simmetria dovuta alla presenza di un campo magnetico esterno.

Nel *terzo capitolo* viene presentata la teoria di Ginzburg-Landau della superconduttività, per la quale il parametro d'ordine corrisponde alla funzione d'onda di elettroni condensati. Inoltre assumendo che il parametro dipenda dalla posizione si scrive per il sistema un'equazione del tipo Schrödinger.

Si descrivono in seguito gli effetti di bordo dei superconduttori, dal cui studio si ricava la scrittura della lunghezza di coerenza.

La formulazione della teoria viene completata mostrando l'effetto dell'aggiunta di interazioni fra il superconduttore e un campo magnetico.

Si spiega infine il significato di rottura spontanea di simmetria di gauge per un superconduttore, mostrando l'analogia con quanto visto per un ferromagnete. e si dimostra la possibilità di ricavare l'equazione di London dalla teoria GL e di dimostrare, a partire da essa, l'effetto Meissner-Ochsenfeld.

# Capitolo 1

# Superconduttività

### 1.1 Introduzione

La superconduttività è uno stato della materia con eccezionali proprietà elettriche e magnetiche. È uno dei rari fenomeni che permette di visualizzare comportamenti quantistici di stati fisici a livello macroscopico.

Il fenomeno della superconduttività venne scoperto fortuitamente nel 1911 da H. Kammerling Onnes durante lo studio del comportamento della resistenza di alcuni materiali a temperature molto basse. Egli osservò che, raffreddando il mercurio ad una temperatura di 4.2 K, la sostanza presentava una resistenza nulla.

Nel tempo si scoprì che un numero cospicuo di elementi della tavola periodica, se posti ad una temperatura molto bassa, si rendevano superconduttori.

Questo fenomeno si verifica, per temperature anche molto distanti dello zero assoluto, nel caso in cui si lavori a pressioni molto alte.

Ad oggi si è a conoscenza che l'idrogeno solforato, per pressioni di 150 GPa, transisce allo stato superconduttivo ad una temperatura di 203 K, che risulta la temperatura più alta raggiunta per tale stato.

Per la trattazione dell'argomento si è seguito il manuale [1].

#### Conduzione nei materiali

Il primo modello di conduzione nei materiali fu teorizzato da Drude nel 1900; egli ipotizzò che la capacità di una sostanza di trasportare corrente elettrica dipendesse dalla presenza di elettroni.

Tale modello, precedente a formulazioni basate sulla meccanica quantistica, non ne tiene conto, ma risulta comunque corretto e consistente con l'odierna formulazione della teoria macroscopica della conduzione dei metalli. Si definisce la conducibilità elettrica come

$$\sigma = \frac{e^2 n\tau}{m} \tag{1.1}$$

dove m è la massa effettiva degli elettroni di conduzione, -e è la carica dell'elettrone e  $\tau$  è il tempo di vita medio per elettroni liberi, calcolato per collisioni con impurità o con altri elettroni e n è la densità degli elettroni.

La conducibilità è definita dalla relazione costitutiva

$$\mathbf{j} = \sigma \boldsymbol{\varepsilon} \tag{1.2}$$

dove j è la densità di corrente elettrica, ed $\boldsymbol{\varepsilon}$ il campo elettrico applicato.

Si definisce la resistività come  $\rho = \sigma^{-1}$ .

Si può dimostrare che tale grandezza è proporzionale al tasso di scattering degli elettroni di conduzione, che a sua volta dipende dal quadrato  $T^2$  della temperatura [1].

Anche la resistività allora sarà legata alla temperatura per mezzo della stessa legge di proporzionalità.

Si può scrivere

$$\varrho = \varrho_0 + aT^2 + \dots \tag{1.3}$$

nel caso di un metallo per temperature molto basse.

Il comportamento della resistività per molti metalli ha dunque questo andamento.

Invece il comportamento di un superconduttore, quando viene raffreddato, segue dapprima l'andamento appena descritto, ma cambia drammaticamente nel punto in cui la temperatura assume il valore  $T_c$  (vedi figura 1.1); questa è chiamata temperatura critica. Al di sotto di questa temperatura il valore della resistenza non approssima soltanto lo zero, ma è esattamente zero.

#### Resistività nulla

Nei superconduttori dunque la resistività è nulla per temperature sotto  $T_c$  e la conduttività  $\sigma$  risulta infinita.

Perchè questo sia coerente con la relazione (1.2), il valore del campo elettrico deve essere nullo dentro il superconduttore in ogni suo punto,  $\varepsilon = 0$ .

In questo modo la corrente  $\mathbf{j}$  risulta finita; è presente dunque un flusso di corrente senza che ci sia un campo elettrico.

E possibile notare che il passaggio da una resistenza finita ad una resistenza nulla alla temperatura  $T_c$  è netto, come si mostra dalla figura 1.1. Inoltre la resistività del materiale ha un range ampio di temperature per le quali decresce gradualmente prima di divenire esattamente zero.

Si tratta di una transizione di fase termodinamica da uno stato ad un altro che risulta molto differente dal primo.



Figura 1.1: Resistività di un metallo in funzione della temperatura [1]. Se si considera un metallo non superconduttivo,  $\rho$  ha un valore finito per T = 0. Per il superconduttore invece ogni traccia di resistenza scompare istantaneamente non appena sotto a  $T_c$ .

Si è soliti fare riferimento ai due diversi stati denominandoli stato normale e stato superconduttivo.

Nello stato normale molte proprietà sono assimilabili a quelle di un normale metallo, mentre questo non vale per lo stato superconduttivo, per il quale le proprietà dell'oggetto possono essere notevolmente differenti.

È possibile dimostrare che il valore di  $\varrho$  è esattamente zero e non solo un valore molto piccolo.

Una prova di ciò è la presenza nel materiale di correnti persistenti.

Si consideri un anello chiuso di materiale superconduttore nel quale si fa scorrere una corrente I, a causa del fatto che non c'è dissipazione di energia, l'energia immagazzinata nel campo magnetico dell'anello rimane costante e la corrente non diminuisce.

Per visualizzare come una corrente persistente possa essere generata, si consideri il flusso del campo magnetico nel centro dell'anello.

Il flusso è definito dall'integrale di superficie

$$\Phi = \int_{\Sigma} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \tag{1.4}$$

dove  $d\mathbf{S}$  è il vettore perpendicolare al piano su cui giace l'anello e la lunghezza dS è un elemento infinitesimo di area racchiusa dall'anello.

Considerando l'equazione

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{1.5}$$

e il teorema di Stokes

$$\int_{\Sigma} (\mathbf{\nabla} \times \boldsymbol{\varepsilon}) d\mathbf{S} = \oint_{\Gamma} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{dr}$$
(1.6)

si ottiene

$$-\frac{d\Phi}{dt} = \oint_{\Gamma} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{dr}$$
(1.7)

dove la linea di integrazione  $\Gamma$  è presa nel percorso chiuso concatenato all'anello. Il cammino può esser preso anche dentro al superconduttore dove  $\varepsilon = 0$ , ugualmente sarà allora lungo tutto il cammino. Allora

$$\frac{d\Phi}{dt} = 0 \tag{1.8}$$

e in tal modo il flusso magnetico intorno all'anello rimane costante nel tempo.

Si consideri questa proprietà per indurre una corrente persistente nel materiale.

In primo luogo si ponga il materiale ad una temperatura maggiore di  $T_c$ , nel suo stato normale. Si applichi poi un campo magnetico  $\mathbf{B}_{EXT}$ , questo passa facilmente attraverso l'anello fino a quando il sistema è nel suo stato normale.

Il valore del flusso nell'anello è dato da  $\Phi = \int_{\Sigma} \mathbf{B}_{EXT} \cdot d\mathbf{S}$ .

Prendendo in considerazione l'equazione (1.8), si deve tener conto che il flusso deve rimanere costante; rimarrà costante anche se si spegne il campo esterno, ovvero quando  $\mathbf{B}_{EXT} = 0.$ 

L'unico modo in cui per il superconduttore può mantenersi costante  $\Phi$ , è che esso generi un campo magnetico B, nel centro dell'anello, che sarà indotto necessariamente da una corrente I che scorrerà nell'anello.

Il valore di I sarà quello che permette di generare  $\Phi$  equivalente a quello iniziale nell'anello.

In tal modo  $\Phi$  è costante e dunque anche la corrente I sarà costante. In questo modo dunque è possibile generare una corrente persistente nell'anello superconduttore.

Se ci fosse resistenza elettrica nell'anello, ci sarebbe una dissipazione di energia, e la corrente dovrebbe diminuire progressivamente. Le evidenze sperimentali mostrano però una corrente persistente, costante per un periodo con una durata di anni.

#### **1.2** Effetto Meissner-Ochsenfeld

La manifestazione di una resistività nulla  $\rho = 0$  non è una condizione sufficiente perchè un materiale sia considerato superconduttore.

La prova fondamentale della superconduttività si basa sull'effetto Meissner-Ochsenfeld.

Tale fenomeno consiste nell'espulsione da parte del materiale, nello stato superconduttivo, di un campo magnetico esterno ad esso.

Si consideri un campione di superconduttore di forma sferica posto ad una temperatura



Figura 1.2: Corrente persistente intorno ad un anello di materiale superconduttore [1]. Tale corrente permette di mantenere costante il flusso magnetico  $\Phi$  attraverso l'anello.

T e immerso un un debole campo magnetico  $\mathbf{B}_{EXT}$ .

Si supponga inizialmente che l'oggetto sia nello stato normale con T >  $T_c$ , e che il campo magnetico esterno sia nullo.

In un secondo momento si immagini che il campione venga raffreddato fino al raggiungimento della temperatura  $T_c$ . Si accenda ora il campo magnetico esterno, come osservato precedentemente, il campo all'interno del materiale dovrà rimanere nullo.

Questo accade a causa di quanto provato dall'equazione di Maxwell insieme a  $\varepsilon = 0$ , per il quale si ha

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \tag{1.9}$$

per tutti i punti del superconduttore.

Si consideri ora il caso in cui il campione si trovi ad una temperatura maggiore di  $T_c$  e in un campo esterno non nullo. In questo caso il campo magnetico penetrerà nel campione con  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{EXT}$ . Se si porta ora il campione alla temperatura  $T_c$  il campo verrà ugualmente espulso.

Questo fenomeno non può esser derivato in nessun modo dal fatto che la resistività sia nulla.

A livello sperimentale è sicuramente più semplice dimostrare l'effetto M-O che non misurare una resistenza nulla.

Inoltre l'effetto Meissner-Ochsenfeld è una proprietà riferita all'equilibrio termico, mentre la resistività è un effetto di trasporto di non-equilibrio.

Come infatti si osserva dalla figura 1.3, si ottiene ugualmente lo stesso stato finale se si applica il campo esterno prima e si raffredda poi il campione a  $T_c$ , o se si invertono tali operazioni; questo vuol dire che lo stato finale del sistema non dipende dalla storia del campione: condizione necessaria per dimostrare l'equilibrio termico.



Figura 1.3: Effetto M-O in un superconduttore [1]. Espulsione del campo magnetico da parte del materiale sia nel caso in un cui venga sottoposto prima ad un campo magnetico e raffreddato poi, sia che l'ordine delle due operazioni sia invertito.

È possibile immaginare un sistema che presenti una resitività nulla, ma che non mostri una transizione di fase termodinamica e l'effetto M-O.

Si può prendere infatti il caso di un metallo senza impurità, per il quale ci si aspetta  $\rho \longrightarrow 0$  per temperature vicine allo zero assoluto: un sistema di questo tipo non viene classificato come superconduttore.

Si definisce dunque superconductore un materiale che presenti una transizione di fase definita ad una temperatura critica  $T_c$  e manifesti l'effetto M-O.

### 1.3 Diamagnetismo perfetto

Per poter mantere  $\mathbf{B} = 0$  all'interno del materiale, come richiesto dall'effetto Meissner-Ochsenfeld, è richiesta la presenza di una corrente I in prossimità della superficie che permetta di schermare il campo. Infatti tale corrente I è la responsabile dell'induzione di un campo magnetico, uguale e contrario al campo esterno applicato, questo permette che il campo totale risulti nullo.

Il modo più semplice di descrivere le correnti di schermo è usare le equazioni di Maxwell per un mezzo.

La corrente totale può essere separata in corrente esterna applicata,  $\mathbf{j}_{EXT}$ , e corrente di schermo  $\mathbf{j}_{INT}$ ,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{EXT} + \mathbf{j}_{INT} \tag{1.10}$$

La corrente di schermo produce una magnetizzazione  ${\bf M}$ nel campione, per unità di volume, definita da

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{M} = \mathbf{j}_{INT} \tag{1.11}$$

Si definisce inoltre un campo magnetico  $\mathbf{H}$  in termini di sola corrente esterna

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{EXT} \tag{1.12}$$

I tre vettori  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{H} \in \mathbf{B}$  sono messi in relazione da

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \tag{1.13}$$

Dalle equazioni di Maxwell si ha inoltre

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{1.14}$$

Le equazioni di Maxwell in un materiale sono accompagnate da condizioni al contorno sulla superficie del materiale: dall'equazione (1.14) segue che la componente di **B** perpendicolare alla superficie deve rimanere costante, mentre da (1.12) segue che la componente di **H** parallela alla superficie deve rimanere costante.

Da tali condizioni al contorno si ottiene

$$\Delta \mathbf{B}_{\perp} = 0 \tag{1.15}$$

$$\Delta \mathbf{H}_{\parallel} = 0 \tag{1.16}$$

Per semplicità si assuma che il materiale sia un cilindro posto all'interno di un solenoide di lunghezza infinita. La corrente esterna scorre nel solenoide intorno al materiale. In questo caso il campo  $\mathbf{H}$  è uniforme nel materiale,

$$\mathbf{H} = I \frac{N}{L} \mathbf{e}_{\mathbf{z}} \tag{1.17}$$

dove I è la corrente che scorre intorno al solenoide, e N il numero degli avvolgimenti per la lunghezza L,  $\mathbf{e}_{\mathbf{z}}$  è un vettore unitario uscente dalla superficie del solenoide.

Imponendo le condizioni dell'effetto M-O, ovver<br/>o $\mathbf{B}=0,$ si scrive la magnetizzazione come

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \tag{1.18}$$

Si definisce la suscettibilità magnetica

$$\chi = \frac{dM}{dH} \mid_{H=0} \tag{1.19}$$

e si ottiene dunque che per i superconduttori

$$\chi = -1 \tag{1.20}$$

Materiali con un valore negativo di  $\chi$  sono detti diamagneti, quelli con un valore positivo paramagneti. È possibile dunque concludere che i superconduttori sono diamagneti perfetti.

Il comportamento tipico dei diamagneti è quello di schermare parte del campo magnetico esterno applicato, generando un campo opposto ad esso.

Il miglior modo per verificare la superconduttività di un materiale non identificato è misurarne la suscettività, se il materiale è totalmente superconduttivo allora  $\chi$  sarà una funzione della temperatura T come mostrato dalla figura 1.4.



Figura 1.4: Suscettività magnetica  $\chi$  in funzione della temperatura [1]. Per T >  $T_c$  è un valore costante dello stato normale  $\chi_n$ , valore solitamente piccolo e positivo. Per  $T < T_c$ ,  $\chi$  diviene grande e negativo e per  $\chi = -1$  si ha diamagnetismo perfetto.

### 1.4 Superconduttori di I e II tipo

La suscettibilità è definita nel limite in cui il campo esterno H non superi un certo valore critico  $H_c$ .

All'aumentare del valore del campo, quando questo supera il valore critico, il materiale può rispondere in due modi differenti.

Il primo caso è quello che definisce superconduttori di I tipo; il campo B all'interno dei superconduttori rimane nullo fino a quando la superconduttività non viene distrutta.

Molti superconduttori tuttavia presentano un comportamento differente, sono i superconduttori di II tipo.

In questo caso si osservano due campi critici  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ ; il primo è denominato campo critico basso e il secondo campo critico alto.

Per piccoli valori del campo applicato H l'effetto Meissner-Ochensfeld induce M = -He non si riscontra presenza di flusso di campo all'interno del materiale.

In un superconductore del secondo tipo quando H diviene maggiore di  $H_{c1}$ , il flusso del campo penetra nel materiale, permettendo al suo interno che  $B \neq 0$  e che il valore di M risulti minore rispetto a quello dovuto a M = -H.

Al crescere del valore di H la densità di flusso magnetico cresce rapidamente fino a quando, una volta raggiunto il valore  $H_{c2}$ , la superconduttività sparisce e M si annulla.

Fu A.A. Abrikosov a dare una spiegazione della fase termodinamica che intercorre fra  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , ipotizzando che il campo magnetico entrasse nel materiale sotto forma di vortici.

Ogni vortice consiste in una regione in cui circola una supercorrente attorno ad un piccolo nucleo che si comporta essenzialmente come un normale metallo.

Il campo magnetico riesce a passare dentro ai nuclei dei vortici, mentre la corrente che circola all'esterno dei vortici permette di schermare il campo magnetico dal resto del



Figura 1.5: Il diagramma di fase H-T dei tipi I e II di conduttore [1]. Nel tipo II la fase sotto alla temperatura  $H_{c1}$  è definita stato Meissner, mentre la fase fra  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  è detta di Abrikosov.

superconductore.

Si può provare che che ogni vortice trasporta una quantità fissa di flusso pari a  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ e se si considera un numero totale di vortici presenti  $N_v$  nel campione, per un'area A, la densità media di flusso B sarà data da

$$B = \frac{N_v}{A} \frac{h}{2e} \tag{1.21}$$

### 1.5 Equazione di London-London

La prima teoria che spieghi l'effetto Meissner-Ochsenfeld venne formulata dai fratelli Fritz e Heinz London nel 1935.

I fratelli ipotizzarono che il numero totale di elettroni di conduzione potesse essere diviso in due parti: la prima caratterizzata da una normale conduzione, mentre la seconda parte da una conduzione eccezionale.

Tale modello è definito per questa ragione *conduzione a due fluidi*. Si scrive quindi:

$$n = n_s + n_n \tag{1.22}$$

dove n è la densità totale di elettroni per unità di volume,  $n_c$  la densità dei primi elettroni citati e  $n_s$  dei secondi.

Secondo la teoria i primi possiedono una resistività normale, mentre i secondi si muovono senza dissipazione.

Nonostante sia un modello semplicistico, molte predizioni risultano corrette.

Un risultato fondamentale della teoria è la relazione che lega la densità di corrente

elettrica  $\mathbf{j}$ , al potenziale vettore del campo magnetico  $\mathbf{A}$ , detta equazione di London

$$\mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{m_e} \mathbf{A} \tag{1.23}$$

Questa è una delle più importanti equazioni che descrivono i superconduttori, in seguito venne derivata dalla teoria quantistica microscopica da Bardeen, Cooper e Schrieffer. È possibile dar prova della validità di tale modello prendendo in considerazione l'equazione (1.2) del modello di Drude della conduzione.

Avvalendosi di una corrente alternata e rapprensentandola insieme al campo con numeri complessi, la legge precedentemente riferita ad una corrente continua diviene

$$\mathbf{j}e^{-i\omega t} = \sigma(\omega)\boldsymbol{\varepsilon}e^{-i\omega t} \tag{1.24}$$

dove anche la conduttività risulta complessa.

Occorre infatti notare che in un superconduttore si sviluppa una differenza di potenziale come conseguenza dell'applicazione di una corrente alternata. Questo è dovuto al fatto che a realizzare una caduta di potenziale all'interno di un oggetto è la presenza di un'impedenza, che può avere natura anche non necessariamente resistiva.

In base al modello di Drude, l'origine di tale ddp è legata all'inerzia dei superelettroni. Una volta messi in moto in una direzione, occorrerà del tempo affinchè possano invertire il loro moto: i portatori di carica saranno fuori fase con il campo elettromagnetico e si svilupperà quindi una differenza di potenziale all'interno del superconduttore.

La parte reale corrisponde alla corrente (resistiva) in fase con il campo elettrico applicato, mentre la parte immaginaria (conduttiva e induttiva) a quella fuori fase.

Generalizzando la teoria di Drude per il caso di una frequenza finita, la conduttività risulta

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau}$$
(1.25)

che è la risposta di un oscillatore armonico smorzato con frequenza di risonanza per  $\omega = 0$ . Prendendone la parte reale

$$Re[\sigma(\omega)] = \frac{ne^2}{m} \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$
(1.26)

si ottiene una funzione lorentziana della frequenza, dove la larghezza è  $\frac{1}{\tau}$  e la massima altezza è data da  $\tau$ .

Integrando sul dominio delle frequenze si trova che l'area sottesa dalla curva è costante e indipendente dal tempo  $\tau$ .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Re[\sigma(\omega)] d\omega = \frac{\pi n e^2}{m}$$
(1.27)

Nel caso del modello di Drude, un conduttore perfetto presenta un tempo di scattering nullo [1].

Si può calcolare  $\sigma(\omega)$  assumendo che  $\tau^{-1} \longrightarrow 0$ .

Con tale ipotesi si ottiene, per ogni frequenza finita, una conducibilità scritta come

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega} \longrightarrow -\frac{ne^2}{i\omega m}$$
(1.28)

Dunque non c'è dissipazione fino a quando la corrente è fuori fase con il campo elettrico applicato e se  $\sigma(\omega)$  è unicamente immaginario; si ha infatti una risposta puramente conduttiva e induttiva al campo elettrico applicato.

La parte reale di  $Re[\sigma(\omega)]$  dovrebbe essere nulla per ogni frequenza  $\omega$  finita, nel limite preso in considerazione; tuttavia per quanto scritto nella relazione (1.27), deve essere una funzione nulla ovunque ma con un integrale definito.

Per questa ragione si scrive  $Re[\sigma(\omega)]$  come funzione della delta di Dirac

$$Re[\sigma(\omega)] = \frac{\pi n e^2}{m} \delta(\omega) \tag{1.29}$$

Si può osservare che ciò risulta corretto considerando per la parte reale della conducibilità il limite  $\tau^{-1} \longrightarrow 0$  della lorentziana.

La larghezza del picco è dell'ordine di $\tau^{-1}$ e va <br/>a zero, mentre l'altezza massima aumenta mantenendo costante l'area totale.

Dunque nel limite di  $\tau^{-1}$  che va a zero si ottiene una funzione di delta di Dirac per  $\omega = 0$ . Riprendendo la ripartizione dell'equazione (1.22), si assume allora un normale tempo di smorzamento  $\tau$  per gli elettroni normali e un tempo infinito per gli elettroni superconduttivi.

In questo modello si assume che la componente degli elettroni  $n_s$ , dia origine, per la conduttività, ad un picco di delta di Dirac per  $\omega = 0$  e una risposta puramente immaginaria altrove, che si può scrivere come

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi n_s e^2}{m_e} \delta(\omega) - \frac{n_s e^2}{i\omega m_e}$$
(1.30)

dove si definisce efficacemente  $n_s$  come larghezza del picco, e il valore  $m_e$  corrisponde alla massa dell'elettrone nudo nel vuoto.

È stato dimostrato anche sperimentalmente che la conduttività a frequenza finita nei superconduttori è una funzione di delta per  $\omega = 0$ .

È necessario tuttavia specificare che il modello di conduzione a due fluidi non è corretto in ogni sua assunzione; infatti la parte del fluido con gli elettroni  $n_s$  non è assimilabile ad un metallo normale.

Infatti la parte reale di  $\omega$  è sì un picco di funzione di delta per  $\omega$  nulla, dove  $n_s$  definisce



Figura 1.6: Spettro delle frequenze di un normale metallo (linea tratteggiata) e di un superconduttore (linea piena) [1]. Nel caso del superconduttore il gap energetico manda a zero la conduttività per frequenze  $\omega < \Delta/\hbar$ . La parte restante dello spettro è concentrata nella delta di Dirac per  $\omega = 0$ .

l'ampiezza del picco, e per  $\omega$  diverso da zero  $Re[\sigma(\omega)]$  è nullo e corrisponde alla corrente senza dissipazione.

Invece per un valore corrispondente a  $\hbar\omega = 2\Delta$  la conduttività risulta di nuovo finita, dove  $2\Delta$  non è altro che quello che verrà definito come gap energetico nella teoria BCS.

#### Derivazioni dell'equazione di London-London

Se ci si riferisce soltanto alle frequenze sotto all'energia di gap,  $\omega < \frac{2\Delta}{\hbar}$ , si può usare l'equazione (1.30) per definire la conduttività. In questo regime si può derivare l'equazione di London che colleghi la supercorrente **j** al campo magnetico **B**. Applicando il rotore ad ambo i membri dell'equazione costitutiva (1.2), si ottiene

$$(\mathbf{\nabla} \times \mathbf{j})e^{-i\omega t} = \sigma(\omega)(\mathbf{\nabla} \times \boldsymbol{\varepsilon})e^{-i\omega t}$$
$$= -\sigma(\omega)\frac{d(\mathbf{B}e^{-i\omega t})}{dt}$$
$$= i\omega\sigma(\omega)\mathbf{B}e^{-i\omega t}$$
$$= -\frac{n_s e^2}{m_e}\mathbf{B}e^{-i\omega t}$$
(1.31)

dove la seconda riga è giustificata dall'equazione di Maxwell  $\nabla \times \boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$  e l'ultima riga dal valore della conduttività per il limite  $\tau^{-1} \longrightarrow 0$ ,  $\sigma(\omega) = -\frac{ne^2}{i\omega m}$ .

Prendendo $\omega$ nullo si ottiene

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{m_e} \mathbf{B} \tag{1.32}$$

questa equazione determina completamente  $\mathbf{j} \in \mathbf{B}$ , le due grandezze sono infatti legate dall'equazione di Maxwell  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$ .

Combinando le due equazioni si ottiene

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = -\mu_0 \frac{n_s e^2}{m_e} \mathbf{B}$$

$$= -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}$$
(1.33)

dove  $\lambda$  ha le dimensioni di una lunghezza ed è detta profondità di penetrazione del superconduttore, definita come

$$\lambda = \left(\frac{m_e}{\mu_0 n_s e^2}\right)^{1/2} \tag{1.34}$$

La grandezza descrive la distanza dalla superficie del superconduttore oltre la quale il campo magnetico viene schermato e risulta nullo, permettendo che si risulti B = 0 dentro al materiale.

Il risultato più importante dell'equazione di London è la giustificazione dell'effetto M-O. Si può dimostrare facilmente che il campo esterno è schermato, ed entra nel materiale con

$$B = B_0 e^{-x/\lambda} \tag{1.35}$$

dove x è la distanza dalla superficie del superconduttore.

Questo implica che il campo magnetico penetra solo per piccole distanze nel materiale, e che il campo all'interno del superconduttore è nullo.

Derivazioni successive dell'equazione di London da parte di Pippard portarono alla definizione di altre due grandezze caratteristiche di un superconduttore, la cui teorizzazione venne confermata in seguito dai risultati della teoria BCS.

Nel complesso queste grandezze sono la lunghezza di penetrazione  $\lambda$ , la lunghezza di coerenza  $\xi_0$ , e il cammino libero medio l.

A titolo di esempio dell'importanza di queste definizioni, il rapporto fra le due grandezze  $k = \frac{\lambda}{\xi_0}$  permette di definire se il superconduttore è di tipo I o II.

# Capitolo 2

### Rottura spontanea di simmetria

#### 2.1 Introduzione

L'importanza del concetto di simmetria in fisica si spiega con la volontà di ricondurre fenomeni molto differenti allo stesso principio unificante. Tale strategia è stata una delle colonne portanti nello studio della fisica fin dagli albori, tanto da rappresentare un ostacolo a modelli che non si fondassero su questa stessa idea; basti pensare alle tre leggi di Pierre Curie sulla simmetria, una delle quali recita "la simmetria delle cause deve essere preservata negli effetti" [5].

A partire da questo si intuisce che la rottura spontanea di simmetria è stato un concetto completamente rivoluzionario della fisica: se ne intravedono i primi cenni nello studio sulle transizioni di fase di L.D. Landau (1937) [11], e se ne apprezza l'affermazione nelle teorie, degli anni '60 del XX secolo, nel campo della fisica delle particelle.

La rottura spontanea di simmetria avviene quando, in una transizione di fase, le proprietà di simmetria dell'Hamiltoniana di un sistema risultano differenti da quelle del suo stato di equilibro termodinamico. Inoltre il cambiamento dei parametri caratterizzanti di un sistema, come temperatura e pressione, possono modificare ulteriormente la simmetria dello stato fondamentale.

Tipicamente se l'Hamiltoniana è rappresentabile con un certo gruppo di simmetria G, allora il gruppo di simmetria dello stato fondamentale è uno dei sottogruppi G' di G. Le transizioni possibili che realizzano tale fenomeno sono regolate da opportune regole di selezione [19].

Si dimostra in questo capitolo come il ferromagnetismo sia strettamente collegato al concetto di rottura spontanea di simmetria, e lo si fa tramite un modello di meccanica statistica: il modello di Ising.

#### Ferromagnetismo

Un materiale ferromagnetico possiede una magnetizzazione per temperature basse anche se non è applicato un campo magnetico, questa caratteristica è detta magnetizzazione spontanea.

La magnetizzazione è causata dalla presenza di dipoli magnetici, che se allineati, inducono un momento magnetico netto. L'allineamento dei dipoli corrisponde ad un ordine parziale del sistema. Quando la temperatura cresce, i dipoli diventano sempre più orientati casualmente e la magnetizzazione decresce.

Sopra ad una certa temperatura di transizione, detta temperatura di Curie, la magnetizzazione scompare del tutto; questo fenomeno rappresenta una transizione di fase magnetica.

Una transizione di fase è detta continua quando il minimo del potenziale termodinamico evolve senza discontinuità in due o più minimi uguali, al variare dei parametri che caratterizzano un certo sistema.

Un esempio di una transizione continua è proprio la magnetizzazione di un ferromagnete, per il quale la grandezza può essere rappresentata da uno scalare che ne specifica la direzione e l'intensità +z, -z.

La rottura spontanea di simmetria interviene nelle differenti fasi della magnetizzazione per diversi valori della temperatura, per T sopra la temperatura di transizione, c'è un solo minimo per l'energia libera generalizzata  $F_M$ , per il quale M = 0, mentre per Tsotto la  $T_c$  appaiono due minimi con magnetizzazione data da  $+M_0$  e  $-M_0$ .

Inoltre in assenza di un campo magnetico esterno l'energia libera generalizzata è una funzione simmetrica della magnetizzazione  $F_M(M) = F_M(-M)$ , ma questo non vale più in presenza di un campo magnetico.

### 2.2 Modello di Ising

La teoria più semplice che esibisce una transizione di fase ferromagnetica è il modello di Ising, dal nome dello scienziato che per primo risolse il problema nella versione unidimensionale (1925).

Il materiale ferromagnetico viene schematizzato come un reticolo di N punti detti siti, che compongono un reticolo D-dimensionale periodico.

Ad ogni sito è associata una variabile, detta di spin  $\sigma_i$ , con i=1,...,N che può assumere solo i valori del set {+1, -1}, i quali corrispondono rispettivamente allo spin up e allo spin down.

Si definisce configurazione del sistema l'insieme dei valori di tutti gli spin, indicato con il vettore  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N)$ , l'energia del sistema nella sua configurazione  $\boldsymbol{\sigma}$  è descritta

dall'Hamiltoniana

$$H(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N) = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^N H_i \sigma_i$$
(2.1)

dove  $H_i$  è il campo magnetico esterno di cui risente l'i-esimo spin.

Con  $\langle ij \rangle$  si indicano le coppie dei primi spin vicini, la somma è estesa a  $q^{\frac{N}{2}}$  termini, perchè in tal modo, essendo  $\langle ij \rangle = \langle ji \rangle$ , si conta una sola volta ogni coppia.

q rappresenta il numero di primi vicini di un sito, detto valore di coordinazione del reticolo.

 $J_{ij}$  è l'integrale di scambio che esprime l'energia dovuta all'interazione quantomeccanica tra una coppia di spin di elettroni; il valore fu introdotto *ad hoc* da Ising e venne giustificato poi da Heisenberg.

Si considerino interazioni isotrope in modo che  $J_{ij}$  sia costante.

Si consideri inoltre costante il campo magnetico esterno, l' Hamiltoniana con tali assunzioni diviene

$$H(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N) = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i$$
(2.2)

Si può notare che se J > 0, caratteristica dei materiali ferromagnetici, una coppia di spin allineati contribuisce a far diminuire l'energia, mentre una coppia di spin anti-allineati la fa aumentare.

I due principi cardine che regolano le transizioni di fase sono: per oscillazioni della temperatura l'entropia tende ad essere massimizzata mentre il principio di minimizzazione dell'energia tende a far allineare gli spin.

Nel caso di J < 0, tipico di materiali anti-ferromagnetici, la configurazione favorita dal principio di minimizzazione dell'energia è quella per la quale ogni spin risulta antiallineato rispetto ai vicini.

Per J = 0 non si hanno interazioni tra spin: è il comportamento tipico dei materiali paramagnetici.

La funzione di partizione del sistema è data da

$$Z(H,T) = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} e^{-\beta H(\boldsymbol{\sigma})}$$
(2.3)

Dalla funzione di partizione Z si ricava l'energia libera di Gibbs

$$G(H,T) = -k_B T \ln Z(H,T)$$
(2.4)

A partire da queste quantità si definisce la magnetizzazione totale come

$$M(H,T) = -\frac{\partial G}{\partial H} = \langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \rangle$$
(2.5)

dove  $\langle \rangle$  indica la media termodinamica.

Dividendo la magnetizzazione per il numero di unità di spin che costituiscono il sistema, si ottiene la densità di magnetizzazione

$$m(H,T) = \frac{M(H,T)}{N} \tag{2.6}$$

Studiando la variazione di queste grandezze in funzione di temperatura e campo esterno si dimostra la presenza di rottura spontanea di simmetria nelle transizioni di fase di materiali ferromagnetici.

Si dimostra ora la presenza di magnetizzazione spontanea per  $T < T_c$ , studiando il modello di Ising nella teoria di campo medio.

#### 2.3 Teoria di campo medio

La teoria di campo medio è una teoria approssimata per lo studio delle transizioni di fase nel modello di Ising, venne proposta da P. Weiss nel 1907.

L'approssimazione della teoria consiste nel modificare l'Hamiltoniana ammettendo che ogni spin interagisca non con gli spin prossimi vicini, ma con il valor medio degli spin dell'intero sistema. Tale ipotesi è esatta nel caso in cui ogni spin interagisca effettivamente con tutti gli spin del sistema, mentre per interazioni solo tra primi vicini l'accuratezza di tale teoria dipende dalla dimensionalità del reticolo considerato, a causa della presenza di fluttuazioni.

Si può dimostrare che la teoria risulta esatta nel caso in cui d, la dimensione del reticolo sia  $d \ge 4$ . [16]

L'Hamiltoniana di Ising in assenza di campo esterno può essere scritta come

$$H = -\sum_{i} h_i \sigma_i \tag{2.7}$$

 $\operatorname{con}$ 

$$h_i = \frac{J}{2} \sum_{j \in \langle i \rangle} \sigma_j \tag{2.8}$$

dove  $j \in \langle i \rangle$  indica i primi vicini di un dato spin i.

Nell'approssimazione di campo medio ogni spin è pensato quindi come singolarmente interagente con un campo medio omogeneo dovuto alla magnetizzazione media dei suoi primi vicini q, allora

$$h = \langle h_i \rangle = Jq \langle \sigma \rangle. \tag{2.9}$$

Poichè si può scrivere

$$\sigma_i \sigma_j = (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) + \sigma_i \langle \sigma_j \rangle + \sigma_j \langle \sigma_i \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$
(2.10)

dove  $\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_j \rangle = \langle \sigma \rangle$ , gli spin infatti sono uguali per ogni sito. L'Hamiltoniana diventa allora

$$H(\boldsymbol{\sigma}) = -J \sum_{\langle ij \rangle} [\sigma_i \langle \sigma \rangle + \sigma_j \langle \sigma \rangle - \langle \sigma \rangle^2 + (\sigma_i - \langle \sigma \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma \rangle)]$$
  
$$= -J \langle \sigma \rangle q \sum_{i=1}^N \sigma_i + J \frac{q}{2} N \langle \sigma \rangle^2 - J \sum_{\langle ij \rangle} (\sigma_i - \langle \sigma \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma \rangle)$$
  
(2.11)

I termini sono rispettivamente: il campo medio generato dai vicini, una costante che non dipende da un'orientazione specifica, e l'ultimo è ciò che viene trascurato nell'approssimazione considerata, ovvero il valore delle deviazione degli spin dal loro valore medio, perchè si ipotizza

$$\frac{(\sigma_i - \langle \sigma \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma \rangle)}{\langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle} \ll 1$$
(2.12)

L'Hamiltoniana di campo medio ora risulta essere

$$H^{cm}(\boldsymbol{\sigma}) = -J\langle \sigma \rangle q \sum_{i=1}^{N} \sigma_i + J \frac{q}{2} N \langle \sigma \rangle^2 = -J \frac{q}{2} N \langle \sigma \rangle^2$$
(2.13)

dove l'ultimo passaggio è giustificato considerando che  $\sum_{i=1}^{N} \sigma_i = N \langle \sigma \rangle$ . Se si considera la presenza di un campo esterno  $H^{EXT}$ , l'Hamiltoniana completa può essere scritta come

$$H^{cm}(\boldsymbol{\sigma}) = = J \frac{q}{2} N \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle^2 - (h + H^{EXT}) \sum_{i=1}^N \sigma_i.$$
(2.14)

La magnetizzazione totale è data da

$$M = \langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \rangle = N \langle \sigma \rangle \tag{2.15}$$

e riprendendo (2.5), la può essere scritta come

$$M = -\frac{\partial}{\partial H} G(N, H, T, \langle \sigma \rangle)|_{N, H, T, \langle \sigma \rangle}.$$
(2.16)

In questo modo si ottiene quella che si definisce equazione di autoconsistenza:

$$N\langle\sigma\rangle = -\frac{\partial}{\partial H}G(N, H, T, \langle\sigma\rangle)|_{N, H, T, \langle\sigma\rangle}$$
(2.17)

Nell'appendice A si mostra il valore dell'energia libera di Gibbs G, a partire dalla funzione di partizione Z, e in seguito se ne calcola la derivata per ottenere la magnetizzazione come

$$M = -\frac{\partial G}{\partial H} = Ntanh[\beta(h + H^{EXT})]$$
(2.18)

L'equazione di autoconsistenza diventa, tenendo conto dell'equivalenza di (2.9) :

$$\langle \sigma \rangle = tanh[\beta(h + H^{EXT})] = tanh[\beta(Jq\langle \sigma \rangle + H^{EXT})]$$
(2.19)

Il valore medio di  $\sigma$  non è altro che la densità di magnetizzazione di (2.6):

$$m = \langle \sigma \rangle = \frac{\sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i e^{\beta \sigma_i h + H^{EXT}}}{\sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta \sigma_i h + H^{EXT}}}$$
(2.20)

Ponendo  $H^{EXT} = 0$ , in modo da studiare la magnetizzazione spontanea, si ottiene

$$m = tanh(\beta Jm) \tag{2.21}$$

Questa equazione è nota come legge di Curie-Weiss. Per semplicità si pone  $x = \beta Jqm$ , e si ottiene

$$\frac{1}{\beta Jq}x = tanhx \tag{2.22}$$

le cui soluzioni corrispondono ai punti di intersezione fra la tangente iperbolica e la retta  $\frac{1}{\beta Jq}$ , mostrati in figura 2.1. In base alla curva considerata per una certa temperatura si hanno soluzioni differenti.

Definendo la temperatura di Curie come

$$T_c = \frac{Jq}{k_B} \tag{2.23}$$

per  $T > T_c$  si ha solo la soluzione banale x = 0, da cui m = 0, ovvero non si osserva magnetizzazione netta.

Per  $T < T_c$  si hanno invece due soluzioni  $x = \pm x_0$  e  $m = \pm m_0$ , ovvero è presente una magnetizzazione, definita appunto spontanea nel caso di H = 0.

La differenza dei due stati al variare della temperatura testimonia la presenza di una transizione di fase per  $T = T_c$ , come dimostrato dall'argomento di Peierls nel 1936 [3].

L'equazione di Curie-Weiss deve essere in realtà studiata considerando il limite  $H^{EXT} \rightarrow 0^{\pm}$ .

Infatti finchè il campo esterno è presente, gli spin sono orientati in maniera concorde ad esso e danno origine a una magnetizzazione spontanea sgn(m) a seconda di  $H^{EXT} \to \pm 0$ , che permane nel materiale ferromagnetico una volta spento il campo.



Figura 2.1: Soluzione grafica dell'equazione di Curie Weiss [14]. I punti dove la tangente intercetta la retta di pendenza  $1/\beta Jq$  sono  $x = \pm x_0$ . Le curve per valori differenti di temperatura evidenziano la presenza di magnetizzazione spontanea per  $T < T_c$ .

### 2.4 Parametro d'ordine

Si è dimostrato che materiali ferromagnetici, posti ad una certa temperatura  $T < T_c$ presentano, anche in assenza di campo magnetico esterno un valore di magnetizzazione non nullo. Tale valore non nullo viene detto magnetizzazione spontanea ed è trattato come un parametro d'ordine nelle transizioni di fase caratteristiche di questi materiali. Esiste un metodo matematico rigoroso per dimostrare la coincidenza fra il parametro d'ordine e la magnetizzazione spontanea, alla fine della sezione se ne darà una dimostrazione.

Si consideri ora nullo il campo esterno H = 0, per studiare nuovamente la magnetizzazione spontanea.

L'Hamiltoniana (2.2) diviene

$$H(\boldsymbol{\sigma}) = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \tag{2.24}$$

essa è invariante per trasformazioni di parità  $\sigma_i \longrightarrow -\sigma_i \forall i$ , in cui vengono invertiti simultaneamente tutti gli spin.

Dunque la magnetizzazione totale

$$M(H,T) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{-\beta H(\sigma)} \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$
(2.25)

risulta nulla poichè il contributo di ogni configurazione  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, ..., \sigma_N)$  viene cancellato



Figura 2.2: Magnetizzazione in funzione della temperatura [20]. Il grafico mostra la presenza di magnetizzazione anche nella condizione H = 0, per  $T \leq T_c$ . Il valore di M per temperature maggiori di quella critica decresce fino ad annullarsi.

da quello della configurazione - $\boldsymbol{\sigma} = (-\sigma_1, ..., -\sigma_N)$ .

Tuttavia il modo corretto di calcolare la magnetizzazione spontanea è fare prima il limite termodinamico  $V, N \longrightarrow \infty$ , che equivale a considerare un sistema di N spin infiniti, e successivamente fare il limite  $H \longrightarrow \pm 0$ , infatti considerando un sistema di spin finito, non si otterrebbe una discontinuità matematica per il parametro d'ordine nel punto dove avviene la transizione di fase [15].

In figura 2.2 è rappresentato l'andamento della magnetizzazione spontanea per M in funzione della temperatura T. Per  $H \longrightarrow 0^+$  o per  $H \longrightarrow 0^-$ , M tende all'uno o all'altro ramo della curva di H = 0 in maniera speculare, si noti che se si sommassero i due contributi si otterrebbe un valore nullo.

Nel modello di Ising il grado di magnetizzazione del sistema ci dice in che misura gli spin sono allineati. Un perfetto allineamento, con gli spin che assumono tutti la stessa direzione, corrisponde ad un ordine completo del sistema.

Per temperature sopra a  $T_c$  l'ordine diminuisce fino a scomparire e gli spin iniziano ad essere allineati casualmente, senza una direzione preferenziale.

Il fatto che sia possibile modificare contemporaneamente tutti gli spin senza alterare l'Hamiltoniana (2.24), riflette la simmetria interna della funzione nel caso preso in esame. Si può generare una trasformazione di parità nella quale  $z \rightarrow -z$  nel momento in cui la direzione degli spin cambia.

L'Hamiltoniana possiede questa simmetria ma non necessariamente vale lo stesso per lo stato fondamentale, questo fenomeno viene chiamato rottura spontanea di simmetria.

Se la magnetizzazione netta è nulla, una trasformazione di parità lascia inalterato il sistema; se la magnetizzazione è diversa da zero invece, una trasformazione di parità altera la direzione degli spin e cambia il segno della magnetizzazione, alterando in tal modo lo stato di equilibrio del sistema.

Lo stato del sistema a bassa temperatura non conserva dunque la simmetria totale dell'Hamiltoniana e per questo avviene una rottura di simmetria.

Il fenomeno si spiega affermando che in una transizione di fase continua il sistema possiede una simmetria, presente nella fase ad alta temperatura, che viene distrutta sotto ad una certa  $T_c$ .

Seguendo la teoria di L.D. Landau (1937) si descrivono transizioni di fase continue vicino al punto critico nei termini di un parametro d'ordine, indicato con  $\phi$ .

Per temperature  $T < T_c$ ,  $\phi$  è un valore finito, ma come ci si avvicina al punto critico  $\phi \to 0$ , e come si passa sopra alla temperatura critica  $\phi = 0$ .

Il parametro risulta molto utile nella descrizione di transizioni di fase di particolari sistemi; per esempio per definire univocamente un certo stato termodinamico, si specifica la temperatura, il numero di particelle del sistema e la magnetizzazione di Ising, per la quale  $\phi$  è uno scalare.

Il valore può anche essere un numero complesso, come nel caso assunto dallo studio della teoria di Ginzburg-Landau della superconduttività, dove il parametro d'ordine viene scritto come  $\psi = \psi' + i\psi$ ":  $\psi'$  è la parte reale, mentre  $\psi$ " è la parte complessa; a ragione di questo il numero può essere trattato come un vettore con due componenti.

La fase del parametro d'ordine complesso deve essere una funzione univoca, condizione dettata da alcune proprietà dei superconduttori e dei superfluidi.

Il parametro d'ordine può anche avere tre componenti come nel caso di un magnete isotropico; più componenti possiede il parametro, più è complesso il comportamento del sistema preso in esame. Il numero dei componenti considerati determina inoltre le proprietà termiche dei sistemi vicino alla temperatura critica.

#### Magentizzazione spontanea come parametro d'ordine

La dimostrazione si avvale della trasformazione di Hubbard-Stratonovich, utile per risolvere problemi riguardanti sistemi interagenti.

Si parta dalla funzione di partizione con l'Hamiltoniana di (2.1)

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[\beta(\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}\sigma_i\sigma_j + \sum_{i=1}^N H_i\sigma_i)]$$
(2.26)

dove  $J_{ij}$  è ora definita da una matrice positiva e la prima sommatoria contenuta nell'esponenziale tiene conto, al solito, del conteggio unico di interazioni equivalenti fra loro, dovute alle coppie  $\langle ij \rangle = \langle ji \rangle$ . Si tenga ora conto dell'identità di Hubbard-Stratonovich che considera il valore dell'integrale Gaussiano

$$\left[det(\beta J)\right]^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\prod_{i} \frac{d\phi_{i}}{\sqrt{2\pi}}\right) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} \phi_{i} J_{ij}^{-1} \phi_{j} + \sum_{i} \phi_{i} \sigma_{i}\right] = \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{i} j\sigma_{i} (\beta J_{ij}) \sigma_{j}\right]$$
(2.27)

Grazie alla quale la funzione di partizione Z diventa

$$Z = \left[det(\beta J)\right]^{-1/2} \sum_{\{\sigma_i\}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\prod_i \frac{d\phi_i}{\sqrt{2\pi}}\right) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} \phi_i J_{ij}^{-1} \phi_j + \sum_i (\beta H_i + \phi_i)\sigma_i\right] = \left[det(\beta J)\right]^{-1/2} \sum_{\{\sigma_i\}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\prod_i \frac{d\phi_i}{\sqrt{2\pi}}\right) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} (\phi_i - H_i\beta) J_{ij}^{-1} (\phi_j - H_j\beta) + \sum_i \phi_i \sigma_i\right] = \left[det(\beta J)\right]^{-1/2} \sum_{\{\sigma_i\}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\prod_i \frac{d\phi_i}{\sqrt{2\pi}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} (\phi_i - H_i\beta) J_{ij}^{-1} (\phi_j - H_j\beta)\right] \times \exp\left[\int_i \ln(2\cosh\phi_i)\right]$$

dove il primo passaggio è giustificato operando una traslazione per  $\phi_i \longrightarrow \phi_i + H_i\beta$ , mentre l'ultimo passaggio è giustificato dall'equivalenza

$$\sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[\sum_i \sigma_i\right] = \prod_i 2\cosh\phi_i = \exp\left[\sum_i \ln(2\cosh\phi_i)\right]$$
(2.29)

In questo modo la funzione di partizione è scritta come un integrale su campi bosonici ausiliari  $\phi_i$ , descritti per mezzo di un'azione efficace S.

I campi ausiliari appaiono come variabili casuali Gaussiane, e per il modello di Ising con (i, j = 1, ..., N) hanno valore medio nullo e:

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = J_{ij} \tag{2.30}$$

Con questa operazione, si opera sull'interazione spin-spin "spegnendola" tramite l'accoppiamento con un certo campo esterno.

Le correlazioni fra gli spin rimangono codificate tramite le matrici delle varianze (2.30) [14].

In questo modo  ${\cal Z}$  assume la forma

$$Z = A(\beta) \int [\mathcal{D}_{\phi}] \exp[-\mathcal{S}_{\phi}]$$
(2.31)

dove  $A(\beta)$  è una costante, il termine  $\mathcal{D}_{\phi} = \prod_i \frac{d\phi_i}{\sqrt{2\pi}}$ , mentre l'azione è definita da

$$S = \left[ +\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} (\phi_i - H_i \beta) J_{ij}^{-1} (\phi_j - H_j \beta) - \sum_i \ln(2 \cosh \phi_i) \right]$$
(2.32)

Si applica ora l'approssimazione di campo medio per la quale  $S = S_{cm} \in Z = Ae^{-S_{cm}}$ .  $\mathbb{S}_{cm}$  è l'azione valutata sulle configurazioni del campo $\bar{\phi_i}$  che la minimizzano

$$0 = \frac{\partial S}{\partial \phi_i}|_{\phi_i = \bar{\phi}_i} = \frac{1}{\beta} \sum_j J_{ij}^{-1} (\bar{\phi}_j - H_j \beta) - \tanh \bar{\phi}_i$$
(2.33)

da cui

$$\bar{\phi}_j = \beta H_j + \sum_j \beta J_{ij} \tanh \bar{\phi}_j \tag{2.34}$$

Considerato quanto scritto per M in (2.16), per m in (2.6) e  $\sigma$  in (2.20), si può scrivere  $\langle \sigma_i \rangle$  come

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{d}{dH_i} \ln Z_{cm} = \frac{1}{\beta} \frac{d}{dH_i} [\ln A - \mathcal{S}_{cm}] = -\frac{1}{\beta} \frac{d}{dH_i} [\mathcal{S}_{cm}]$$
(2.35)

quindi

$$m_{i} = -\frac{1}{\beta} \frac{dS_{cm}}{dH_{i}}|_{\phi_{i} = \bar{\phi}_{i}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial S_{cm}}{\partial H_{i}}|_{\phi_{i} = \bar{\phi}_{i}} - \sum_{j} \frac{1}{\beta} \frac{\partial S_{cm}}{\partial \bar{\phi}_{i}} \cdot \frac{\partial \bar{\phi}_{i}}{\partial H_{i}}|_{\phi_{i} = \bar{\phi}_{i}}$$

$$= \frac{1}{\beta} \sum_{j} J_{ij}^{-1}(\bar{\phi}_{j} - H_{j}\beta) = \tanh \bar{\phi}_{i}$$
(2.36)

dove il penultimo passaggio è giustificato da quanto imposto nelle condizioni (2.33), allora per definizione  $\frac{\partial S}{\partial \phi_i}|_{\phi_i = \bar{\phi_i}} = 0.$ Si ottiene in tal modo

$$m_i = \tanh\left[\sum_j \beta J_{ij} m_j + H_j \beta\right] \tag{2.37}$$

che è una forma più generale di quanto trovato precedentemente e scritto in (2.21). Si ottiene esattamente lo stesso valore se si imposta  $H_i = H = const$ , quindi  $m_i = m =$ const, e si sceglie un'interazione per prossimi vicini  $J_{ij} = J$ , se l'i-esimo e il j-esimo sito sono prossimi vicini, altrimenti  $J_{ij} = 0$ .

#### 2.5Teoria di Landau

Per la trattazione della teoria si segue la discussione del manuale [4]. Si prenda in considerazione l'energia libera generalizzata  $F_M$ , menzionata all'inizio del capitolo. La teoria di campo centrale del modello di Ising restituisce un potenziale termodinamico (A.3) che si può riscrivere nei termini del parametro d'ordine  $\phi$  come:

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 - \eta\phi + \frac{1}{2}a\phi^2 + \frac{1}{4}b\phi^4 + \dots$$
 (2.38)

dove  $\eta = v \mu_0 H$  rappresenta un campo esterno.

Questa è un'espansione in serie di potenze del parametro d'ordine, possibile nell'ipotesi di un parametro d'ordine piccolo, come assunto nella teoria di Landau, nella vicinanza della temperatura critica.

Per semplicità si assume essere il parametro uno scalare, come nel caso della componente z della magnetizzazione per un ferromagnete uni-assiale.

L'espansione di  $\Phi(\phi)$  deve prendere in considerazione la proprietà di simmetria per la quale  $\Phi(\phi) = \Phi(-\phi)$ . L'espansione include allora soltanto potenze pari di  $\phi$ .

Infatti il sistema risulta simmetrico per trasformazione di parità come  $z \longrightarrow -z$ , dove la componente z della magnetizzazione cambia di segno, allo stesso modo quindi non possono esserci termini dispari di  $M_z$  nell'espansione di  $F_M(M_z)$ .

Il potenziale può essere scritto allora come

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 + \frac{a}{2}\phi^2 + \frac{b}{4}b\phi^4 + \frac{c}{6}b\phi^6 + \dots$$
(2.39)

dove la quantità a(T) è piccola vicino alla temperatura critica e dipende da essa, e si conservano i termini fino a  $\phi^6$  solo se il termine c è positivo.

Il potenziale termodinamico per un sistema all'equilibrio è minimo, allora  $\Phi'(\phi) = 0$  e  $\Phi''(\phi) > 0$ .

La precedente condizione porta a

$$\Phi'(0) = 0 = \phi(a + b\phi^2 + c\phi^4) \tag{2.40}$$

Le cui soluzioni reali sono

$$\begin{cases} \phi = 0\\ \phi^2 = \frac{b}{2c} (-1 \pm \sqrt{1 - 4ac/b^2}) \end{cases}$$
(2.41)

Se  $\Phi$ " $(\phi) < 0$  le soluzioni sarebbero instabili; se  $\Phi$ " $(\phi) > 0$  le soluzioni sono contemporaneamente stabili o metastabili.

Se  $b < 0, c > 0, \phi$  è soluzione reale di

$$\phi^2 = \left(-\frac{b}{2c}\right)\left(1 + \sqrt{1 - 4ac/b^2}\right) \tag{2.42}$$

Se b > 0 e a è piccolo,  $\phi$  è soluzione reale di

$$\phi^2 = \frac{b}{2c}(-1 + \sqrt{1 - 4ac/b^2}) \simeq -\frac{a}{b}$$
(2.43)

che risulta essere indipendente da c.

Queste due soluzioni rappresentano rispettivamente due transizioni di tipo differente dette di primo e di secondo ordine.



Figura 2.3: Potenziale termodinamico  $\Phi(\phi) = a\phi^2/2 + b\phi^4/4 \operatorname{con} b > 0$  per valori negativi e positivi di a [4].

#### Case I: transizioni di secondo ordine

Si prenda il caso in cui b > 0. Il punto critico si raggiunge per a = 0. Si può espandere a(T) in serie di potenze per la temperatura e il più piccolo termine non nullo nell'espansione risulta

$$a(T) = \alpha(T - T_c) \tag{2.44}$$

con  $\alpha$  numero positivo. Nella regione critica, vicino alla transizione, *a* è piccola. Se *a* è positiva l'unica soluzione possibile è per  $\phi = 0$ , mentre se *a* è negativa si hanno due soluzioni stabili:

$$\phi = \pm \sqrt{\frac{-a}{b}} = \sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{b}}$$
(2.45)

e la soluzione per  $\phi = 0$  risulta instabile. I due casi sono illustrati in figura 2.3.

Si supponga il sistema trovarsi all'inizio ad una temperatura sopra a  $T_c$ , in modo tale che a(T) sia positivo e che il parametro d'ordine sia nullo. Si raffreddi poi il sistema fino ad arrivare ad una temperatura poco sotto a  $T_c$ .

Durante la transizione il sistema può evolvere equivalentemente in uno stato con parametro d'ordine  $\phi = +\sqrt{-a/b}$  o in uno stato con  $\phi = -\sqrt{-a/b}$ , perchè entrambi gli stati presentano lo stesso tipo di stabilità.

Il sistema deve scegliere uno dei due minimi, questo comporta che la simmetria per la quale valeva  $\phi \longrightarrow -\phi$  non viene conservata e avviene in questo modo una rottura spontanea di simmetria.

Se ora si riscalda il sistema,  $\phi$  evolverà in maniera continua passando di nuovo per  $\phi = 0$  alla temperatura di transizione, il parametro rimane dunque continuo.

Si calcola l'entropia del sistema differenziando  $\Phi(\phi)$  rispetto alla temperatura.

Per temperature sopra  $T_c$ ,  $\phi$  è nulla e si ottiene

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial T}\right) \tag{2.46}$$

L'energia libera $T < T_c$  è

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 - \frac{a^2}{2b} + \frac{a^2}{4b} = \Phi_0 - \frac{a^2}{4b}$$
(2.47)

e l'entropia è

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial T}\right) - \frac{\alpha^2(T_c - T)}{2b}.$$
(2.48)

Per una temperatura  $T = T_c$  l'entropia è costituita soltanto dal primo termine e rimane (2.23), per una temperatura maggiore della temperatura critica. L'entropia risulta continua.

Il calore specifico  $C = T(\partial S/\partial T)_M$  è invece discontinuo nelle transizioni di secondo ordine.

La discontinuità vale

$$\Delta C_M = -\frac{\alpha^2}{2b} \tag{2.49}$$

alla temperatura di transizione.

Questo caso è quello considerato dalla teoria di Landau.

Le transizione di secondo ordine vengono anche dette continue a causa del fatto che sono continue le derivate del potenziale termodinamico.

#### Caso II: transizione di fase di primo ordine

Quando b < 0 e c > 0 la situazione diviene più complessa.

La figura 2.4 mostra come  $\Phi(\phi)$  cambi con  $\phi$  per diversi valori di a.

Quando a è molto grande appare un solo minimo per  $\phi = 0$ . Per valori con  $a < b^2/4c$  ci sono due minimi: il primo per  $\phi = 0$  che è stabile, il secondo è dato dalla radice di

$$\phi^2 = (-b/2c)(1 + \sqrt{1 - 4ac/b^2}) \tag{2.50}$$

che è soluzione metastabile. Quando a = 0 i due minimi saranno ugualmente stabili. Infine quando a < 0 il minimo per  $\phi = 0$  è metastabile, l'altro è stabile.

Si supponga che il sistema si trovi ad una temperatura alta con  $\phi = 0$  e venga poi raffreddato.

Quando la temperatura è sopra alla  $T_c$ , quindi con *a* positivo, lo stato stabile si trova per  $\phi = 0$ . Non appena il sistema viene portato ad una temperatura sotto  $T_c$  questo stato diviene metastabile.

Se la temperatura si è abbassata sufficientemente, lo stato metastabile diviene stabile



Figura 2.4: Isteresi di una transizione di prim'ordine [4]. Partendo da  $\phi = 0$  ad alte temperature il sistema viene raffreddato e segue le frecce. Quando a = 0 lo stato con  $\phi = 0$  diviene instabile e, con un ulteriore raffreddamento, il sistema salta al ramo con  $\phi$ finito. Per un successivo riscaldamento, il sistema segue il percorso delle frecce, saltando allo stato con  $\phi$  nullo per un valore positivo di a.

con valore dato dalla radice dell'equazione (2.42).

Si ottiene in tal modo il percorso mostrato in figura 2.4.

Si pensi ora di raffreddare il sistema. Quando a è positivo il sistema diventa metastabile e dovrebbe preferire trovarsi nello stato  $\phi = 0$ . Se si fa raggiungere al sistema il punto per il quale  $a = b^2/4c$ , il secondo minimo dato da (2.50) scomparirà.

Occorre notare che lo stato del sistema per una certa temperatura vicino a quella di transizione dipende dal punto in cui ci si trova nel ciclo, questa caratteristica è detta isteresi. L'isteresi è una caratteristica propria delle transizioni di fase di primo ordine. In questo tipo di transizioni c'è un salto nel valore del parametro d'ordine per a = 0. Inoltre è presente una discontinuità per l'entropia della transizione.

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial T}\right) \tag{2.51}$$

#### 2.6 Rottura spontanea di simmetria

Si prenda in considerazione un ferromagnete in assenza di campo magnetico esterno, il potenziale termodinamico generico  $F_M(M_z)$  associato al sistema è una funzione di  $M_z$ . Si aggiunga ora un campo magnetico esterno lungo l'asse z. L'energia del sistema viene in questo modo shiftata di  $-\mu_0 H M_z$ , e il potenziale termodinamico non è più una funzione uniforme di  $M_z$ .

Il campo magnetico rompe la simmetria del sistema che era invariante per scambio di parità  $z \longrightarrow -z$ .

Più in generale il potenziale termodinamico in presenza di rottura di simmetria del campo può essere scritto come

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 + \frac{a}{2}\phi^2 + \frac{b}{4}b\phi^4 + \dots - \eta\phi$$
(2.52)

dove  $\eta$  rappresenta il termine di rottura di simmetria del campo. In assenza di questo termine la transizione sarebbe di primo ordine per b < 0, è invece continua per b > 0.

Si noti che quella che era una transizione di fase continua diviene una trasformazione di primo ordine con l'aggiunta del termine di rottura di simmetria  $\eta$ .

Come si mostra in figura 2.5, il grafico di  $\Phi(\phi)$  in funzione di  $\phi$ , presenta due minimi dal valore differente. Per  $\eta$  positivo il minimo globale si presenta per  $\phi > 0$ .

Si supponga che il sistema si trovi inizialmente a temperatura alta con *a* positivo nella buca per  $\phi > 0$ . Mano a mano che la temperatura cresce, la profondità di tale buca decresce ma non esiste nessuna trasformazione termodinamica per la quale il sistema possa passare da questa buca a quella per cui  $\phi < 0$ .

La curva evolve al variare della temperatura senza discontinuità, infatti se si riscaldasse di nuovo il sistema, questo tornerebbe facilmente al punto di partenza, per  $\phi = 0$  la derivata vale  $\partial \Phi(\phi)/\partial \eta = -\phi$ .

Si consideri ora il caso del sistema ad una temperatura bassa per la quale a è già negativo, mostrato in figura 2.6.

Si supponga  $\eta$  positivo e che evolva verso lo zero. Nel limite in cui  $\eta$  tende a zero il valore di  $\phi$  tende a  $\sqrt{-a/b}$ . Al contrario quando  $\eta$  è negativo la stessa procedura porta a  $\phi = -\sqrt{-a/b}$ .

Segue che il valore di  $\phi$  è discontinuo lungo la linea nel diagramma delle fasi quando  $\eta = 0$ , come mostrato nella figura, la transizione è allora di prim'ordine.



Figura 2.5: Potenziale termodinamico con rottura di simmetria [4]. Per temperature alte, a > 0 e il minimo è positivo per  $\phi$ . Per temperature basse il valore di  $\phi$  per il quale si ha un minimo cresce. La transizione da un valore di *a* all'altro è continua, la rottura spontanea di simmetria avviene per a < 0 per il minimo del potenziale.



Figura 2.6: Discontinuità del parametro d'ordine in funzione di  $\eta$  che appare per temperature al di sotto di quella critica [4].

# Capitolo 3

# Teoria di Ginzburg-Landau

### 3.1 Introduzione

La teoria di V.L. Ginzburg e L.D. Landau (1950) descrive la superconduttività partendo dalla teoria di Landau sulle transizioni di fase di II ordine.

La teoria ha base fenomenologica, e solo successivamente L.P. Gor'kov (1959) mostrò che poteva essere derivata interamente dalla teoria microscopica di J. Bardeen, J.R. Schrieffer e L.N. Cooper, in un limite adatto.

La teoria è generale e ha molte applicazioni in diverse aree della fisica, infatti può essere modificata per descrivere molti sistemi differenti, come il magnetismo, le fasi dei cristalli liquidi e la rottura spontanea di simmetria.

Inoltre l'equazione non lineare che si ricava dalla teoria ha una notevole importanza, può descrivere infatti il comportamento di sistemi estesi dissipativi fuori dall'equilibrio, la propagazione di onde non lineari, le transizioni di fase, la superfluidità, la condensazione di Bose-Einstein fino alla stringhe nella teoria di campo.

La teoria nel caso dei superconduttori è una teoria di campo medio, ma uno dei suoi pregi è quello di andare oltre questa approssimazione e di riuscire ad includere effetti di fluttuazioni termiche [1].

Tali fluttuazioni sono trascurabili nel caso di superconduttori convenzionali a bassa  $T_c$ , questo giustifica, come si può dimostrare con il criterio di Ginzburg [4], l'approssimazione di campo medio.

Occorre specificare che la teoria vale in prossimità della temperatura critica ovvero in prossimità della transizione di fase.

La trattazione dell'argomento è svolta seguendo il manuale [1].

#### 3.2 Teoria di Ginzburg-Landau

Ginzburg e Landau supposero che il passaggio dallo stato conduttivo a quello superconduttivo potesse essere interpretato come una transizione di fase del II ordine, a causa della quale la densità di portatori di carica superconduttivi passa da essere nulla ad assumere un certo valore finito.

Inoltre supposero che i portatori di carica si trovassero tutti nello stesso stato quantico, immaginarono quindi che il sistema fosse un condensato, per il quale la funzione d'onda divenisse una grandezza macroscopica.

Se si considera la probabilità di localizzare la particella nel volumetto dV per un sistema di particelle si scrive

$$\psi\psi^* dV \tag{3.1}$$

Se si considera invece un sistema di N particelle nello stesso stato quantico con una probabilità di localizzare dN particelle in dV si scrive

$$N\psi\psi^*dV = \varrho dV \tag{3.2}$$

che permette di assumere

$$\varrho = N\psi\psi^* = N|\psi|^2 \tag{3.3}$$

La funzione d'onda riveste il doppio ruolo di grandezza macroscopica e grandezza microscopica e viene interpretata nella teoria come parametro d'ordine, similmente a quanto visto per la magnetizzazione nel caso del ferromagnetismo.

La teoria completa della superconduttività comprende la possibilità che il parametro d'ordine, che da adesso in poi sarà indicato con  $\psi$ , dipenda dalla posizione  $\psi(\mathbf{r})$ .

Si assume  $\psi(\mathbf{r}) = 0$  nello stato normale e  $\psi(\mathbf{r}) \neq 0$  nello stato superconductivo.

V.L.Ginzburg e L.D. Landau ipotizzarono dunque che il potenziale generalizzato scritto come (2.39), la cui densità di energia libera poteva essere scritta come

$$f_S(T) = f_n(T) + a(T)|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b(T)}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4 + \dots$$
(3.4)

dove  $f_S(T)$  e  $f_n(T)$  sono rispettivamente la densità di energia libera dello stato superconductivo e di quello normale, fosse da correggere per mezzo di un termine dipendente dal gradiente di  $\psi(\mathbf{r})$ .

Nel caso della teoria GL con l'aggiunta di questo termine la densità di energia libera diviene

$$f_S(T) = f_n(T) + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + a(T)|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b(T)}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4)$$
(3.5)

Se poi si impone che il parametro sia costante  $\psi(\mathbf{r}) = \psi$ , si ritorna esattamente al risultato ottenuto da Landau.

Il parametro  $m^*$  determina il costo energetico associato al gradiente di  $\psi(\mathbf{r})$ , ha le dimensioni di una massa e gioca il ruolo di una massa effettiva per il sistema quantistico con la funzione d'onda  $\psi(\mathbf{r})$ , e a(T) e b(T) come per la teoria di Landau sono parametri dipendenti dalla fenomenologia.

Per trovare il parametro d'ordine  $\psi(\mathbf{r})$  occorre minimizzare l'energia totale del sistema che si trova integrando la (3.5)

$$F_S(T) = F_n(T) + \int \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla \psi|^2 + a(T)|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b(T)}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4\right) d^3r$$
(3.6)

Per trovare il minimo si consideri una variazione infinitesima della funzione  $\psi(\mathbf{r})$ 

$$\psi(\mathbf{r}) \to \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r})$$
 (3.7)

Valutando la variazione dell'energia totale dovuta a  $\delta \psi$  e trascurando tutti i termini di ordine superiore a quello lineare in  $\delta \psi$  si trova

$$\delta F_{S} = \int \left[\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}} (\boldsymbol{\nabla}\delta\psi^{*}) \cdot (\boldsymbol{\nabla}\psi) + \delta\psi^{*}(a\psi + b\psi|\psi|^{2})\right] d^{3}r + \int \left[\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}} (\boldsymbol{\nabla}\psi^{*}) \cdot (\boldsymbol{\nabla}\delta\psi) + \delta\psi(a\psi + b\psi|\psi|^{2})\right] d^{3}r$$
(3.8)

I due termini che includono il gradiente possono essere integrati per parti<sup>1</sup> e si ottiene

$$\delta F_S = \int \delta \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a\psi + b\psi |\psi|^2\right) d^3 r$$
  
+ 
$$\int \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a\psi^* + b\psi^* |\psi|^2\right)^* \delta \psi d^3 r$$
(3.9)

La condizione per la quale, per un qualche valore di  $\psi(\mathbf{r})$ , si ha un minimo nell'energia libera, è che valga  $\delta F = 0$  per una variazione arbitraria di  $\delta \psi(\mathbf{r})$ . Ciò avviene se

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi + a\psi + b\psi|\psi|^2 = 0$$
(3.10)

Si potrebbe ottenere lo stesso risultato considerando che l'energia libera totale è un funzionale di  $\psi(\mathbf{r})$ .

Il fatto che  $F_S$  sia minimizzato per un certo  $\psi(\mathbf{r})$  include che

$$\frac{\partial F_S[\psi]}{\partial \psi(\mathbf{r})} = \frac{\partial F_S[\psi]}{\partial \psi^*(\mathbf{r})} = 0$$
(3.11)

 $<sup>^{-1}</sup>$ I termini di bordo che nascono a sequito dell'integrazione per parti possono essere trascurati grazie alle condizioni al contorno come discusso in [6].

dove la scrittura  $F_S[\psi]$  sottolinea che la grandezza dipende da  $\psi$  per tutti i punti del sistema considerato.

L'energia libera è una funzione di molte variabili, per  $\psi(\mathbf{r}) \in \psi^*(\mathbf{r})$ , e si può scrivere la sua variazione infinitesima come la derivazione di una funzione di più variabili, in questo modo si ottiene una scrittura come

$$dF_S = \int \left(\frac{\partial F_S[\psi]}{\partial \psi(\mathbf{r})} d\psi(\mathbf{r}) + \frac{\partial F_S[\psi]}{\partial \psi^*(\mathbf{r})} \psi^*(\mathbf{r})\right) d^3r$$
(3.12)

dove l'integrale è esteso a tutti i punti r del sistema. Confrontandola con l'equazione (3.9) si ottiene

$$\frac{\partial F_S[\psi]}{\partial \psi^*(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a(T)\psi + b(T)\psi|\psi|^2$$
(3.13)

е

$$\frac{\partial F_S[\psi]}{\partial \psi(\mathbf{r})} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi + a(T)\psi + b(T)\psi|\psi|^2\right)^* \tag{3.14}$$

che è la complessa coniugata della precedente (3.13).

Si possono trattare  $\psi(\mathbf{r}) \in \psi^*(\mathbf{r})$  come variabili indipendenti nella differenziazione, ciò risulta corretto dal momento in cui  $Re[\psi(\mathbf{r})] \in Im[\psi(\mathbf{r})]$  sono due funzioni indipendenti e possono essere per questo trattate separatamente.

In questo modo si è minimizzata l'energia libera totale in assenza di campi esterni, questo porta a scrivere un'equazione per  $\psi(\mathbf{r})$  nella forma di equazione di Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + (a+b|\psi(\mathbf{r})|^2)\psi(\mathbf{r}) = 0$$
(3.15)

L'equazione fornisce la funzione d'onda di minima energia associata al sistema di portatori di carica del condensato. L'equazione presenta un potenziale repulsivo proporzionale alla densità di cariche di superconduzione, che fisicamente corrisponde ad una certa resistenza alla compressione per le cariche superconduttive.

Diversamente dall'equazione di Schrödinger usuale, questa è un'equazione non lineare per la presenza del secondo termine nelle parentesi. Per questa differenza il principio di sovrapposizione non può essere applicato e la normalizzazione di  $\psi$  è diversa da quella tipica della meccanica quantistica [1].

Trascurando per un momento la dipendenza del parametro d'ordine dalla posizione, si prenda in considerazione lo stato di minima energia per (3.22)

$$a\psi + b|\psi|^2\psi = 0 \tag{3.16}$$

dove le soluzioni sono  $|\psi|^2 = 0$  e  $|\psi|^2 = -a/b$ . Nel primo caso per

$$a > 0, \quad T > T_c, \quad a \frac{(T - T_c)}{T_c} > 0$$
 (3.17)

si assume un'assenza di cariche superconduttive.

Mentre nel secondo caso per

$$a < 0, \quad T < T_c, \quad a \frac{(T - T_c)}{T_c} < 0$$
 (3.18)

si ha presenza di cariche superconduttive e si definisce lo stato superconduttivo. Riprendendo (3.6) e scrivendola come

$$F_S = \int f_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla \psi|^2 + a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 d^3r$$
(3.19)

si trova il valore dell'energia nelle due differenti fasi per  $\nabla \psi = 0$ , ottenendo per la fase normale  $|\psi|^2 = 0$ , a > 0:

$$F'_S = \int_V f_n d^3r \tag{3.20}$$

mentre per la fase superconduttiva  $|\psi|^2=|a|/b,\,a<0$ :

$$F'_{S} = \int_{V} f_{n} - \frac{|a|^{2}}{2b} d^{3}r$$
(3.21)

Si ottiene in questo modo che l'energia della fase superconduttiva è inferiore a quella della fase normale, ovvero la fase superconduttiva si innesca perchè energeticamente favorita.

#### 3.3 Superfici dei superconduttori

L'equazione (3.22), come si è affermato, ha diverse applicazioni, in particolare può essere utilizzata per studiare la risposta del parametro d'ordine di un superconduttore nel caso di perturbazioni esterne.

Un importante esempio è quello che riguarda le proprietà delle superfici di bordo dei superconduttori e delle interfacce fra due superconduttori.

Entrambi i casi possono essere studiati in maniera semplice considerando come modello una superficie che separi un metallo normale da un superconduttore.

Si supponga che l'interfaccia giaccia sul piano yz separante la regione del metallo normale x < 0 da quella del superconduttore x > 0.

Nella parte del metallo normale il parametro d'ordine del superconduttore deve essere nullo  $\psi(\mathbf{r}) = 0$ .

Assumendo che  $\psi(\mathbf{r})$  debba essere continuo, si risolve in primo luogo l'equazione di Schrödinger non lineare

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + a(T)\psi(x) + b(T)\psi(x)|\psi(x)|^2 = 0$$
(3.22)



Figura 3.1: Parametro d'ordine di un superconduttore vicino ad una superficie [1]. Si recupera il valore normale del materiale  $\psi_0$ , dopo una distanza dalla superficie dell'ordine della lunghezza di coerenza  $\xi$ .

nella regione x > 0 con la condizione al contorno  $\psi(0) = 0$ . Come mostrato in figura 3.1, si trova che la soluzione di questa equazione è data da

$$\psi(x) = \psi_0 \tanh(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}) \tag{3.23}$$

dove  $\psi_0$  è il valore del parametro d'ordine proprio del materiale, e il parametro  $\xi(T)$  è definito da

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|a(T)|}\right)^{1/2} \tag{3.24}$$

Questa quantità, che ha le dimensioni di una lunghezza è detta lunghezza di coerenza di Ginzburg-Landau, che come si è affermato alla fine del primo capitolo, è un parametro molto importante per i superconduttori.

La grandezza  $\xi(T)$  è una misura della distanza dalla superficie per la quale il parametro d'ordine torna ad avere il valore tipico che ha nel mezzo, controlla dunque lo spessore oltre il quale la funzione d'onda raggiunge il suo valore massimo.

Fisicamente significa che la densità di elettroni di superconduzione è nulla sulla superficie esterna del superconduttore e aumenta avanzando verso il centro.

Ponendo  $a(T) = \alpha(T - T_c)$ , la lunghezza di coerenza può essere scritta come

$$\xi(T) = \xi(0)|t|^{-1/2} \tag{3.25}$$

dove t è detta temperatura ridotta e vale

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{3.26}$$

L'espressione (3.25) mostra che la lunghezza di coerenza diverge per la temperatura critica  $T_c$  e che questa divergenza ha un esponente critico di 1/2, tipico delle teorie di campo medio come la teoria GL [4].

Il valore di  $\xi(T)$  per una temperatura nulla  $\xi(0)$ , a parte per qualche valore dell'ordine dell'unità, corrisponde alla lunghezza di coerenza di Pippard [1].

Nella teoria BCS la lunghezza di coerenza è correlata alla grandezza fisica relativa ad una coppia Cooper [1], [6].

Questa teoria può essere utilizzata per spiegare l'effetto di prossimità fra due superconduttori. Nell'interfaccia posta fra due materiali superconduttori quello con la temperatura critica  $T_c$  maggiore diventa superconduttore prima, quando si raffredda il sistema, e induce la superconduttività per nucleazione nella superficie dell'altro.

Il secondo materiale in questo modo raggiunge lo stato superconduttivo per una temperatura più alta della sua normale temperatura critica.

Se si costruisce un sistema composto da un superconduttore A e un sottile film di un altro superconduttore B con una  $T_c$  più bassa, per lo stesso effetto l'intero sistema assume lo stato superconduttivo ad una temperatura maggiore di quella necessaria per il superconduttore B. Il parametro d'ordine  $\psi(\mathbf{r})$  di B è indotto dalla vicinanza di A a diventare non nullo.

#### **3.4** Teoria in presenza di campo magnetico

La potenza della teoria si mostra solo quando si include un ulteriore termine che rappresenti il campo magnetico.

Con l'aggiunta di tale termine infatti la teoria Ginzburg-Landau della superconduttività si completa della possibilità di dimostrare l'effetto Meissner-Ochsenfeld e ricavare l'equazione di London.

In effetti, la teoria GL sviluppata nelle sezioni precedenti non includeva nessun effetto dovuto alla carica del condensato superconduttore. Una trattazione di questo tipo sarebbe appropriata per sistemi di particelle neutre, come un superfluido o per situazioni dove non ci sono supercorrenti.

In presenza di particelle cariche tuttavia, si deve estendere la teoria per includere l'interazione della supercorrente con il campo magnetico.

Per fare ciò si deve aggiungere l'effetto del campo magnetico all'energia libera (3.6).

Ginzburg e Landau ipotizzarono che la presenza del campo magnetico potesse essere espressa nell'energia libera considerando  $\psi(\mathbf{r})$  come una funzione d'onda per particelle cariche, che con un meccanismo tipico della meccanica quantistica, vuol dire operare una trasformazione del tipo

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \to \frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A} \tag{3.27}$$

dove q è la carica e **A** è il potenziale vettore magnetico. Per tutti i superconduttori si trova che q vale -2e, dove e è il valore del quanto di carica elettrica.

Al momento dello studio sulla teoria GL, Ginzburg sosteneva che con 2e la teoria ricalcasse meglio i dati sperimentali, ma Landau non volle mai dargli credito, sostenendo che q valesse semplicemente e.

Il perchè di questo valore divenne chiaro solo nel momento in cui venne teorizzata la teoria BCS, e Gor'kov (1959) fu capace di derivare la teoria a partire dalla teoria GL; egli mostrò che la corretta interpretazione del parametro d'ordine  $\psi(\mathbf{r})$  è considerare che rappresenti la funzione d'onda del movimento del centro di massa delle coppie Cooper degli elettroni.

Nella teoria odierna si può utilizzare ugualmente q = -2e o q = +2e, dal momento che si può pensare alle coppie Cooper equivalentemente come lacune o come elettroni, infatti non si osservano incongruenze nella teoria quando si assume come convenzione un segno differente.

Con questa correzione l'energia libera di GL del superconduttore diviene

$$f_S(T) = f_n(T) + \frac{\hbar^2}{2m^*} |(\frac{\hbar}{i} \nabla + 2e\mathbf{A})\psi|^2 + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4$$
(3.28)

Per ottenere l'energia libera totale si deve integrare questo valore per il volume del sistema considerato, e si deve includere anche un termine che corrisponda al campo elettromagnetico  $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}$  per ogni punto r.

A questo punto l'energia libera totale, tenendo conto del superconduttore e del campo magnetico, diviene

$$F_S(T) = F_n(T) + \int \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + 2e\mathbf{A}\right) \psi \right|^2 + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 \right) d^3r + \frac{1}{2\mu_0} \int B(\mathbf{r})^2 d^3r \quad (3.29)$$

Il primo integrale tiene conto di tutti i punti all'interno del materiale superconduttore mentre il secondo è operato su tutto lo spazio e rappresenta il contributo energetico dovuto all'interazione fra vuoto e campo elettromagnetico.

La condizione per la quale lo stato di minimo dell'energia libera occorre, si può trovare ancora derivando rispetto a  $\psi(\mathbf{r}) \in \psi^*(\mathbf{r})$ .

L'equazione risultante per  $\psi(\mathbf{r})$  è ancora un'equazione di tipo Schrödinger che ora contiene un termine con il potenziale vettore magnetico A:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\nabla + \frac{2ei}{\hbar}\mathbf{A}\right)^2\psi(\mathbf{r}) + (a+b|\psi|^2)\psi(\mathbf{r}) = 0$$
(3.30)

La supercorrente dovuta al campo magnetico può essere trovata dalla derivata dell'energia libera GL del superconduttore rispetto al vettore

$$\mathbf{j}_S = -\frac{\partial F_S}{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r})} \tag{3.31}$$

che porta a scrivere

$$\mathbf{j}_S = -\frac{2e\hbar i}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{(2e)^2}{m^*} |\psi|^2 \mathbf{A}$$
(3.32)

Infine il potenziale vettore può essere ottenuto dal campo magnetico tenendo conto di entrambi i contributi della supercorrente e di altre correnti come quella esterna sulla superficie del materiale

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{j}_{EXT} + \mathbf{j}_S) \tag{3.33}$$

data dall'equazioni di Mawxell.

### 3.5 Quantizzazione del flusso

Il fenomeno della quantizzazione del flusso si dimostra applicando la teoria Ginzburg-Landau al caso di un anello superconduttore, come quello considerato nel primo capitolo e mostrato nella figura 1.2.

Si fa uso di coordinate cilindriche per descrivere il sistema, con le quali ogni punto del materiale è espresso come  $\mathbf{r} = (r, \phi, z)$ , con l'lasse z perpendicolare al piano dove giace l'anello. Il parametro d'ordine vale per la simmetria del sistema

$$\psi(r,\phi,z) = \psi(r,\phi+2\pi,z) \tag{3.34}$$

Si assuma che la variazione su  $\psi(\mathbf{r})$  sia trascurabile, in modo da tralasciare la dipendenza da  $z \in r$ . In questo modo la forma del parametro d'ordine all'interno del superconduttore (e lontano dai bordi) è semplicemente

$$\psi(\phi) = \psi_0 e^{in\phi} \tag{3.35}$$

dove  $\psi_0$  è una costante e n è un intero che rappresenta il numero di avvolgimenti della funzione d'onda macroscopica.

Una corrente che circola nell'anello superconduttore indurrà un certo campo magnetico. Assumendo che ci sia un flusso magnetico  $\Phi$  attraverso l'anello, il potenziale vettore può essere scelto nella direzione tangente  $e_{\phi}$ , e valere

$$A_{\phi} = \frac{\Phi}{2\pi R} \tag{3.36}$$

dove R è il raggio dell'area racchiusa dall'anello. Questo segue dal considerare

$$\Phi = \int_{\Sigma} \mathbf{B} \cdot \mathbf{dS} = \int (\mathbf{\nabla} \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{dS} = \oint \mathbf{A} \cdot dr = 2\pi R A_{\phi}$$
(3.37)

L'energia libera corrispondente a questa funzione d'onda e a questo vettore potenziale è data da

$$F_{S}(T) = F_{n}(T) + \int d^{3}r(\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}}|\mathbf{\nabla} + (\frac{2ei}{\hbar}\mathbf{A})\psi|^{2} + a|\psi|^{2} + \frac{b}{2}|\psi|^{4}) + E_{B}$$
  
$$= F_{S}^{0}(T) + V(\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}}|\frac{in}{R} - \frac{2ei\Phi}{2\pi\hbar R}|^{2}|\psi|^{2}) + \frac{1}{2\mu_{0}}\int B^{2}d^{3}r$$
(3.38)

dove è stata usata l'espressione del gradiente in coordinate cilindriche

$$\nabla \mathbf{X} = \frac{\partial X}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial \phi} \mathbf{e}_\phi + \frac{\partial X}{\partial z} \mathbf{e}_z$$
(3.39)

dove V è il volume totale dell'anello superconduttore e  $F_S^0(T)$  è lo stato fondamentale per l'anello in assenza di correnti e di flusso magnetico. Il valore del campo magnetico nel vuoto

$$E_B = \frac{1}{2}\mu_0 \int B^2 d^3r$$
 (3.40)

può essere espresso in termini di induttanza L dell'anello e di corrente I

$$E_B = \frac{1}{2}LI^2 \tag{3.41}$$

Questo valore sarà proporzionale alla radice del flusso totale  $\Phi$  attraverso l'anello,  $E_B \propto \Phi^2$ . Occore considerare inoltre che l'energia di un superconduttore contiene un termine dipendente sia dal flusso  $\Phi$  che dal numero di avvolgimenti n.

Questo temine può essere espresso come

$$V\frac{\hbar^2}{2m^*R^2}|\psi|^2(\Phi - n\Phi_0)^2$$
(3.42)

dove il valore del quanto di flusso è dato da  $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$  Wb.

Si osserva che l'energia libera è uguale all'energia libera nel materiale con in aggiunta due termini che dipendono soltanto da n e dal flusso  $\Phi$ .

L'energia dell'anello superconduttore è quindi scritta nella forma generale

$$F_S(T) = F_s^{materiale}(T) + const(\Phi - n\Phi_0)^2 + const\Phi^2$$
(3.43)

La forma dell'energia è mostrata in figura 3.2.

Si può osservare che l'energia libera è un minimo ogni volta che il flusso attraverso l'anello vale  $\Phi = n\Phi_0$ , questo fenomeno è detto quantizzazione del flusso dei superconduttori. Prendendo un anello nel suo stato normale per una temperatura sopra a quella critica e raffreddandolo fino ad arrivare a  $T < T_c$ , il sistema adotta uno dei minimi metastabili



Figura 3.2: Quantizzazione del flusso in un anello superconduttore [1]. I minimi metastabili dell'energia si hanno quando il flusso è un multiplo intero del quanto di flusso  $\Phi = h/2e$ . C'è un aumento generale di  $\Phi$  corrispondente all'autoinduttanza dell'anello, che rende lo stato per  $\Phi = 0$  un minimo globale.

mostrati nella figura 3.2, il cui valore dipende dal campo applicato, e la corrente persistente scorrerà intorno all'anello in modo da mantenere il flusso  $\Phi = n\Phi_0$ .

Anche nel momento in cui il campo magnetico esterno viene spento, la corrente nell'anello deve mantenere un flusso costante  $\Phi = n\Phi_0$  nell'anello.

E possibile misurare direttamente il flusso del campo magnetico in un anello di questo tipo, questo conferma che è quantizzato per unità di  $\Phi_0$  o multipli della quantità  $2 \times 10^{-15}$ Wb.

Si noti che il fatto che il valore del flusso quantizzato sia di h/2e e non di h/e è un chiara prova che la carica rilevante considerata nella teoria implica l'esistenza delle coppie Cooper.

#### 3.6 Rottura spontanea di simmetria di gauge

Un gauge è un certo grado di libertà per una teoria fisica i cui effetti non sono osservabili, una simmetria di gauge è una simmetria dello spazio interno associato alla teoria che ha come conseguenza l'invarianza della stessa sotto l'effetto di particolari trasformazioni locali. Una trasformazione di gauge è una trasformazione di questo grado di libertà che non modifica nessuna proprietà fisica osservabile.

E possibile studiare il fenomeno della rottura spontanea di simmetria nel caso dei superconduttori, operando nei sensi di una teoria di gauge; si lavora in questo caso su una quantità complessa sulla quale si opera una trasformazione di fase, tale operazione implica una simmetria di gauge U(1) [18].

Il parametro d'ordine dei superconduttori nella teoria GL è, come si è già visto, una funzione complessa che può essere scritta in forma polare con un'ampiezza e una fase



Figura 3.3: Potenziale detto a *cappello messicano*, tipico di sistemi che comportano rottura spontanea di simmetria, per un sistema che possiede un parametro d'ordine complesso. Il potenziale è una figura di rotazione, tracciata sul piano complesso del parametro d'ordine. Lo stato di minimo dell' energia potenziale sarà un qualunque punto del cerchio sul fondo più basso del cappello. La configurazione descritta dal colore giallo rappresenta lo stato di simmetria globale di gauge, quella rappresentato dal colore azzurro, lo stato di simmetria locale di gauge. Nel caso considerato il potenziale rappresenta la rottura spontanea di simmetria nella transizione allo stato superconduttivo per  $T < T_c$ .

complessa.

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\theta(\mathbf{r})} \tag{3.44}$$

Se si applica una trasformazione di gauge del vettore potenziale magnetico A come

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \to \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}) \tag{3.45}$$

si deve operare anche una trasformazione nella fase del parametro d'ordine,  $\theta$ . Considerando il termine della densità dell'energia libera GL contente l'operatore canonico del momento

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla + 2e\mathbf{A} \tag{3.46}$$

se si opera una trasformazione della fase del parametro d'ordine del tipo

$$\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})} \tag{3.47}$$

si ottiene

$$\hat{p}\psi(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})} = e^{i\theta(\mathbf{r})}(\frac{\hbar}{i}\nabla + 2e\mathbf{A})\psi(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})}\hbar\nabla\theta(\mathbf{r}),$$

$$= e^{i\theta(\mathbf{r})}(\frac{\hbar}{i}\nabla + 2e(\mathbf{A} + \frac{\hbar}{2e}\nabla\theta))\psi(\mathbf{r})$$
(3.48)

Da questo segue che l'energia libera rimane inalterata quando si applica contemporaneamente un cambiamento per  $\psi(\mathbf{r}) \in \psi(\mathbf{r})e^{i\theta(\mathbf{r})}$  e per il vettore potenziale

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \to \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{2e} \nabla \theta$$
 (3.49)

Quando avviene ciò si dice che la teoria soddisfa l'invarianza di gauge locale.

Sia la fase del parametro d'ordine  $\theta(\mathbf{r})$  che il potenziale vettore magnetico  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  dipendono dalla scelta di un certo gauge, ma tutte le osservabili come l'energia libera o il campo magnetico  $\mathbf{B}$  sono gauge invarianti.

Come si è visto un materiale superconduttore, nella fase superconduttiva, possiede un parametro d'ordine  $\psi$  che si può assumere in buona approssimazione costante, il valore di  $\theta$  dovrà essere dunque lo stesso dappertutto.

Si può quantificare questa tendenza teorizzando la presenza di una rigidezza della fase  $\rho_S$  o la presenza di un certo costo associato alla variazione di  $\theta$ , da una parte all'altra del materiale.

Se si considera un superconduttore nel quale l'ampiezza del parametro d'ordine ha un valore costante  $|\psi|$  e una fase  $\theta(\mathbf{r})$  che varia gradatamente con la posizione  $\mathbf{r}$ , facendo uso del risultato ottenuto per l'equazione (3.48) si ottiene l'energia libera totale come

$$F_S = F_S^0 + \varrho_S \int d^3 r (\boldsymbol{\nabla}\theta + \frac{2e}{\hbar} \mathbf{A})^2$$
(3.50)

dove la rigidezza è definita da

$$\varrho_S = \frac{\hbar^2}{2m^*} |\psi|^2 \tag{3.51}$$

e dove  $F_S^0$  è l'energia libera totale per il ground state per il quale vale  $\theta = const$ ,  $\mathbf{A} = 0$ . Se si sceglie un gauge particolare per  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  come ad esempio quello per il quale vale  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , ci sarà un certo costo di energia associato all'ulteriore gradiente in  $\theta(\mathbf{r})$ . Per minimizzare la variazione dell'energia si deve imporre allora  $\theta(\mathbf{r})$  costante dove possibile nel sistema.

Nel caso in cui non sia applicato nessun campo magnetico al sistema, si può scegliere  $\mathbf{A} = 0 \in \theta(\mathbf{r})$  sarà sicuramente costante in tutto il sistema.

Fino a quando il sistema possiede effettivamente una fase arbitraria e costante del parametro d'ordine, si può dire che il sistema esibisce una simmetria a lungo raggio.

La simmetria globale si riferisce al fatto che moltiplicare  $\theta(\mathbf{r})$  per una costante lascia inalterato il valore del parametro ovunque nel solido, il che non richiede nessun cambiamento per  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . La presenza di una simmetria globale è in contrasto con la presenza di una simmetria locale di gauge per la quale  $\theta(\mathbf{r}) \in \mathbf{A}(\mathbf{r})$  cambiano simultaneamente in accordo con l'equazione (3.49), questo fenomeno rappresenta una rottura spontanea di simmetria e si dice che il sistema rompe spontaneamente la simmetria globale di gauge.

Questa idea può essere visualizzata in figura 3.3, dove si rappresenta il potenziale tipico di un sistema con rottura spontanea di simmetria, che nel caso considerato è la transizione ad uno stato superconduttivo per  $T < T_c$ .

Il potenziale prende il nome di *potenziale a cappello messicano*, a causa della sua forma. È una figura di rotazione, tracciata sul piano complesso del parametro d'ordine.

La configurazione di simmetria globale di gauge corrisponde alla configurazione rappresentata dal colore giallo, per la quale il sistema possiede una simmetria rotazionale. Questo stato non è un'osservabile fisica nello stato superconduttivo [1], il sistema infatti è instabile e transisce nella configurazione rappresentata dal colore blu, che possiede una simmetria locale di gauge.

La simmetria locale si riferisce al fatto che la scelta della fase è completamente arbitraria, il sistema possiede il medesimo stato di equilibrio per qualsiasi valore della fase  $\theta$ .

Si osserva infatti che per il potenziale esiste un set infinito di minimi a causa della fase complessa.

Lo stato di minimo del potenziale raggiunto dopo la transizione sarà un qualunque punto sul fondo del *cappello*, ogni punto è candidato allo stesso modo, ma quando il sistema transisce allo stato superconduttivo è costretto a sceglierne uno solo.

La transizione da una configurazione all'altra rompe l'invarianza rotazionale del sistema e in questo modo si verifica una rottura spontanea di simmetria.

E esattamente quanto accade nel caso del ferromagnetismo trattato nel secondo capito, sopra la temperatura  $T_c$  non c'è presenza di magnetizzazione netta, gli spin hanno tutti direzione casuale e il sistema è invariante per rotazioni.

Nel momento in cui si definisce una magnetizzazione netta per  $T < T_c$  invece, il sistema non è più invariante per rotazione e avviene una rottura spontanea di simmetria.

#### Derivazione equazione London ed Effetto Meissner

Si mostra ora come (3.50) implichi l'equazione di London e anche l'effetto Meissner-Ochsenfeld.

La densità di corrente può essere calcolata dalla derivata del funzionale dell'energia libera come

$$\mathbf{j}_{S} = \frac{\partial F_{S}[\mathbf{A}]}{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r})} = -\frac{2e}{\hbar} \varrho_{S}(\boldsymbol{\nabla}\theta + \frac{2e}{\hbar}\mathbf{A})$$
(3.52)

nel ground state, dove  $\theta(\mathbf{r})$  è costante, si trova che la corrente diviene

$$\mathbf{j}_S = -\varrho_S \frac{(2e)^2}{\hbar^2} \mathbf{A} \tag{3.53}$$

che è esattamente equivalente all'equazione di London (1.23), infatti la rigidezza  $\rho_S$  non è altro che la densità di elettroni superconduttivi  $n_S$ ; si veda nel primo capitolo (1.22). Si può riscrivere l'equazione di London (1.23)

$$\mathbf{j}_S = -\frac{n_S e^2}{m_e} \mathbf{A} \tag{3.54}$$

come

$$\mathbf{j}_{S} = -\frac{(2e)^{2}}{2m^{*}}|\psi|^{2}\mathbf{A}$$
(3.55)

da cui si osserva che le due equazioni sono identiche.

E convenzione definire le costanti in modo tale che la densità di elettroni superconduttori di London valga  $n_S = 2|\psi|^2$  e la massa effettiva della teoria GL valga  $m^* = 2m_e$ , dove  $m_e$  è la massa dell'elettrone nudo.

Nella teoria GL il parametro  $m^*$  è la massa delle coppie Cooper che equivale quindi alla massa di due elettroni.

In questo modo l'equazione può essere interpretata fisicamente considerando  $|\psi|^2$  la densità delle coppie di elettroni nello stato fondamentale, che equivale nella teoria BCS ad affermare che  $|\psi|^2$  sia la densità delle coppie Cooper nello stato fondamentale e  $n_S$  sia la densità degli elettroni che si trovano accoppiati.

La frazione di elettroni normali  $n_n = n - n_S$  corrisponde alla densità degli elettroni disaccoppiati.

Per dimostrare l'effetto Meissner riscrive l'equazione (3.53) come

$$\mathbf{j}_S = -k^2 \mathbf{A} \tag{3.56}$$

dove k è una costante positiva.

Il campo elettrico  $\varepsilon = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = 0$  e la legge di Ohm definiscono una resistenza nulla. L'effetto Meissner è derivato facilmente da questa condizione, infatti dall'equazione di Ampère  $\nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{j}$ , ricordando che  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  e usando la (3.56) si trova

$$\nabla^2 \mathbf{B} = k^2 \mathbf{B} \tag{3.57}$$

che considerando per semplicità il caso uno-dimensionale ha soluzione

$$B = B_0 e^{-x/\lambda} \tag{3.58}$$

che è esattamente quanto ricavato nel primo capitolo per l'effetto M-O in (1.35). Scrivendo (3.57) in un forma Lorentz covariante è possibile dimostrare che equivale all'acquisizione di un valore di massa k da parte dei fotoni all'interno del superconduttore, che è concettualmente quanto alla base della spiegazione del meccanismo di Higgs [18]. In termini dei parametri a e b dell'energia libera GL, la densità degli elettroni superconduttivi è data da

$$n_S = 2|\psi|^2 = 2\frac{\alpha(T_C - T)}{b}$$
(3.59)



Figura 3.4: Campo magnetico per un superconduttore in cui si visualizza l'effetto Meissner [1]. Il valore del campo decade esponenzialmente per una lunghezza dell'ordine dalla lunghezza di penetrazione  $\lambda$ .

La lunghezza di penetrazione  $\lambda(T)$  definita in (1.34), è scritta ora come

$$\lambda(T) = \left(\frac{m_e b}{2\mu_0 e^2 \alpha (T_c - T)}\right)^{1/2} \tag{3.60}$$

Questo termine diverge per la temperatura critica essendo proporzionale a  $(T_c - T)^{-1/2}$ , equivalentemente a quanto si era visto per la lunghezza di coerenza  $\xi(T)$  in (3.25).

# Appendice A

Calcolo della funzione di partizione a partire dall'Hamiltoniana di campo medio (2.14)

$$Z(N, H, T, \langle \sigma \rangle) = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} e^{-\beta J_2^q N \langle \sigma \rangle^2} e^{\beta (h + H^{EXT}) \sum_{i=1}^N \sigma_i}$$
$$= e^{-\beta J_2^q N \langle \sigma \rangle^2} [\sum_{S = \pm 1} e^{\beta (h + H^{EXT}) \sigma_1}]^N$$
$$= e^{-\beta J_2^q N \langle \sigma \rangle^2} \{2 \cosh[\beta (h + H^{EXT})]\}^N$$
(A.1)

L'energia libera

$$G = -k_B T ln Z \tag{A.2}$$

Sostituendo Z, diventa

.

$$G = \frac{N}{2} J \langle \sigma \rangle^2 - N k_B T ln \{ 2 \cosh[\beta (h + H^{EXT})] \}$$
(A.3)

Per mezzo della quale si calcola la magnetizzazione come

$$M = -\frac{\partial G}{\partial H} = Ntanh[\beta(h + H^{EXT})]$$
(A.4)

# Bibliografia

- [1] J.F. Annett, Superconductivity, *Superfluids and Condensates* (Oxford University Press, 2004).
- [2] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, 2001).
- [3] C. Bonati, The Peierls Argument for Higher Dimensional Ising Models, *Eur. J. Phys.* 35 (2014) 035002.
- [4] R.Bowley, M. Sànchez, *Introductory Statistical Mechanics* (Clarendon Press, 1999).
- [5] P. Curie, Sur la Symtrie des Phènomène Physiques: Symètrie d'un Champ Electrique et d'un Champ Magnètique, *Journal de Physique*, (1894) 3,1 393-415.
- [6] A.L. Fetter, J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle System* (Dover Publications, 1971).
- [7] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Springer, 1995).
- [8] G.S. Guralnik, The Beginnings of Spontaneous Symmetry Breaking in Particle Physics, arXiv:1110.2253 (2011).
- [9] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd edition (John Wiley and Sons, 1928).
- [10] P.L. Krapivsky, S. Redner, E.B. Naim, A Kinetic View of Statistical Physics (Cambridge University Press, 2010).
- [11] L.D. Landau, Zur Theorie der Phasenumwandlungen, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, (1937) 11, 545.
- [12] L.D. Landau, E.M. Lifšits, Fisica Teorica 8: Elettrodinamica dei Mezzi Continui (Editori Riuniti, 1986).
- [13] K.Y. Lin, Spontaneous Magnetization of the Ising Model, Chinese Journal Of Physics, (1992) 30, 3.

- [14] G. Morandi, E. Ercolessi, F. Napoli, *Statistical Mechanics*, 2nd edition (World Scientific, 2001).
- [15] G. Parisi, *Statistical Field Theory* (Addison Wesley, 1994).
- [16] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, 2nd edition (Butterworth-Heinemann, 1996).
- [17] J. Ranninger, The Conceptual Heritage of Superconductivity from Meissner-Ochsenfeld to the Higgs Boson, arXiv:1207.6911, (2012).
- [18] L.H. Ryder, Quantum Field Theory, 2nd edition (Cambridge University Press, 1996).
- [19] S. San, Symmetry, Symmetry Breaking and Topology, Symmetry Journal, (2010) 2, 1402.
- [20] J. M. Yeomans, Statistical Mechanics of Phase Transitions (Oxford University Press, 1992).