

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

**La superconduttività dalla teoria BCS
tradizionale al caso dei cuprati con annessa
risoluzione numerica dell'equazione di gap
in condizione di interazione anisotropa**

Relatore:
Prof. Cesare Franchini

Presentata da:
Samuele De Amicis

Correlatore:
Prof. Domenico Di Sante

Sommario

La superconduttività è uno stato della materia caratterizzato dall'espulsione di tutti i campi magnetici durante la transizione di fase e da resistività nulla al passaggio di corrente, esso è proprio di molti materiali a basse temperature. I primi superconduttori sono stati identificati agli inizi del Novecento raffreddando la materia a temperature estreme, ma nel corso degli anni fino ad arrivare ai nostri giorni si sono trovati sempre più materiali con queste caratteristiche a temperature sempre maggiori, in particolare per una specifica classe di composti chiamati cuprati si sono trovate temperature critiche superiori ai 100K. In questa tesi vengono presentati i principali risultati ottenuti nell'ambito, a partire dall'instabilità di Cooper data dall'interazione elettrone-elettrone fino ad arrivare alla teoria BCS, per poi passare ad enunciare le caratteristiche salienti dei cuprati e l'apparato teorico con cui si è descritto il loro comportamento. Ci si sofferma in particolare sulla descrizione e lo studio di un potenziale anisotropo come origine dell'interazione attrattiva mediante gli strumenti forniti dalla fisica dello stato solido nell'ambito dei potenziali periodici e del modello di Hubbard applicato a un reticolo bidimensionale.

Date queste condizioni si ottiene che un modello con superconduttività data da pseudogap di onda $d_{x^2-y^2}$ dovuta all'interazione antiferromagnetica negli strati 2D di CuO_2 descrive i cuprati in maniera conforme alle loro caratteristiche fisiche.

Si è inoltre sviluppato un approccio numerico per calcolare l'equazione di gap con queste premesse, trovando dei risultati conformi alle aspettative che confermano il nostro modello teorico.

Indice

1	Introduzione ai superconduttori e instabilità di Cooper	2
1.1	Caratteristiche fenomenologiche dei superconduttori	2
1.2	Tipologie di superconduttori	4
1.3	Le coppie di Cooper e l'instabilità a basse temperature	4
1.4	Interazione di Coulomb	8
1.5	Origine dell'interazione attrattiva	10
2	Teoria BCS	15
2.1	Stato fondamentale BCS a $T=0$	15
2.2	BCS a $T > 0$	19
2.3	Calcolo della funzione di gap e della temperatura critica T_c	23
3	Elementi di fisica dello stato solido	25
3.1	Reticolo di Bravais e prima zona di Brillouin	25
3.2	Potenziali periodici e il teorema di Bloch	27
3.3	Approssimazione di Tight Binding e bande energetiche	31
3.4	Modello di Hubbard	35
4	I cuprati	43
4.1	Accoppiamento anisotropo	43
4.2	Struttura cristallina dei cuprati e famiglie principali	46
4.3	Rappresentazioni irriducibili della funzione di gap	48
4.4	Superconduttività da onda $d_{x^2-y^2}$ nei cuprati	51
5	Analisi numerica	57
5.1	Metodi sperimentali	57
5.2	Risultati	59
6	Conclusioni	63

Capitolo 1

Introduzione ai superconduttori e instabilità di Cooper

1.1 Caratteristiche fenomenologiche dei superconduttori

La superconduttività è uno stato della materia scoperto per la prima volta nel mercurio dal fisico olandese Onnes nel 1911 [1] che si viene a formare a temperature molto basse, prossime allo zero assoluto. Questo comportamento viene poi riscontrato negli anni successivi in molti altri elementi puri raffreddati a temperature bassissime.

La prima descrizione fenomenologica di questo particolare stato della materia viene compiuta da Meissner nel 1933 [2].

Per i materiali che manifestano uno stato superconduttivo si hanno delle proprietà particolari al di sotto di una temperatura critica T_c [3]:

- Si ha una transizione netta delle proprietà del materiale alla temperatura T_c (che per diversi materiali può variare da pochi mK fino all'ordine di una decina di K al di sopra della quale si ha un normale comportamento metallico tipico dei solidi, segno che ci troviamo in una vera e propria transizione di fase. Le energie termiche corrispondenti a questo stato sono quindi molto inferiori (tra $10^{-7}eV$ e $10^{-3}eV$) rispetto alle energie tipiche dei solidi (nell'ordine del livello di Fermi, ovvero di circa un eV).
- La resistività elettrica in un materiale nello stato superconduttivo è nulla e si può avere un flusso di carica elettrica all'interno del materiale senza alcuna dissipazione di energia. Al di sopra della temperatura critica T_c il materiale si comporta come un normale conduttore.

Lo stato superconduttivo può tuttavia essere distrutto applicando un campo magnetico H_c sufficientemente intenso sopra il quale il materiale perde tutte le sue peculiari proprietà. Questa condizione limita quindi anche la corrente massima DC che può fluire all'interno del materiale senza distruggere questa fase della materia (effetto Silsbee).

Un superconduttore permette la conduzione senza dissipazione di una corrente AC, se la frequenza non è troppo elevata.

- Si ha diamagnetismo perfetto (effetto Meissner): applicando un qualsiasi campo magnetico all'esterno del materiale nello stato superconduttivo, si trova un campo magnetico totale nullo all'interno del materiale. Questo significa che la presenza del campo magnetico all'interno deve essere annullata da una corrente situata sulla superficie del materiale. Chiamiamo questa corrente *corrente persistente*. Da notare che per un conduttore perfetto si deve necessariamente avere un campo magnetico interno indipendente dal tempo $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$, mentre nel caso di un superconduttore si ha la condizione ulteriore $H = 0$ su tutto il materiale.
- Contrariamente a ciò che succede nei normali conduttori, i superconduttori non sono anche dei buoni conduttori di calore e non esibiscono alcun comportamento tipico dell'effetto Peltier (il quale afferma che in un conduttore a temperatura costante una corrente elettrica è sempre accompagnata da un flusso di calore). Ciò significa che gli elettroni che partecipano alla corrente persistente non trasportano alcuna entropia.

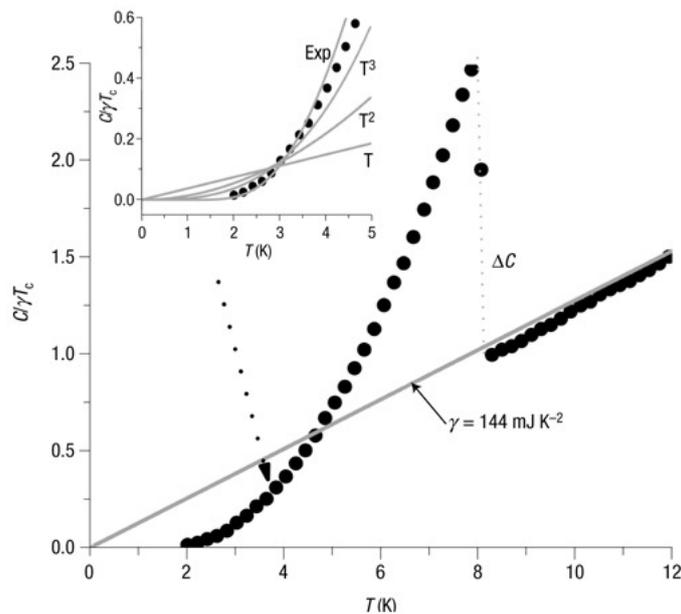


Figura 1: grafico del calore specifico misurato in prossimità della temperatura critica T_c , i punti sperimentali sono in nero con i possibili andamenti evidenziati in grigio. È chiaramente visibile la discontinuità per la temperatura critica T_c e l'andamento esponenziale nella zona superconduttiva. I dati sono presi da un materiale composto da un reticolo poliedrico con cella unitaria data da Ba8Si46 [4].

- Il calore specifico a basse temperature in un normale metallo dà un contributo $\propto aT + bT^3$, con il primo termine di tipo elettronico e il secondo di tipo fononico. Nel caso di un superconduttore si ha una discontinuità del calore specifico per la temperatura critica T_c : subito al di sotto di essa C_V salta a un valore superiore rispetto a quello predetto dal normale comportamento metallico, per poi scendere

progressivamente fino a valori inferiori a quelli del corrispondente materiale nello stato normale (ottenuto applicando un campo magnetico superiore a H_c).

Questo fatto suggerisce che il normale andamento del calore specifico sia sostituito nella fase superconduttiva da un termine del tipo $\exp\{-\Delta/k_B T\}$ con Δ costante energetica. Questo è il comportamento tipico di un sistema in cui esiste una gap tra il livello fondamentale (livello di Fermi) e i livelli eccitati di ampiezza 2Δ con Δ nell'ordine di $k_B T_c$.

1.2 Tipologie di superconduttori

Esistono due tipi di superconduttori: quelli di tipo I e quelli di tipo II. Quelli di tipo I sono stati scoperti, come già detto, da Onnes nel 1911. Si tratta di elementi puri normalmente scarsamente conduttivi (i conduttori migliori spesso non hanno una fase superconduttiva) con una temperatura critica T_c solitamente sotto i 10 K e campo critico H_c minore di 1 T. Quelli di tipo II sono leghe o ceramiche con temperatura critica in generale più alta e due campi critici H_{c1} e H_{c2} , per $H < H_{c1}$ si ha l'effetto Meissner descritto in precedenza, per $H_{c1} < H < H_{c2}$ si ha uno stadio misto in cui il flusso di campo magnetico penetra nel metallo formando un reticolo regolare mentre per $H > H_{c2}$ si ha il normale comportamento metallico. In generale esiste una proporzionalità fra i due campi con H_{c2} di intensità fino a qualche decina di Tesla.

In questa tesi, dopo aver descritto le caratteristiche fondamentali della teoria BCS per i superconduttori, tratteremo in particolare dei cuprati, famiglia di superconduttori di tipo II a base di leghe di rame con temperature critiche superiori al punto di ebollizione dell'azoto.

1.3 Le coppie di Cooper e l'instabilità a basse temperature

Nel 1957 viene per la prima volta pubblicata una teoria che possa spiegare il fenomeno della superconduttività a livello microscopico da Bardeen, Cooper e Schrieffer [5]. L'ipotesi centrale da cui viene sviluppata tutta la teoria è che, a bassissime temperature (al di sotto dei 30 K nella teoria originale), il mare di elettroni all'interno di un metallo sia instabile rispetto a un'interazione attrattiva che si viene a creare tra una coppia di elettroni, con l'ipotesi che questa interazione attrattiva sia mediata da un fonone. Questa interazione è quindi efficace in una banda di energie di larghezza di ordine $\hbar\omega_D$ attorno all'energia di Fermi, con ω_D frequenza fononica di Debye del materiale.

Lo stato fondamentale di un gas di fermioni liberi a $T = 0$ si ottiene dalla statistica di Fermi-Dirac:

$$N_f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (1.3.1)$$

con μ potenziale chimico e $\beta = (k_B T)^{-1}$, la quale per $T = 0$ si riduce a una distribuzione in cui gli stati al di sotto della energia di Fermi sono completamente occupati mentre quelli al di sopra sono del tutto vuoti.

Se adesso si aggiunge al gas di Fermi una coppia di elettroni caratterizzata da una interazione centrale attrattiva "piccola" $U(r_1, r_2)$ e che non interagisce con il resto degli elettroni se non mediante il principio di esclusione di Pauli, si ottiene l'Hamiltoniana per i due elettroni della coppia:

$$\hat{H}_{pair} = \frac{\hat{P}_1^2}{2m} + \frac{\hat{P}_2^2}{2m} + \hat{U}(r_1, r_2) \quad (1.3.2)$$

con cui si può scrivere la corrispondente equazione di Schroedinger indipendente dal tempo

$$\hat{H}_{pair}\Psi = E_{pair}\Psi. \quad (1.3.3)$$

Si ha che l'energia della coppia, in mancanza dell'interazione attrattiva, è necessariamente $2E_f$ in quanto i livelli inferiori sono completamente occupati.

Dato che l'Hamiltoniana non dipende dalla parte di spin, si può scrivere la funzione d'onda Ψ come $\Psi = \chi(\sigma_1, \sigma_2)\phi(r_1, r_2)$. Si prende inoltre per la coppia il sistema di riferimento a energia minore, ovvero quello per cui la quantità di moto del sistema è nulla, per questo motivo si pone nello spazio dei momenti $k_1 = k$ e $k_2 = -k$.

Poniamo quindi la condizione che il potenziale attrattivo sia centrale: per ottenere questo dobbiamo ipotizzare che esso sia del tipo $U(r_1, r_2) = U(r_1 - r_2)$.

Per avere la forma generale della parte orbitale della funzione d'onda espandiamo in onde piane per ciascuno dei due elettroni

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ikr_1} \quad (1.3.4)$$

e otteniamo così la forma generale per la parte orbitale della coppia di Cooper:

$$\phi = \frac{1}{V} \sum_k g(k) e^{ik(r_1 - r_2)}, \quad (1.3.5)$$

dove $|g(k)|^2$ è l'ampiezza della probabilità di trovare un elettrone con vettore d'onda k e un altro con $-k$ e poniamo $g(k) = 0$ per $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < E_f$ per tenere conto del principio di esclusione di Pauli (i livelli energetici sono già occupati, avendo ipotizzato di aggiungere la coppia di Cooper al gas di Fermi).

Ipotizziamo inoltre che l'interazione $U(r_1 - r_2)$ sia attrattiva solo tra gli elettroni in una banda energetica di ampiezza $\hbar\omega_D$, tale per cui $g(k) = 0$ per $E_k > E_f + \hbar\omega_D$ (per un normale metallo $\hbar\omega_D \ll E_f$). Questa assunzione al momento non giustificata viene fatta postulando che l'interazione attrattiva sia di origine fononica e quindi attiva solo per energie dell'ordine di $\hbar\omega_D$.

Possiamo adesso scrivere la funzione d'onda completa Ψ tenendo conto del fatto che essa deve essere antisimmetrica:

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_k g(k) e^{ik(r_1 - r_2)} \chi_{(s=0)}, & g(k) &= g(-k) \\ \Psi &= \sum_k g(k) e^{ik(r_1 - r_2)} \chi_{(s=1)}, & g(k) &= -g(-k). \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

Passiamo adesso a descrivere la natura dell'interazione $U(r_1 - r_2)$, per normali metalli abbiamo che l'elemento di matrice del potenziale responsabile della transizione da uno stato iniziale $(k, -k)$ a uno stato finale $(k', -k')$ è dato da:

$$\begin{aligned} U_{kk'} &= \iint \frac{1}{V} e^{-ik(r_1-r_2)} U(r_1 - r_2) \frac{1}{V} e^{ik'(r_1-r_2)} dr_1 dr_2 \\ &= \frac{1}{V} \iint e^{-i(k-k')r} U(r) dr \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

con $r = r_1 - r_2$.

Ora da (1.3.3) e (1.3.6) possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1 + \nabla_2) + U(r_1 - r_2) - E_{pair} \right] \sum_{k'} g(k') \frac{1}{V} e^{ik'(r_1-r_2)} \chi_{(s)} &= 0, \\ \sum_{k'} [2E_{k'} + U(r_1 - r_2) - E_{pair}] g(k') \frac{1}{V} e^{ik'(r_1-r_2)} \chi_{(s)} &= 0 \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

e moltiplicando per $\frac{1}{V} e^{-ik(r_1-r_2)}$ otteniamo

$$\sum_{k'} [2E_{k'} + U(r_1 - r_2) - E_{pair}] g(k') \frac{1}{V^2} e^{i(k'-k)(r_1-r_2)} \chi_{(s)} = 0. \quad (1.3.9)$$

Ora possiamo integrare su r_1 e r_2 per ottenere

$$\begin{aligned} \sum_{k'} [2E_{k'} - E_{pair}] g(k') \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{V^2} e^{i(k'-k)(r_1-r_2)} + \\ + \sum_{k'} g(k') \iint d^3 r_1 d^3 r_2 U(r_1 - r_2) \frac{1}{V^2} e^{i(k'-k)(r_1-r_2)} &= 0, \end{aligned} \quad (1.3.10)$$

per il primo integrale sappiamo che

$$\frac{1}{V} \iint d^3 r e^{i(k'-k)r} = \delta_{k'k}, \quad (1.3.11)$$

mentre nel secondo possiamo sostituire all'interno l'eq. (1.3.7). Otteniamo quindi l'equazione

$$(2E_k - E_{pair})g(k) + \sum_{k'} U_{kk'} g(k') = 0 \quad (1.3.12)$$

dividendo entrambi i membri per $\frac{1}{V}$.

Questa equazione, sostituendo alla sommatoria un integrale e interpretando il potenziale come un nucleo integrale, è il punto di partenza per la descrizione microscopica dei fenomeni di superconduttività. Per risolverla è necessario fare delle ipotesi sulla natura dell'interazione. In questa tesi tratteremo diversi casi, da quello più semplice con $U_{kk'}$ costante utilizzato per spiegare la fisica dei superconduttori di tipo I a quello di particolare importanza per i cuprati, superconduttori di tipo II con accoppiamento di tipo "d-wave" [6].

Per il momento sviluppiamo il caso elementare in cui l'interazione è costante per un'ampiezza di banda $\hbar\omega_D$ attorno all'energia di Fermi, in questo caso possiamo scrivere $U_{kk'} = U_0/N$ con $U_0 > 0$, abbiamo allora

$$(2E_k - E_{pair})g(k) - \frac{U_0}{N} \sum_{k'} g(k') = 0 \quad (1.3.13)$$

con $E_f < E_k, E_{k'} < E_f + \hbar\omega_D$.

Con questa scelta si può subito notare che non esistono soluzioni di tripletto con energia della coppia inferiore a $2E_k = 2E_f$ (questo a causa del fatto che per gli stati di tripletto $g(k) = -g(-k)$ da cui consegue $\sum_{k'} g(k') = 0$), ci troviamo quindi a considerare esclusivamente soluzioni di singoletto "s-wave". Scriviamo allora l'equazione

$$\sum_k g(k) = \frac{U_0}{N} \sum_{kk'} \frac{g(k')}{2E_k - E_{pair}} \quad (1.3.14)$$

che viene soddisfatta (trascurando il caso banale $\sum_k g(k) = 0$) se

$$1 = \frac{U_0}{N} \sum_k \frac{1}{2E_k - E_{pair}}. \quad (1.3.15)$$

Nel limite termodinamico possiamo sostituire la sommatoria con un integrale e scrivere

$$1 = \frac{U_0}{N} \int_{E_f}^{E_f + \hbar\omega_D} D_0(E) \frac{dE}{2E - E_{pair}} = \frac{U_0}{N} \int_{E_f}^{E_f + \hbar\omega_D} D_0(E_f) \frac{dE}{2E - E_{pair}} \quad (1.3.16)$$

assumendo la densità degli stati costante nell'intervallo di interesse (gli ordini di grandezza sono rispettivamente per $E_f \approx eV$, $\hbar\omega_D \approx 10^{-3}eV$).

Si ha allora

$$1 = U_0 n_0 \int_{E_f}^{E_f + \hbar\omega_D} \frac{dE}{2E - E_{pair}} = \frac{1}{2} U_0 n_0 \ln \frac{2E_f + 2\hbar\omega_D - E_{pair}}{2E_f - E_{pair}} \quad (1.3.17)$$

con

$$n_0 = \frac{D_0(E_f)}{N}, \quad (1.3.18)$$

da cui

$$\frac{2E_f - E_{pair}}{2E_f + 2\hbar\omega_D - E_{pair}} = \exp\left(-\frac{2}{U_0 n_0}\right). \quad (1.3.19)$$

Possiamo allora scrivere l'energia di legame della coppia di Cooper come $\Delta_b = 2E_f - E_{pair}$ ottenendo

$$\Delta_b = \hbar\omega_D \frac{\exp(-1/U_0 n_0)}{\sinh(1/U_0 n_0)} \quad (1.3.20)$$

la quale, nel *weak coupling limit*, ovvero per $U_0 n_0 \ll 1$ e $\Delta_b \ll \hbar\omega_D$, ci dà

$$\Delta_b = 2\hbar\omega_D \exp(-2/U_0 n_0), \quad (1.3.21)$$

da cui è chiaramente visibile che, per qualsiasi valore di U_0 , anche molto piccolo, gli elettroni tendono naturalmente a disporsi in coppie di Cooper di singoletto s-wave, essendo

questa una configurazione a energia minore.

Si ha inoltre che l'energia di legame Δ_b , essendo funzione di una espressione non analitica, non risulta trattabile con le tecniche tradizionali della teoria perturbativa.

Avendo quindi mostrato che, posta l'esistenza di un'interazione attrattiva in una coppia di elettroni, è energeticamente vantaggioso per gli elettroni nei pressi del livello di Fermi disporsi a formare questi particolari stati, dobbiamo ora spiegare l'origine fisica di questa interazione.

Per fare ciò dobbiamo dividere il problema in due parti: per prima cosa dimostreremo che l'interazione di Coulomb (repulsiva) è fortemente soppressa nel nostro modello e passeremo poi a spiegare l'origine dell'interazione attrattiva.

1.4 Interazione di Coulomb

Consideriamo per semplicità che il nostro materiale sia rappresentato da un reticolo omogeneo composto da cariche positive e da un gas libero di elettroni [3]. Questa approssimazione, molto semplificata rispetto alla interazione che effettivamente si produce in un solido, è tuttavia efficace nel delineare gli aspetti fondamentali dell'interazione, considerando inoltre che modelli più realistici sono spesso troppo complessi per poter essere trattati.

Gli ioni positivi in questo modello sono fissati rigidamente in delle determinate posizioni prestabilite e attraggono localmente gli elettroni del gas. Poniamo ϕ^{ext} il potenziale generato dalle sole cariche positive (escluso il mare di elettroni), abbiamo quindi l'equazione di Poisson

$$-\nabla^2 \phi^{ext} = 4\pi \rho^{ext}(r) \quad (1.4.1)$$

con $\rho^{ext}(r)$ la densità di carica generata unicamente dagli ioni positivi.

Indichiamo invece con ϕ , ρ il vero potenziale e la vera densità di carica (compresa del contributo dato dal gas di elettroni, che scherma le cariche positive). La corrispondente equazione di Poisson è allora

$$-\nabla^2 \phi = 4\pi \rho(r). \quad (1.4.2)$$

Si assume che la dipendenza fra ϕ e ϕ^{ext} sia data da

$$\phi^{ext}(r) = \int dr' \epsilon(r, r') \phi(r') = \int dr' \epsilon(r - r') \phi(r') \quad (1.4.3)$$

dato si considera che in un gas uniforme ϵ sia funzione solo della posizione relativa fra i punti r e r' . In questa forma si ha che la corrispondente trasformata di Fourier nello spazio dei momenti soddisfa

$$\phi^{ext}(q) = \epsilon(q) \phi(q) \quad (1.4.4)$$

con

$$\epsilon(q) = \int dr e^{-iq \cdot r} \epsilon(r), \quad (1.4.5)$$

dove $\epsilon(q)$ è detta costante dielettrica dipendente dal vettore d'onda. Queste quantità soddisfano inoltre le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}\rho(q) - \rho^{ext}(q) &= \chi(q)\phi(q), \\ q^2 \phi^{ext}(q) &= 4\pi\rho^{ext}(q), \\ q^2 \phi(q) &= 4\pi\rho(q),\end{aligned}\tag{1.4.6}$$

con le ultime due trasformate di Fourier dell'equazione di Poisson.

Sostituendo ove possibile e sviluppando i calcoli si arriva quindi a scrivere relazione

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho(q) - \rho^{ext}(q)}{\phi(q)}\tag{1.4.7}$$

e per proseguire con i calcoli è necessario fare delle ipotesi semplificanti sulla quantità $\chi(q)$. Per i nostri scopi useremo la teoria di Thomas-Fermi [7], modello semiclassico che restituisce in maniera sufficientemente accurata ciò che succede all'interazione di Coulomb fra gli elettroni del mare.

In teoria per conoscere la densità elettronica si dovrebbe risolvere l'equazione di Schrodinger per ciascuno degli elettroni

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i - e\phi(r)\psi_i = \epsilon_i\psi_i,\tag{1.4.8}$$

l'approccio di Thomas-Fermi semplifica il problema nel caso si abbia un potenziale $\phi(r)$ che varia molto lentamente, rendendo quindi sensato considerare la relazione tra l'energia e il vettore d'onda di un elettrone nella posizione r

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(r).\tag{1.4.9}$$

Questa equazione ha senso chiaramente soltanto se si considerano dei pacchetti d'onda sufficientemente grandi che devono essere, per il principio di indeterminazione, sufficientemente distribuiti nello spazio delle posizioni, cosa che richiede che il potenziale vari in maniera lenta per poter essere applicata con successo.

Sappiamo che la densità elettronica in un metallo $n(\mu) = \int d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, \mu)$ è in funzione della densità degli stati e dalla statistica di Fermi-Dirac: la prima dipende dalle proprietà geometriche del materiale e non può variare in base al potenziale $\phi(r)$ applicato, per quanto riguarda la statistica di Fermi-Dirac si può scrivere invece

$$f(\epsilon, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(r) - \mu\right)\right)} = f(\epsilon, \mu + e\phi(r)),\tag{1.4.10}$$

e si può quindi considerare in presenza del potenziale prodotto dal reticolo un nuovo potenziale chimico $\mu' = \mu + e\phi(r)$. Possiamo allora scrivere

$$\rho(r) - \rho^{ext}(r) = -e(n(\mu + e\phi(r)) - n(\mu)) \approx -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \phi(r)\tag{1.4.11}$$

per $\phi(r)$ piccolo abbastanza piccolo. Ora confrontando con l'eq.(1.4.7) (la relazione resta valida anche nello spazio dei momenti) possiamo sostituire scrivendo

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n}{\partial \mu}. \quad (1.4.12)$$

Definiamo adesso il vettore d'onda di Thomas Fermi k_0 come

$$k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad (1.4.13)$$

tale per cui la relazione precedente diventa

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2}. \quad (1.4.14)$$

Possiamo ora scrivere il nostro potenziale totale in maniera esplicita. Abbiamo come potenziale generato dal reticolo delle cariche "nude" positivo il semplice potenziale Coulombiano

$$\phi^{ext}(r) = \frac{e}{r}, \quad \phi^{ext}(q) = \frac{4\pi e}{q^2}, \quad (1.4.15)$$

mentre il potenziale totale avrà la forma

$$\phi(q) = \frac{4\pi e}{q^2 + k_0^2} \quad (1.4.16)$$

che, operando la trasformazione di Fourier, dà il risultato

$$\phi(r) = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} e^{iq \cdot r} \frac{4\pi e}{q^2 + k_0^2} = \frac{e}{r} e^{-k_0 r}. \quad (1.4.17)$$

Il potenziale percepito dagli ioni del reticolo è quindi schermato e pesantemente attenuato, avendo una forma analoga a quella del potenziale di Yukawa. Per gli elettroni la situazione per simmetria è la stessa: solo se posti a distanze estremamente piccole (molto inferiori alla distanza media tra due elettroni vicini) percepiscono una repulsione significativa. Fatte queste considerazioni, si può dunque trascurare tranquillamente il contributo dell'interazione di Coulomb nel contesto delle coppie di Cooper.

1.5 Origine dell'interazione attrattiva

Quanto descritto nel precedente paragrafo non può tuttavia spiegare la provenienza della debole interazione attrattiva che si instaura nella coppia di elettroni, per fare ciò dobbiamo descrivere in maniera dettagliata ciò che accade in un reticolo cristallino.

Possiamo considerare il reticolo cristallino in un solido come una trama di ioni positivi disposti in posizioni ben definite che, per piccole oscillazioni rispetto alla posizione di equilibrio, si comportano come oscillatori armonici (quantistici). Il modello più semplice descrivibile [8] è quello di una catena 1D di ioni tutti uguali che si comportano come degli oscillatori armonici legati uno all'altro. Si può costruire l'Hamiltoniana nella forma

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_i (x_i - x_{i+1})^2. \quad (1.5.1)$$

Assumendo condizioni al contorno periodiche (una catena chiusa) si possono scrivere gli operatori posizione e momento in coordinate normali scomponendo in serie di Fourier

$$\begin{aligned} x_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l x_l e^{ikal}, & x_l &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k x_k e^{-ikal}, \\ p_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l p_l e^{-ikal}, & p_l &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k p_k e^{ikal}, \end{aligned} \quad (1.5.2)$$

con a passo del reticolo.

Svolgendo i calcoli si arriva quindi ai seguenti risultati:

$$\begin{aligned} \sum_l x_l x_{l+m} &= \frac{1}{N} \sum_{kk'} x_k x_{k'} \sum_l e^{ial(k+k')} e^{imak'} = \sum_k x_k x_{-k} e^{imak}, \\ \sum_l p_l^2 &= \sum_k p_k p_{-k}, \end{aligned} \quad (1.5.3)$$

e si può mostrare che il termine di energia potenziale presente nella Hamiltoniana si scrive come

$$\frac{1}{2} m \omega^2 \sum_j (x_j - x_{j+1})^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_k x_k x_{-k} (2 - e^{ika} - e^{-ika}) = \frac{m}{2} \sum_k \omega_k^2 x_k x_{-k}, \quad (1.5.4)$$

dove abbiamo definito

$$\omega_k = \sqrt{2\omega^2(1 - \cos ka)} = 2\omega |\sin ka|. \quad (1.5.5)$$

Otteniamo allora l'Hamiltoniana scritta nello spazio delle k

$$H = \frac{1}{2m} \sum_k [p_k p_{-k} + m^2 \omega_k^2 x_k x_{-k}] \quad (1.5.6)$$

con la forma di un oscillatore armonico quantistico semplice per ogni k , definiamo quindi gli operatori distruzione e creazione (con le usuali relazioni di commutazione) come

$$\begin{aligned} a_k &= \left(\frac{m\omega_k}{2\hbar} \right)^{1/2} \left(x_k + \frac{i}{m\omega_k} p_{-k} \right), \\ a_k^\dagger &= \left(\frac{m\omega_k}{2\hbar} \right)^{1/2} \left(x_k - \frac{i}{m\omega_k} p_{-k} \right). \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

Possiamo quindi scrivere l'Hamiltoniana nella sua forma più sintetica

$$H = \sum_k \hbar \omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right). \quad (1.5.8)$$

Questa hamiltoniana descrive i quanti di eccitazione di una quasiparticella chiamata *fonone*, analogo quantistico dei modi vibrazionali classici presenti in un solido. Esiste un oscillatore armonico indipendente per ogni vettore d'onda k con numero quantico $n_k = 0, 1, 2, \dots$ e possiamo notare in (1.5.5) una dispersione delle componenti $\propto m^{-1/2}$.

Questa dipendenza della dispersione dei fononi dalla massa degli ioni è stata rilevata sperimentalmente studiando isotopi diversi dello stesso elemento [9].

L'interazione attrattiva che si origina in un superconduttore è proprio dovuta alla presenza dei fononi, i quali permettono di avere delle interazioni in cui gli elettroni scambiano energia e momento tra di loro mediante gli stessi fononi.

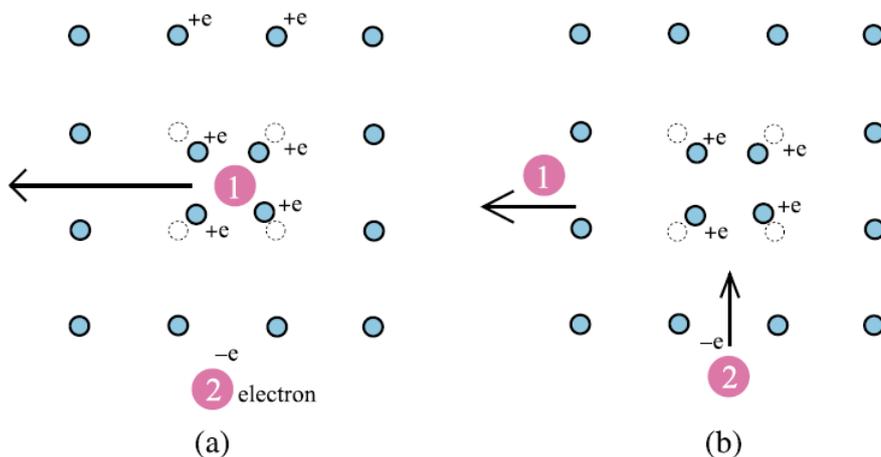


Figura 2: rappresentazione schematica dell'interazione fra due elettroni mediata da un fonone, in (a) il passaggio dell'elettrone modifica localmente la posizione degli ioni positivi nel reticolo e in (b) l'eccesso di carica positiva risultante attira un secondo elettrone.

Si può comprendere in maniera intuitiva cosa succede a livello microscopico considerando la rappresentazione classica di due elettroni che si muovono in maniera stocastica in un reticolo regolare (Figura 2): il primo elettrone passa in una zona del reticolo e provoca localmente una densità di carica elettrica positiva dovuta al fatto che gli ioni positivi tendono a spostarsi dalla posizione di equilibrio per coprire l'eccesso di carica negativa prodotta dal passaggio dell'elettrone. Tuttavia, una volta passato l'elettrone, il reticolo necessita di un determinato tempo per rilassare alla posizione di equilibrio, ed è possibile che nel frattempo la densità di carica positiva attragga un secondo elettrone, che nelle giuste condizione arriva a "seguire" il primo, formando la coppia di Cooper descritta in precedenza.

Scriviamo ora l'Hamiltoniana di interazione elettrone-fonone, sapendo che nella Teoria dei campi essa può essere scomposta in due parti $H = H_0 + H_{int}$, con il primo termine composto dalle Hamiltoniane dell'elettrone e del fonone libero e il secondo come termine di interazione fra elettrone e fonone.

Il primo termine è dato da

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \frac{k^2}{2m} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{q\lambda} \hbar\omega_{q\lambda} \left(a_{q\lambda}^\dagger a_{q\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (1.5.9)$$

in cui si possono notare l'Hamiltoniana di elettrone libero scritta con il formalismo di seconda quantizzazione e l'Hamiltoniana per il fonone libero che differisce da quella ricavata

in precedenza per la somma su λ , dovuta al fatto che si sta descrivendo un reticolo 3D e non una semplice catena.

Per quanto riguarda il termine di interazione si ricava la seguente forma [10]:

$$H_{int} = \frac{1}{V} \sum_{k\sigma q\lambda} W_q c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma} (a_{q\lambda} + a_{-q\lambda}^\dagger), \quad (1.5.10)$$

dove con W_q si indica l'intensità dell'interazione al vertice.

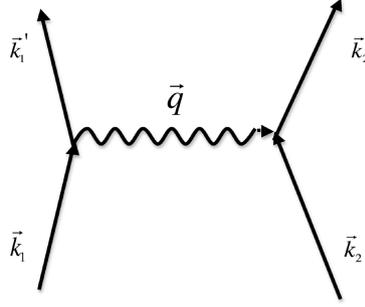


Figura 3: diagramma di Feynman elementare dell'interazione fra due elettroni mediante lo scambio di un fonone di momento q .

Diviene ora necessario operare sull'Hamiltoniana appena costruita, per prima cosa osserviamo che è sempre possibile operare una trasformazione canonica $\tilde{H} = e^{-S} H e^S$. Possiamo inoltre espandere in serie di Taylor l'operatore esponenziale [11]

$$e^S = \mathbf{1} + S + \frac{1}{2!} S^2 + \dots \quad (1.5.11)$$

e arriviamo ad ottenere l'espressione

$$\tilde{H} = H + [H, S] + \frac{1}{2!} [[H, S], S] + \dots \quad (1.5.12)$$

Nel nostro caso abbiamo che l'Hamiltoniana originale si scompone in due parti $H = H_0 + H_{int}$, per cui ricaviamo

$$\tilde{H} = H_0 + H_{int} + [H_0, S] + [H_{int}, S] + \frac{1}{2!} [[H_0, S], S] + \frac{1}{2!} [[H_{int}, S], S] + \dots \quad (1.5.13)$$

Dato che S è un operatore arbitrario, possiamo definirlo in modo tale da soddisfare

$$H_{int} + [H_0, S] = 0 \quad (1.5.14)$$

e possiamo semplificare l'equazione precedente, tenendo conto che S con il vincolo utilizzato è al primo ordine in H_{int} e fermandosi al secondo ordine in H_{int}

$$\tilde{H} = H_0 + 0 + [H_{int}, S] + \frac{1}{2} [-H_{int}, S] = H_0 + \frac{1}{2} [H_{int}, S]. \quad (1.5.15)$$

Prendiamo $H_{ee} = \frac{1}{2}[H_{int}, S]$ nuova Hamiltoniana di interazione. In una base che diagonalizza H_0 ($H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$) gli elementi di matrice di S sono:

$$\begin{aligned}\langle n|\{H_{int} + [H_0, S]\}|m\rangle &= \langle n|0|m\rangle, \\ \langle n|H_{int}|m\rangle + \langle n|(H_0S - SH_0)|m\rangle &= 0, \\ \langle n|H_{int}|m\rangle + (E_n - E_m)\langle n|S|m\rangle &= 0\end{aligned}\tag{1.5.16}$$

da cui ricaviamo

$$\langle n|S|m\rangle = \frac{\langle n|H_{int}|m\rangle}{E_m - E_n}.\tag{1.5.17}$$

Denotando con $|I\rangle$ e $|II\rangle$ due autostati di H_0 stati iniziale e finale, abbiamo

$$\begin{aligned}\langle I|H_{ee}|II\rangle &= \frac{1}{2}\langle I|[H_{int}, 0]|II\rangle = \frac{1}{2}\sum_i (\langle I|H_{int}|i\rangle\langle i|S - S|i\rangle\langle i|H_{int}|II\rangle) = \\ &= \frac{1}{2}\sum_i \langle I|H_{int}|i\rangle \left(\frac{1}{E_{II} - E_i} - \frac{1}{E_I - E_i} \right) \langle i|H_{int}|II\rangle,\end{aligned}\tag{1.5.18}$$

dove abbiamo sfruttato la completezza della base per riscrivere l'identità come $\sum_i |i\rangle\langle i|$. Abbiamo ora ottenuto l'espressione per due processi in cui due elettroni interagiscono mediante lo scambio di un fonone, l'*emissione* e l'*assorbimento* di un fonone. Per il processo di emissione possiamo identificare $W_q = \langle i|H_{int}|II\rangle$ e $W_q^* = \langle I|H_{int}|i\rangle$ intensità di interazione al vertice e interpretiamo gli stati $|I\rangle$, $|i\rangle$ e $|II\rangle$ nel seguente modo:

$$\begin{aligned}|I\rangle &= |k, -k; 0\rangle, & E_I &= E_k + E_{-k}, \\ |i\rangle &= |k', -k; 1\rangle, & E_i &= E_{k'} + E_{-k} + \hbar\omega_q, \\ |II\rangle &= |k', -k'; 0\rangle, & E_{II} &= E_{k'} + E_{-k'},\end{aligned}\tag{1.5.19}$$

dove gli elettroni nello stato iniziale hanno momento $(k, -k)$, nello stato intermedio $(k', -k)$ con la presenza di un fonone con energia $\hbar\omega_q$ e lo stato finale con due elettroni con momento $(k', -k')$.

Possiamo allora sostituire in (1.5.18)

$$\langle I|H_{ee}|II\rangle = \frac{1}{2}|W_q|^2 \left(\frac{1}{E_{k'} - E_k - \hbar\omega_q} + \frac{1}{E_k - E_{k'} - \hbar\omega_q} \right)\tag{1.5.20}$$

e definendo $\hbar\omega = E_{k'} - E_k$ si ottiene la forma

$$\langle I|H_{ee}|II\rangle = \frac{|W_q|^2}{\hbar} \frac{\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2}.\tag{1.5.21}$$

Il processo di assorbimento dà per simmetria un risultato analogo a quello appena ricavato per l'emissione, sicché l'interazione totale è data da

$$\langle I|H_{ee}|II\rangle = \frac{|W_q|^2}{\hbar} \frac{2\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2}\tag{1.5.22}$$

e notiamo infine che il termine di interazione è negativo (e quindi attrattivo) per $\omega < \omega_q$. Si ha che ω_q in un reticolo cristallino è nell'ordine della frequenza di Debye, dando un significato fisico all'idea iniziale di limitare l'interazione delle coppie di Cooper all'intervallo compreso attorno all'energia di Fermi di ampiezza $\hbar\omega_D$.

Capitolo 2

Teoria BCS

2.1 Stato fondamentale BCS a T=0

Avendo confermato che il gas di elettroni a bassissime temperature diventa instabile rispetto alla formazione di coppie di elettroni i tre fisici padri della teoria BCS produssero un'ipotesi per il nuovo stato fondamentale come sovrapposizioni di stati costruiti mediante le coppie di Cooper formate da elettroni di momento $(k, -k)$:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \Pi_k(u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)|0\rangle, \quad (2.1.1)$$

dove $|0\rangle$ è lo stato di vuoto senza elettroni con gli usuali operatori di creazione per la coppia di elettroni. Per quanto riguarda gli operatori v_k e u_k si trova che il loro modulo quadro rappresenta la probabilità che esista o non esista una coppia di elettroni con momento k . Abbiamo infatti la condizione di normalizzazione

$$\begin{aligned} \langle\Psi_{BCS}|\Psi_{BCS}\rangle &= \langle 0|\Pi_k(u_k^* + v_k^* c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow})\Pi_{k'}(u_{k'} + v_{k'} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k'\downarrow}^\dagger)|0\rangle = \\ &= \langle 0|\Pi_k(|u_k|^2 + u_k^* v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + u_k v_k^* c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + |v_k|^2)|0\rangle = \\ &= \Pi_k(|u_k|^2 + |v_k|^2) = 1 \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

che viene soddisfatta ponendo il vincolo

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1. \quad (2.1.3)$$

Scegliamo i coefficienti u_k e v_k in maniera tale da minimizzare il valore di aspettazione di $\langle\Psi_{BCS}|\mathbf{H}|\Psi_{BCS}\rangle$ con Hamiltoniana data da:

$$\mathbf{H} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}, \quad (2.1.4)$$

avendo posto per semplicità $\epsilon_k = E_k - E_f$ energia rispetto al livello di Fermi. Possiamo notare in particolare per quanto riguarda il termine di potenziale che viene distrutta una coppia di elettroni con momento $(k', -k')$ e al contempo creata una coppia con momento $(k, -k)$.

Dobbiamo quindi risolvere un problema variazionale minimizzando la quantità sopra descritta, assumiamo inoltre le seguenti condizioni:

- le interazioni in cui il momento rimane invariato ($k = k'$) contribuiscono in maniera trascurabile rispetto a tutte le altre interazioni
- $u_{-k} = u_k$ e $v_{-k} = v_k$
- la forma del potenziale $U_{kk'}$ dipende in generale dal materiale preso in considerazione, ma per il momento possiamo approssimarlo (e questa approssimazione è soddisfacente per i superconduttori di tipo I) in maniera che sia costante ($U_{kk'} = -U_0$ per $-\hbar\omega_D < \epsilon_k < \hbar\omega_D$). Osserveremo in seguito che nel caso dei cuprati questa approssimazione non descrive accuratamente la fisica del problema.

Otteniamo allora i seguenti risultati:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{BCS} | \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle &= \\
&= \sum_{k\sigma} \langle 0 | \Pi_q (u_q^* + v_q^* c_{-q\downarrow} c_{q\uparrow}) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \Pi_{q'} (u_{q'} + v_{q'} c_{q'\uparrow}^\dagger c_{-q'\downarrow}^\dagger) | 0 \rangle = \\
&= \sum_k \epsilon_k \langle 0 | |v_k|^2 c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}) c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger | 0 \rangle = \\
&= \sum_k 2\epsilon_k |v_k|^2
\end{aligned} \tag{2.1.5}$$

per quanto riguarda il termine di elettrone libero, mentre per la parte di potenziale abbiamo

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{BCS} | \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle &= \\
&= \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} \langle 0 | v_k^* u_{k'}^* u_k v_{k'} c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k'\downarrow}^\dagger | 0 \rangle = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} v_k^* u_k u_{k'}^* v_{k'}.
\end{aligned} \tag{2.1.6}$$

Unendo i due termini otteniamo finalmente l'equazione da minimizzare rispetto ai due coefficienti u_k e v_k con il vincolo (2.1.3)

$$\langle \Psi_{BCS} | H | \Psi_{BCS} \rangle = \sum_k 2\epsilon_k |v_k|^2 + \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} v_k^* u_k u_{k'}^* v_{k'} = E_{BCS}. \tag{2.1.7}$$

Per avere E_{BCS} reale i coefficienti u_k e v_k devono avere la stessa fase

$$\begin{aligned}
u_k &\rightarrow u_k e^{i\phi_k} \\
v_k &\rightarrow v_k e^{i\phi_k},
\end{aligned} \tag{2.1.8}$$

e li possiamo prendere per semplicità, nel rispetto del vincolo applicato, come

$$u_k = \cos \theta_k, \quad v_k = \sin \theta_k. \tag{2.1.9}$$

Sostituendo in (2.1.7) otteniamo dunque

$$E_{BCS} = \sum_k 2\epsilon_k \sin^2 \theta_k + \frac{1}{N} \sum_{kk'} \frac{U_{kk'}}{4} \sin 2\theta_k \sin 2\theta_{k'} \quad (2.1.10)$$

e troviamo il minimo derivando rispetto all'angolo θ_q

$$\frac{\partial E_{BCS}}{\partial \theta_q} = 2\epsilon_q \sin 2\theta_q + \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{qk'} \cos 2\theta_q \sin 2\theta_{k'} = 0. \quad (2.1.11)$$

Possiamo ora sostituire Il parametro generico q con k e riscrivere le funzioni goniometriche di θ_k nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \sin 2\theta_k &= \frac{\Delta_k}{\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}} \\ \cos 2\theta_k &= \frac{\epsilon_k}{\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}}. \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

Sostituendo nella equazione precedente troviamo la cosiddetta *equazione di gap*

$$\Delta_k = -\frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2\sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}} \quad (2.1.13)$$

che può essere risolta ponendo delle condizioni sul potenziale $U_{kk'}$.

Nel caso più semplice sopra descritto $U_{kk'} = -U_0$ per $|\epsilon_k| < \hbar\omega_D$ l'equazione di gap si semplifica notevolmente:

$$\Delta_k = \frac{U_0}{N} \sum_{k'} \frac{\Delta_{k'}}{2\sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}}, \quad |\epsilon_k| < \hbar\omega_D, \quad (2.1.14)$$

e si può risolvere con l'ipotesi $\Delta_k = \Delta_0 > 0$ nell'intervallo considerato.

Si ha allora

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= \frac{U_0}{N} \sum_{k'} \frac{\Delta_0}{2\sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_0^2}}, \\ 1 &= \frac{U_0}{N} \sum_{k'} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_0^2}}, \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

e passiamo inoltre al limite continuo con una densità degli stati $D(E_f + \epsilon) \approx D(E_f)$

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{U_0 D(E_f)}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2}} = U_0 D(E_f) \operatorname{arcsinh} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0}, \\ \Delta_0 &= \hbar\omega_D \sinh^{-1} \frac{1}{U_0 D(E_f)} \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

che nel "*weak coupling limit*" $U_0 D(E_f)$, approssimazione di legame debole fra gli elettroni della coppia rispetto alla scala di energia $\hbar\omega_D$, diventa

$$\Delta_0 \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/U_0 D(E_f)} \quad (2.1.17)$$

in accordo, a meno di un fattore numerico, con il risultato trovato in (1.3.21) riguardo l'instabilità di Cooper.

Possiamo ora trovare l'energia di condensazione, ovvero l'energia che viene liberata a $T = 0$ con la transizione di fase del materiale dallo stato normale a quello superconduttivo. Abbiamo

$$\begin{aligned}
E_{BCS} &= \sum_k \epsilon_k \left(1 - \frac{\epsilon_k}{\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_0^2}} \right) + \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} \frac{\Delta_k \Delta_{k'}}{4\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}} = \\
&= N \int_{-\infty}^{\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon) 2\epsilon + N \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon) \epsilon \left(1 - \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2}} \right) + \\
&+ N \int_{\hbar\omega_D}^{\infty} d\epsilon D(E_f + \epsilon) \cdot 0 - N \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon \cdot \\
&\cdot \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon' D(E_f + \epsilon) D(E_f + \epsilon') \frac{U_0 \Delta_0^2}{4\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2} \sqrt{\epsilon'^2 + \Delta_0^2}} \approx \\
&\approx 2N \int_{-\infty}^{-\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon) \epsilon + ND(E_f) \cdot \\
&\cdot \left[-\hbar\omega_D \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2} + \Delta_0^2 \operatorname{arcsinh} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \right] - NU_0 D^2(E_f) \Delta_0^2 \operatorname{arcsinh}^2 \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0},
\end{aligned} \tag{2.1.18}$$

dove si è sostituito nell'equazione (2.1.10) gli elementi in (2.1.12) e si sono operate le stesse approssimazioni fatte in precedenza per trovare l'equazione (2.1.17). Per quanto riguarda il termine di elettrone libero è stato diviso in tre intervalli diversi l'integrale per considerare i livelli energetici invarianti rispetto all'instabilità di Cooper per $\epsilon < \hbar\omega_D$ che rimangono doppiamente occupati come nel gas di Fermi in condizioni normali, i livelli energetici in cui agisce il potenziale che determina l'instabilità compresi fra $(-\hbar\omega_D, \hbar\omega_D)$ e i livelli al di sopra di $\epsilon = \hbar\omega_D$ che allo stesso modo rimangono vuoti come accadrebbe in condizioni normali a $T = 0$. Per comodità di calcolo e per convenzione il primo integrale è stato prolungato fino a $-\infty$, dato che il risultato così ottenuto rimane corretto con ottima approssimazione.

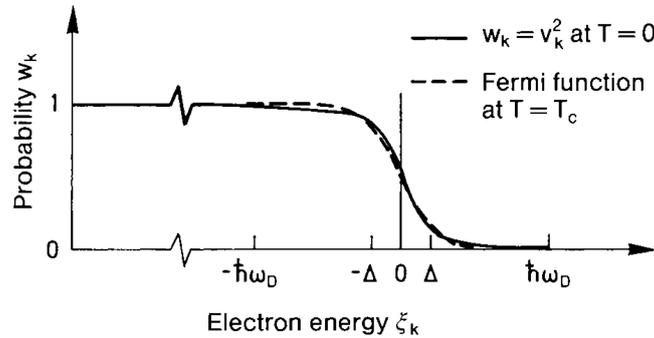


Figura 4: confronto fra la distribuzione degli stati energetici in prossimità del livello di Fermi per lo stato superconduttivo a $T = 0$ e per lo stato normale a $T = T_c$. Si noti come la distribuzione a $T = 0$ non corrisponda a quanto previsto nella statistica di Fermi-Dirac.

Sostituendo nell'ultimo termine l'equazione della gap in (2.1.16) l'energia diventa

$$E_{BCS} \approx 2N \int_{-\infty}^{-\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon)\epsilon - ND(E_f)\hbar\omega_D \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2} \quad (2.1.19)$$

e possiamo infine calcolare l'energia di condensazione. L'energia dello stato normale si trova prendendo il limite per $\Delta_0 \rightarrow 0$

$$E_N = 2N \int_{-\infty}^{-\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon)\epsilon - ND(E_f)(\hbar\omega_D)^2, \quad (2.1.20)$$

da cui per $\Delta_0 \ll \hbar\omega_D$ come da weak coupling limit si trova

$$\begin{aligned} \Delta E_{cond} = E_N - E_{BCS} &= -ND(E_f) \left[(\hbar\omega_D)^2 - \hbar\omega_D \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2} \right] \approx \\ &\approx \frac{1}{2} ND(E_f) \Delta_0^2. \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

L'energia di condensazione liberata ΔE_{cond} nella transizione di fase è ciò che determina nel concreto l'espulsione del campo magnetico critico nei superconduttori.

2.2 BCS a $T > 0$

Vogliamo ora costruire un modello fisico del superconduttore a temperature diverse dallo zero assoluto per poter descrivere le sue proprietà termodinamiche. Per fare ciò riprendiamo l'Hamiltoniana costruita nella sezione precedente

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}$$

e applichiamo una *approssimazione di campo medio* [12], ovvero scriviamo un operatore A nella forma

$$A = \langle A \rangle + [A - \langle A \rangle] \quad (2.2.1)$$

in cui il primo termine a destra è la media dell'operatore mentre il secondo rappresenta la fluttuazione dalla media.

In questo modo possiamo scrivere il prodotto di due operatori A e B come

$$AB \approx \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (2.2.2)$$

avendo approssimato e introducendo quindi un errore

$$AB - \langle A \rangle B - A \langle B \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle = [A - \langle A \rangle][B - \langle B \rangle] \quad (2.2.3)$$

al secondo ordine rispetto alla media dei due operatori A e B .

Nel nostro caso poniamo

$$A = c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger, \quad B = c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}, \quad (2.2.4)$$

e possiamo allora semplificare la parte di potenziale dell'Hamiltoniana nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} &\approx \\ &\approx \frac{1}{N} \sum_{kk'} U_{kk'} \left[\langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} + c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle - \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

La media di un operatore è in generale un numero complesso, per questo motivo scriviamo

$$\begin{aligned} \Delta_{k'} e^{+i\varphi_{k'}} &= \frac{1}{N} \sum_k U_{kk'} \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle, \\ \Delta_{k'} e^{-i\varphi_{k'}} &= \frac{1}{N} \sum_k U_{kk'} \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

scomponendo la media nell'ampiezza e nella fase.

La Hamiltoniana diventa allora

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_k \Delta_k e^{-i\varphi_k} c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + \sum_k \Delta_k e^{i\varphi_k} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + \text{const}, \quad (2.2.7)$$

dove l'ultimo termine della eq.(2.2.6) è stato inglobato nella costante in quanto somma di prodotti di medie. Questa Hamiltoniana, pur avendo il pregio di descrivere un sistema non interagente avendo separato le due componenti del termine di interazione, ha tuttavia il problema di non conservare il numero di elettroni in quanto costituita da termini in cc e $c^\dagger c^\dagger$ isolati.

Per capire il significato di questo fatto possiamo riscrivere assumendo un potenziale indipendente dal momento:

$$\Delta_k e^{i\varphi_k} = -\frac{U_0}{N} \sum_{k'} \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle = -U_0 \iiint_{|\epsilon_k| < \hbar\omega_D} \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle. \quad (2.2.8)$$

Possiamo considerare allora il termine $\Delta_k e^{i\varphi_k} c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}$ come l'operatore che converte due elettroni in una coppia di Cooper del condensato $e^- + e^- \rightarrow \text{pair}^{2-}$, ovvero la creazione di una coppia del condensato. Il termine $\Delta_k e^{-i\varphi_k} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger$ rappresenta il procedimento opposto di distruzione di una coppia del condensato.

In alternativa possiamo scrivere $c_{-k\downarrow} = h_{k\downarrow}^\dagger$ come operatore creazione di lacuna, da cui otteniamo l'Hamiltoniana

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_k \Delta_k e^{-i\varphi_k} h_{k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} + \sum_k \Delta_k e^{i\varphi_k} c_{k\uparrow}^\dagger h_{k\downarrow}, \quad (2.2.9)$$

in cui viene invece descritto lo scattering di un solo elettrone in una coppia e una lacuna (*Andreev reflection*) $e^- \rightarrow \text{pair}^{2-} + h^+$ e per simmetria il procedimento opposto.

I due modelli sono ugualmente corretti e utilizzabili ma vi è una differenza concettuale fra i due: mentre nel primo caso gli elettroni vanno a costruire il condensato nella riflessione di Andreev vengono miscelati stati di particella e stati di lacuna.

La riflessione di Andreev differisce dalla normale riflessione per il fatto che diffonde elasticamente elettroni in lacune invertendo le componenti della velocità e conservando, di

conseguenza, la corrente. Il miscelamento di stati di elettrone e di lacuna nella riflessione di Andreev, che possono essere combinati linearmente a formare degli stati di quasiparticella, determina la comparsa di una gap al livello di Fermi che origina una dispersione della forma generale

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}. \quad (2.2.10)$$

Vogliamo ora costruire questi stati di quasiparticella, e per fare questo stabiliamo l'esistenza di uno spazio degli stati di elettrone e lacuna isomorfo a quello dello spin di un elettrone. Chiamiamo questo spazio di isospin e diciamo spinori di Nambu gli analoghi degli spinori elettronici.

Lo spinore di Nambu è costruito nel seguente modo:

$$\Psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ h_{k\downarrow} \end{pmatrix}, \quad \Psi_k^\dagger = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger, h_{k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (2.2.11)$$

Possiamo ora riscrivere l'Hamiltoniana (2.2.9) in funzione degli spinori di Nambu. Per il termine di energia cinetica (libero) si ha

$$\begin{aligned} \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} &= \sum_k \epsilon_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}) = \sum_k \epsilon_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + 1 - c_{-k\downarrow} c_{-k\downarrow}^\dagger) = \\ &= \sum_k (c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow}) \begin{bmatrix} \epsilon_k & 0 \\ 0 & -\epsilon_k \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \sum_k \Psi_k^\dagger \begin{bmatrix} \epsilon_k & 0 \\ 0 & -\epsilon_k \end{bmatrix} \Psi_k, \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

dove abbiamo sostituito al secondo termine k con $-k$ dato che l'energia cinetica è invariante rispetto a tale trasformazione dipendendo quadraticamente dal momento e poi applicato le consuete relazioni di commutazione degli operatori di creazione e distruzione. L'energia $-\epsilon_k$ è l'energia necessaria per creare una lacuna con momento k .

L'Hamiltoniana in questo formalismo si scrive quindi

$$H = \sum_k (c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow}) \begin{bmatrix} \epsilon_k & \Delta_k e^{i\varphi_k} \\ \Delta_k e^{-i\varphi_k} & -\epsilon_k \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \sum_k \Psi_k^\dagger \begin{bmatrix} \epsilon_k & \Delta_k e^{i\varphi_k} \\ \Delta_k e^{-i\varphi_k} & -\epsilon_k \end{bmatrix} \Psi_k \quad (2.2.13)$$

in una forma più compatta. Possiamo semplificare ulteriormente la forma dell'Hamiltoniana scrivendo $\Delta_k e^{i\varphi_k} = \Delta_{1k} - i\Delta_{2k}$ e introducendo il formalismo di Pauli per lo spazio di isospin

$$H = \sum_k \Psi_k^\dagger (\epsilon_k \sigma_3 + \Delta_{1k} \sigma_1 + \Delta_{2k} \sigma_2) \Psi_k = \sum_k \Psi_k^\dagger (h_k \cdot \hat{\sigma}) \Psi_k = \sum_k \Psi_k^\dagger (E_k \hat{n}_k \cdot \hat{\sigma}) \Psi_k, \quad (2.2.14)$$

dove si definisce $h_k = (\Delta_{1k}, \Delta_{2k}, \epsilon_k)$ mentre $\hat{\sigma}$ è l'usuale vettore composto dalle matrici di Pauli.

Diagonalizziamo ora l'Hamiltoniana nello spazio di isospin e troviamo i seguenti $2k$ autovettori

$$\hat{n}_k \cdot \hat{\sigma} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = + \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix}, \quad \hat{n}_k \cdot \hat{\sigma} \begin{pmatrix} -v_k^* \\ u_k^* \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} -v_k^* \\ u_k^* \end{pmatrix}, \quad (2.2.15)$$

con le corrispondenti autoenergie

$$E_k^\pm = \pm \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}. \quad (2.2.16)$$

Se adesso si proietta lo spinore Ψ_k^\dagger sui due autovettori prima ottenuti (con lo stesso k), si trovano gli operatori di quasiparticella che diagonalizzano l'Hamiltoniana di campo medio nello spazio di Nambu:

$$a_{k\uparrow}^\dagger = \Psi_k^\dagger \cdot \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = c_{k\uparrow}^\dagger u_k + h_{k\downarrow}^\dagger v_k, \quad a_{-k\downarrow} = \Psi_k^\dagger \cdot \begin{pmatrix} -v_k^* \\ u_k^* \end{pmatrix} = h_{k\downarrow}^\dagger u_k^* - c_{k\uparrow}^\dagger v_k^*. \quad (2.2.17)$$

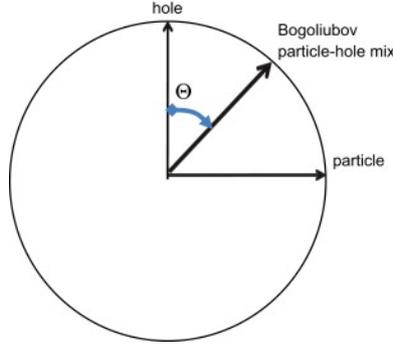


Figura 5: visualizzazione della miscelazione di particella e lacuna nella trasformazione di Bogoliubov.

Questa trasformazione viene chiamata *trasformazione di Bogoliubov* e miscela le particelle con le lacune. Possiamo combinare i due operatori a formare uno spinore

$$a_k^\dagger = (a_{k\uparrow}^\dagger, a_{-k\downarrow}) = \Psi_k^\dagger \begin{bmatrix} u_k & -v_k^* \\ v_k & u_k^* \end{bmatrix} = \Psi_k U_k, \quad (2.2.18)$$

e dall'operatore aggiunto $a_k = U_k^\dagger \Psi_k$ possiamo ricavare che $\Psi_k = U_k a_k$ ottenendo

$$\begin{aligned} \Psi_k^\dagger (h_k \cdot \hat{\sigma}) \Psi_k &= a_k^\dagger U_k^\dagger E_k (\hat{n}_k \cdot \hat{\sigma}) U_k a_k = a_k^\dagger U_k^\dagger E_k \sigma_3 U_k a_k = \\ &= a_k^\dagger U_k^\dagger U_k E_k \sigma_3 a_k = a_k^\dagger E_k \sigma_3 a_k, \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

dove abbiamo sfruttato l'unitarietà della matrice U_k .

Si ha dunque l'Hamiltoniana di campo medio diagonalizzata nella base formata dalle quasiparticelle

$$H = \sum_k a_k^\dagger E_k \sigma_3 a_k, \quad (2.2.20)$$

che si può esplicitare scrivendo

$$H = \sum_k a_k^\dagger E_k \sigma_3 a_k = \sum_k E_k (a_{k\uparrow}^\dagger a_{k\uparrow} - a_{-k\downarrow} a_{-k\down}^\dagger) = \sum_{k\sigma} E_k (a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} - 1). \quad (2.2.21)$$

L'Hamiltoniana scritta in questo modo può essere divisa in due parti: una relativa alle quasiparticelle eccitate ($a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}$) con energia $E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}$ e un'altra relativa allo stato fondamentale (dove non sono presenti quasiparticelle) che ha energia $E_g = -\sum_k E_k$. Se si pone la densità di quasiparticelle per spin $N_S(E)$ e la normale densità degli stati al livello

di Fermi $N_n(E)$, considerando che il numero di quasiparticelle è conservato si ottiene la relazione

$$\begin{aligned}
N_S(E)dE &= N_n(0)d|\epsilon|, \\
N_S(E) &= N_n(0)\frac{d|\epsilon_k|}{dE_k} = N_n(0)\frac{d}{dE_k}\sqrt{E_k^2 - \Delta_k^2} \\
&= N_n(0)\frac{E}{\sqrt{E_k^2 - \Delta^2}}\theta(E - |\Delta|),
\end{aligned} \tag{2.2.22}$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo assunto una $\Delta_k = \Delta$ indipendente dal momento. Si può notare che con questa scelta si ha assenza di stati all'interno della gap $|\Delta|$ e che gli stati tendono ad addensarsi in corrispondenza dei valori di energia limite $E_k = \pm|\Delta|$, un fenomeno conosciuto con il nome di *picco di coerenza*.

2.3 Calcolo della funzione di gap e della temperatura critica T_c

Per calcolare la funzione di gap Δ operiamo le trasformazioni di Bogoliubov nella eq.(2.2.6)

$$\begin{aligned}
\Delta_k e^{i\varphi_k} &= \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \langle (v_{k'}^* a_{k'\uparrow}^\dagger + u_{k'} a_{-k'\downarrow}) (u_{k'} a_{k'\uparrow} - v_{k'}^* a_{-k'\downarrow}^\dagger) \rangle = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} [v_{k'}^* u_{k'} \langle a_{k'\uparrow}^\dagger a_{k'\uparrow} \rangle - v_{k'}^{*2} \langle a_{k'\uparrow}^\dagger a_{-k'\downarrow}^\dagger \rangle + \\
&\quad + u_{k'}^2 \langle a_{-k'\downarrow} a_{k'\uparrow} \rangle - u_{k'} v_{k'}^* \langle a_{-k'\downarrow} a_{-k'\downarrow}^\dagger \rangle].
\end{aligned} \tag{2.3.1}$$

Gli operatori di Bogoliubov sono operatori fermionici (le quasiparticelle che rappresentano sono una miscela di elettroni e lacune, ovvero fermioni) e possiamo calcolare le medie dei loro prodotti usando la distribuzione di Fermi-Dirac nel seguente modo:

$$\begin{aligned}
\langle a_{k'\uparrow}^\dagger a_{k'\uparrow} \rangle &= N_f(E_{k'}), & \langle a_{-k'\downarrow} a_{-k'\downarrow}^\dagger \rangle &= 1 - N_f(E_{k'}), \\
\langle a_{k'\uparrow}^\dagger a_{-k'\downarrow}^\dagger \rangle &= \langle a_{-k'\downarrow} a_{k'\uparrow} \rangle = 0,
\end{aligned} \tag{2.3.2}$$

e, tralasciando il fattore di fase, ininfluenza per il calcolo della gap (tutti i termini nell'equazione sono reali), abbiamo quindi

$$\begin{aligned}
\Delta_k &= \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} v_{k'}^* u_{k'} [2N_f(E_{k'}) - 1] = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2\sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}} [2N_f(E_{k'}) - 1] = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} [2N_f(E_{k'}) - 1],
\end{aligned} \tag{2.3.3}$$

dove abbiamo sostituito usando le relazioni (2.1.9) e (2.1.12).

Nel caso più semplice $U_{kk'} = -U_0$ per $-\hbar\omega_D < \epsilon_k < \hbar\omega_D$ e con $\Delta_k = \Delta$ otteniamo l'equazione integrale

$$\begin{aligned}
1 &= U_0 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon) \frac{1 - 2N_f(\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2})}{2\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} = \\
&= U_0 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon D(E_f + \epsilon) \frac{\tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \approx \\
&\approx U_0 D(E_f) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}
\end{aligned} \tag{2.3.4}$$

risolvibile numericamente.

Si può calcolare una soluzione analitica nell'intorno della temperatura critica T_c (calcolabile proprio in questa maniera): per T che tende a T_c dal limite inferiore si può prendere il limite $\Delta \rightarrow 0$, in questo modo l'equazione della gap diventa

$$1 \approx U_0 D(E_f) \int_{\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh \frac{\beta}{2} |\epsilon|}{2|\epsilon|} = U_0 D(E_f) \int_0^{\frac{\beta}{2} \hbar\omega_D} dx \frac{\tanh x}{x}, \tag{2.3.5}$$

che possiamo risolvere per parti

$$\begin{aligned}
1 &\approx U_0 D(E_f) \left[\ln \frac{\beta}{2} \hbar\omega_D \tanh \frac{\beta}{2} \hbar\omega_D - \int_0^{\frac{\beta}{2} \hbar\omega_D} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} \right] = \\
&= V_0 D(E_f) \left[\ln \frac{\beta}{2} \hbar\omega_D + \gamma - \ln \frac{\pi}{4} \right],
\end{aligned} \tag{2.3.6}$$

dove abbiamo semplificato avvalendoci della condizione di weak coupling limit $\frac{\beta}{2} \hbar\omega_D \gg 1$ che determina

$$\tanh \frac{\beta}{2} \hbar\omega_D \approx 1, \quad \int_0^{\frac{\beta}{2} \hbar\omega_D} dx \frac{\ln x}{\cosh x} \approx \int_0^{+\infty} dx \frac{\ln x}{\cosh x} = \ln \frac{\pi}{4} - \gamma \tag{2.3.7}$$

con γ costante di Eulero.

Il termine $\beta = \beta_c$ in questa equazione corrisponde alla temperatura critica in cui vi è la transizione di fase tra lo stato superconduttore e quello normale, esplicitando per la temperatura si ottiene

$$k_B T_c \approx \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar\omega_D e^{-1/U_0 D(E_f)}, \tag{2.3.8}$$

espressione molto simile a quella già trovata per la gap energetica a $0K$ (2.1.17). In particolare il loro rapporto si trova essere

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \approx \frac{2\pi}{e^\gamma} \approx 3.528 \tag{2.3.9}$$

misurabile e "universale", si ha infatti un buon accordo sperimentale con questo valore nel caso dei superconduttori di tipo I [13], ovvero per quelli in cui si può considerare il potenziale e quindi la gap indipendente dal momento.

Capitolo 3

Elementi di fisica dello stato solido

3.1 Reticolo di Bravais e prima zona di Brillouin

Un concetto fondamentale nello studio dei solidi cristallini e quindi anche dei metalli è quello del reticolo di Bravais [3], il quale specifica la struttura geometrica delle unità ripetute presenti in un cristallo, siano esse atomi, molecole o ioni. Un reticolo di Bravais tridimensionale consiste in tutti i punti con vettore posizione \vec{x} della forma

$$\vec{x} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.1.1)$$

dove gli \vec{a}_i sono vettori linearmente indipendenti e gli n_i sono coefficienti a valori interi, tali per cui tutti i punti del reticolo sono raggiungibili muovendosi di n_i passi nella direzione \vec{a}_i per i da 1 a 3.

I tre vettori \vec{a}_i sono anche detti vettori primitivi e generano l'intero reticolo cristallino, in particolare determinano le simmetrie insite nel reticolo.

Risulta inoltre importante notare che in un reticolo di Bravais è importante non solo la disposizione dei punti, ma anche la loro orientazione, e si ha ad esempio che un reticolo esagonale bidimensionale (come un'arnia di api) non forma un reticolo di Bravais standard.

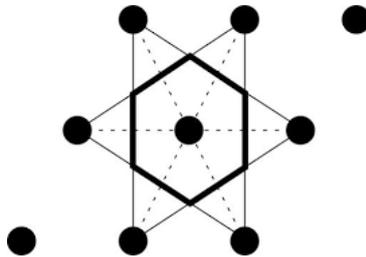


Figura 6: rappresentazione di una cella di Wigner-Seitz.

Un'ulteriore definizione è quella di *cella primitiva*: essa è un volume che, traslato lungo i vettori del reticolo di Bravais, riempie tutto il cristallo senza lasciare alcun vuoto al suo interno. Una cella primitiva contiene esattamente un unico punto del reticolo.

Risulta sempre possibile scegliere una cella primitiva che possieda tutte le simmetrie proprie del reticolo di Bravais. Il modo più semplice per costruire una tale cella è considerare

una *cella di Wigner – Seitz*, ovvero la regione di spazio attorno a un punto del reticolo che è più vicina ad esso che a qualsiasi altro punto.

Abbiamo poi il concetto di *reticolo reciproco*, base dello studio analitico della struttura periodica del cristallo, esso in particolare si occupa di determinare le fisica in uno spazio simmetrico per la traslazione (lo spazio dei momenti) solo per determinate e precise scelte dei vettori e , in particolare, degli effetti che questo fatto ha sulle leggi di conservazione del momento, considerando che si basano, come sappiamo grazie al teorema di Noether, sulla simmetria dello spazio delle configurazioni rispetto alle traslazioni di vettore generico.

Dato un vettore R costituito a partire dai punti di un reticolo di Bravais e una onda piana generica $e^{ik \cdot r}$, avremo che in generale l'onda piana non rispetterà la periodicità se non per una scelta speciale di vettore d'onda k . Abbiamo che il momento k appartiene al reciproco di un reticolo di Bravais con vettore R se è soddisfatta la relazione

$$e^{ik \cdot (r+R)} = e^{ik \cdot r} \quad (3.1.2)$$

per tutti gli r e R del reticolo di Bravais. Possiamo inoltre riscrivere la precedente relazione nel seguente modo

$$e^{ik \cdot R} = 1 \quad (3.1.3)$$

per tutti gli R del reticolo di Bravais. Soddisfatte queste relazioni, il reticolo reciproco soddisfa la condizione per essere considerato un reticolo di Bravais.

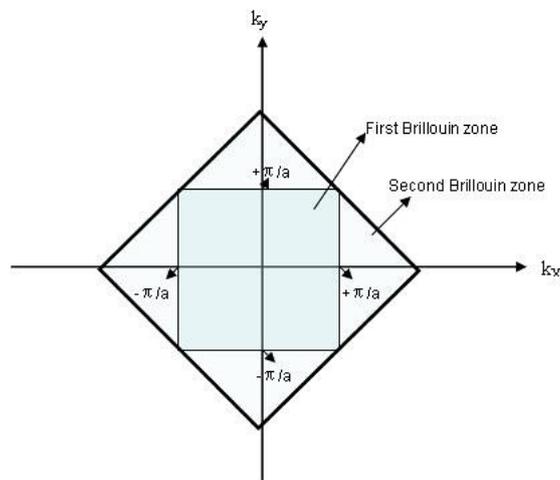


Figura 7: rappresentazione grafica della prima e seconda zona di Brillouin per un reticolo reciproco bidimensionale, con a si indica il passo reticolare.

Introduciamo inoltre la definizione della *prima zona di Brillouin*: essa è una cella di Wigner-Seitz nello spazio dei momenti, risulta possibile inoltre definire la prima zona di Brillouin (e anche le zone di ordine superiore) prendendo in considerazione la teoria delle bande elettroniche in un potenziale periodico.

3.2 Potenziali periodici e il teorema di Bloch

Siccome gli ioni in un reticolo cristallino sono arrangiati in maniera tale da rispettare una certa periodicità, in particolare quella determinata dal reticolo di Bravais, è normale considerare un potenziale $U(\vec{r})$ che abbia la stessa periodicità [3]

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}). \quad (3.2.1)$$

Il problema è di tipo prettamente quantistico in quanto la lunghezza di scala della periodicità del potenziale (10^{-11}m) è della stessa grandezza della lunghezza d'onda di De Broglie per l'elettrone libero.

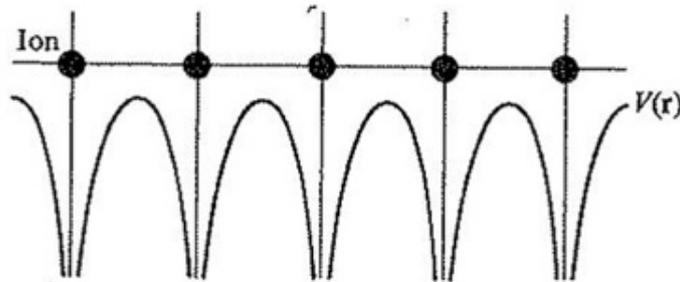


Figura 8: esempio di potenziale periodico per un reticolo unidimensionale, si noti in particolare la sua periodicità.

In generale ci troviamo di fronte a un problema a molti corpi dato che bisogna considerare non solo l'interazione di ciascun elettrone con gli ioni del reticolo (e quindi con il potenziale "nudo") ma anche con tutti gli altri elettroni, formando effettivamente dei potenziali di accoppiamento elettrone-elettrone. Nell'*approssimazione di elettrone indipendente* possiamo considerare che queste interazioni siano sintetizzate da un potenziale effettivo che tenga in considerazione gli effetti di tutti gli altri elettroni, come già fatto in precedenza per trovare il potenziale di Coulomb effettivo. In questo modo ricaviamo un problema in cui ci troviamo a descrivere un singolo elettrone in un potenziale che deve soddisfare la periodicità del reticolo di Bravais.

La forma di questo potenziale può essere determinata a priori considerando un andamento quasi piatto nella regione compresa fra due ioni positivi che diventa sempre più simile a quello di un potenziale di singolo ione man mano che ci si avvicina a uno degli ioni nello specifico.

Dobbiamo quindi adesso studiare l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo nell'ipotesi che il potenziale $U(\vec{r})$ abbia una periodicità definita a priori dal nostro reticolo

$$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right) \Psi = E\Psi. \quad (3.2.2)$$

Gli elettroni indipendenti in questo modello sono anche chiamati *elettroni di Bloch* per definirli in contrapposizione agli elettroni liberi che si hanno nel caso di un potenziale

identicamente nullo (il potenziale periodico più semplice da definire e descrivere).

Si deve inoltre tenere in considerazione che l'impianto finora descritto è molto utile da un punto di vista concettuale per descrivere le caratteristiche dei solidi cristallini, tuttavia sono sempre presenti in un reticolo reale delle irregolarità causate da impurità, ioni disposti in maniera scorretta o altre motivazioni. Questo fatto può essere al momento tralasciato imponendo che queste irregolarità possano essere trattate in maniera perturbativa.

Esaminiamo ora l'enunciato del teorema di Bloch [14], il quale afferma che gli autostati Ψ di una Hamiltoniana come in (3.2.2) in un reticolo di Bravais di periodicità definita sono sempre scomponibili in una forma che rappresenta il prodotto di un'onda piana con una funzione della stessa periodicità del reticolo di Bravais

$$\Psi = e^{ik \cdot r} u(r), \quad u(r + R) = u(r), \quad (3.2.3)$$

per tutti gli R nel reticolo di Bravais. Quanto appena affermato implica inoltre che

$$\Psi(r + R) = e^{ik \cdot R} \Psi(r) \quad (3.2.4)$$

con le Ψ autostati di H .

Possiamo dimostrare quanto appena enunciato osservando che si può sempre espandere una qualsiasi funzione in una somma pesata di onde piane

$$\Psi(r) = \sum_q c_q e^{iq \cdot r}. \quad (3.2.5)$$

Per quanto riguarda il potenziale $U(r)$ periodico si può operare nello stesso modo: la sua espansione conterrà necessariamente solo onde piane con la stessa periodicità del reticolo che saranno quindi vettori appartenenti al reticolo di Bravais reciproco

$$U(r) = \sum_K U_K e^{iK \cdot r} \quad (3.2.6)$$

con i coefficienti di Fourier U_K determinati da

$$U_K = \frac{1}{V} \iiint_{cella} dr e^{-iK \cdot r} U(r) \quad (3.2.7)$$

con la richiesta ulteriore, dato che $U(r)$ è reale, che i coefficienti abbiano la proprietà

$$U_{-K} = U_K^*. \quad (3.2.8)$$

Dato che possiamo aggiungere a piacere un termine costante al potenziale senza alterare l'interazione, richiediamo che la media spaziale U_0 del potenziale su una cella primitiva sia nulla

$$U_0 = \frac{1}{V} \iiint_{cella} dr U(r) = 0. \quad (3.2.9)$$

Assumendo inoltre che per una scelta appropriata dell'origine si abbia $U(-r) = U(r)$ (assunzione lecita in un reticolo periodico) si ottiene che gli U_k devono essere necessariamente reali.

Possiamo ora andare a sostituire il termine cinetico in (3.2.2)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = \sum_q \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_q e^{iq \cdot r}, \quad (3.2.10)$$

mentre il termine di potenziale può essere scritto come

$$U\Psi = \left(\sum_K U_K e^{iK \cdot r} \right) \left(\sum_q c_q e^{iq \cdot r} \right) = \sum_{Kq} U_K c_q e^{i(K+q) \cdot r} = \sum_{Kq'} U_K c_{q'-K} e^{iq' \cdot r}, \quad (3.2.11)$$

ed è conveniente sostituire gli indici (k, q') con gli indici (k', q) , tale per cui la Hamiltoniana diventa

$$\sum_q e^{iq \cdot r} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) c_q + \sum_{K'} U_{K'} c_{q-K'} \right] = 0. \quad (3.2.12)$$

Dato che le onde piane considerate sono fra di loro ortogonali, l'equazione appena definita deve annullarsi per ogni q in maniera indipendente

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) c_q + \sum_{K'} U_{K'} c_{q-K'} = 0, \quad (3.2.13)$$

e scriviamo il vettore d'onda q come $k - K$, dove K è il vettore nel reticolo reciproco tale per cui k giace nella prima zona di Brillouin. L'equazione diviene allora

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k - K)^2 - E \right) c_{k-K} + \sum_{K'} U_{K'} c_{k-K-K'} = 0, \quad (3.2.14)$$

e, operando un cambio di variabili $K' \rightarrow K' - K$ abbiamo la forma finale

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k - K)^2 - E \right) c_{k-K} + \sum_{K'} U_{K'-K} c_{k-K'} = 0. \quad (3.2.15)$$

Quella appena scritta è la Hamiltoniana (3.2.2) nello spazio dei momenti. Evidenziamo inoltre che, a causa della periodicità del potenziale, U_k è non nullo solo se k è un vettore del reticolo reciproco. Determiniamo quindi che per un k fissato nella prima zona di Brillouin l'equazione appena descritta per un qualsiasi K dello spazio reciproco si accoppia ai soli coefficienti $c_{k-K}, c_{k-K'}$ che differiscono da k per un vettore del reticolo reciproco e si può scomporre il problema in N problemi per ciascun valore di k permesso nella prima zona di Brillouin.

Ognuno di questi problemi ha una soluzione determinata dalla sovrapposizione di onde piane contenenti unicamente k o che differiscono da k per un vettore del reticolo reciproco. Se ritorniamo adesso all'espansione della funzione d'onda Ψ sapendo che il vettore d'onda q assume unicamente i valori $k, k - K', k - K'', \dots$ otteniamo

$$\Psi_k = \sum_K c_{k-K} e^{i(k-K) \cdot r} = e^{ik \cdot r} \sum_k c_{k-K} e^{-iK \cdot r}, \quad (3.2.16)$$

che è nella forma descritta dal teorema di Bloch se si pone $u(r)$ come

$$u(r) = \sum_{K'} c_{k-K} e^{-iK \cdot r}. \quad (3.2.17)$$

Il vettore d'onda k introdotto nella teoria di Bloch può essere considerato l'analogo del vettore d'onda di elettrone libero k_{free} presente nella teoria di Sommerfeld riguardo ai gas

di elettroni liberi. A differenza di ciò che succede in quest'ultimo caso esso non è però legato al momento dell'elettrone da una semplice relazione quale $\hbar k = p$ e, in generale, le due quantità non sono fra di loro proporzionali. Ciò consegue dal fatto che la Hamiltoniana (3.2.2) non è invariante per traslazioni di vettore qualsiasi, ma solo per quelle permesse dal reticolo di Bravais reciproco. Per questo motivo la simmetria traslazionale che determina in ultima analisi la conservazione del momento è rotta e non esistono quindi autostati simultanei dell'operatore momento e della Hamiltoniana in presenza di un potenziale non costante. Con un veloce calcolo si può infatti confermare

$$-i\hbar\nabla\Psi_{nk} = -i\hbar\nabla(e^{ik\cdot r}u_{nk}(r)) = \hbar k\Psi_{nk} - i\hbar e^{ik\cdot r}\nabla u_{nk}(r) \quad (3.2.18)$$

che non è in generale un autovalore dell'operatore momento. Ciò nonostante si può definire $\hbar k$ *momento cristallino* e si può considerare k un numero quantico che emerge dalla rottura di questa simmetria e che riflette le proprietà del reticolo di essere simmetrico per traslazione solo per determinati vettori prestabiliti. Notiamo inoltre che si può sempre prendere k nella prima zona di Brillouin, in quanto si può sempre decomporre un vettore $k' = k + K$ con k all'interno di essa e K vettore del reticolo reciproco.

L'indice n comparso in (3.2.18) si rende necessario in quanto per un dato k esistono molteplici soluzioni al problema di Schroedinger, infatti dalla funzione d'onda di Bloch

$$\Psi(r) = e^{ik\cdot r}u(r)$$

con k fissato e $u(r)$ con periodicità propria del reticolo possiamo vedere sostituendo nella Hamiltoniana che u è determinata dalla seguente equazione agli autovalori

$$H_k u_k(r) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \nabla + k \right)^2 + U(r) \right] u_k(r) = E_k u_k(r) \quad (3.2.19)$$

con condizione al contorno

$$u_k(r) = u_k(r + R). \quad (3.2.20)$$

Per la condizione di periodicità possiamo considerare di risolvere l'equazione ristretta a una singola cella primitiva la quale, avendo un volume finito, farà sì che le soluzioni siano un insieme discreto. Da qui la necessità di indicizzarle con un *numero di banda* n .

Possiamo inoltre assegnare gli indici n ai livelli in maniera tale che, per un dato n , gli autovalori e gli autostati siano periodici in k nel reticolo reciproco

$$\Psi_{n,k+K}(r) = \Psi_{nk}(r), \quad E_{n,k+K} = E_{n,k}, \quad (3.2.21)$$

e si possono considerare i livelli energetici di un elettrone in un potenziale periodico nei termini di una famiglia di funzioni continue $E_n(k)$ ciascuna con la periodicità del reticolo reciproco. La struttura di queste funzioni e le informazioni che si possono estrapolare da esse prendono il nome di *struttura di banda* del solido.

Per ogni n l'insieme di livelli elettronici determinati da $E_n(k)$ viene detta *banda energetica*. Ogni banda energetica è periodica in k e continua con un limite inferiore e superiore e tutti i livelli energetici $E_n(k)$ si trovano all'interno di questi limiti.

Passiamo ora a determinare lo stato fondamentale di questa struttura di livelli elettronici

nello stesso modo in cui si trova lo stato fondamentale *livello di Fermi* in un gas di elettroni liberi: lo stato fondamentale di N elettroni di Bloch è costruito riempiendo dal basso tutti i livelli energetici fino ad esaurire gli elettroni (tenendo conto della molteplicità degli spin) sapendo però che essi sono ora indicizzati non solo dal vettore d'onda k (che deve rimanere confinato nella prima zona di Brillouin), ma anche dal numero quantico discreto n . In questo modo sono possibili tre configurazioni:

- Si ha un certo numero di bande completamente occupate (di valenza) e il resto delle bande totalmente vuote (di conduzione), inoltre la gap energetica tra l'ultima banda completamente occupata e la prima banda vuota è maggiore della scala energetica $k_B T$ con T temperatura ambiente. Questa configurazione dà origine ai materiali *isolanti*.
- Si ha un certo numero di bande completamente occupate e il resto delle bande totalmente vuote, ma la gap energetica tra l'ultima banda di valenza e la prima di conduzione è dell'ordine di $k_B T$ con T temperatura ambiente. Questa configurazione dà origine ai *semiconduttori intrinseci*.
- Esistono un certo numero di bande parzialmente occupate. In questo caso il livello di Fermi E_f giace all'interno di una o più bande e in ognuna di esse esiste una superficie nello spazio dei vettori d'onda che separa i livelli occupati da quelli non occupati. L'insieme di queste superfici prende il nome di *superficie di Fermi* ed è la generalizzazione in un reticolo periodico della sfera di Fermi nel caso di elettroni liberi. I materiali che hanno questa caratteristica hanno proprietà metalliche e sono detti *conduttori*.

La sezione di superficie di Fermi presente in una delle bande è data dalla seguente relazione nello spazio delle k :

$$E_n(k) = E_f. \quad (3.2.22)$$

Dato che ogni $E_n(k)$ ha una periodicità nello spazio delle k , anche la superficie di Fermi avrà la stessa periodicità. Ad ogni modo si preferisce solitamente per semplicità rappresentare un'unica cella primitiva del reticolo reciproco, la quale permette di rappresentare ciascuno dei livelli fisicamente distinti usando un singolo punto, la cella primitiva solitamente utilizzata è la prima zona di Brillouin.

3.3 Approssimazione di Tight Binding e bande energetiche

Cerchiamo ora di descrivere in maniera più precisa le origini e la forma del potenziale periodico di cui abbiamo fino ad ora postulato l'esistenza che ci permetterà poi di definire in maniera più precisa il concetto di banda energetica (e la sua origine a partire dagli orbitali atomici).

Ci avvaleremo in particolare dell'*approssimazione di tight binding*, utile nel caso in cui la sovrapposizione delle funzioni d'onda sia sufficiente per richiedere correzioni alle funzioni

d'onda degli atomi isolati ma non abbastanza grande da rendere inutile la descrizione del solido a partire dagli orbitali atomici. Questa approssimazione è particolarmente utile per descrivere le bande energetiche nei materiali isolanti e nei metalli di transizioni aventi orbitali di tipo d non completamente occupati.

Ai fini della discussione riguardo la superconduttività ad alte temperature nei cuprati è particolarmente interessante questo secondo caso, in quanto proprio nei cuprati si trova che questa superconduttività viene mediata da un potenziale antiferromagnetico presente nel canale d [15].

Per iniziare assumiamo che nella vicinanza di ciascun punto del reticolo la Hamiltoniana completa periodica del reticolo (3.2.2) si possa approssimare con la Hamiltoniana H_{at} di singolo atomo. Assumiamo poi che gli stati legati della Hamiltoniana atomica siano ben localizzati, ovvero che per Ψ_n stato legato si ha

$$H_{at}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (3.3.1)$$

e richiediamo che $\Psi_n(r)$ sia molto piccolo per r nell'ordine di grandezza del passo reticolare. Nel caso estremo in cui la Hamiltoniana del reticolo differisca da quella atomica solo per r maggiore dell'ordine di grandezza appena definito si possono prendere come ottima approssimazione le funzioni d'onda $\Psi_n(r)$ appena definite per descrivere lo stato stazionario della vera Hamiltoniana. Prendiamo quindi le funzioni d'onda $\Psi_n(r+R)$ per tutti gli R del reticolo di Bravais per tenere conto della condizione di periodicità. Nel caso non sia possibile applicare una approssimazione così forte scriviamo la Hamiltoniana completa come

$$H = H_{at} + \Delta U(r), \quad (3.3.2)$$

dove in $\Delta U(r)$ sono contenute tutte le correzioni al potenziale atomico necessarie per descrivere il potenziale periodico effettivo del reticolo.

Se $\Psi_n(r)$ soddisfa l'equazione di Schroedinger con Hamiltoniana H_{at} allora soddisfa anche la Hamiltoniana periodica se $\Delta U(r)$ si annulla dove $\Psi_n(r)$ è diversa da 0. In questo caso ciascun livello energetico atomico con funzione d'onda $\Psi_n(r)$ contribuirebbe a creare N livelli energetici nel potenziale periodico, ciascuno riferito a uno degli N atomi presenti nel reticolo.

Dobbiamo quindi trovare una combinazione lineare di queste N funzioni d'onda tali per cui sia possibile soddisfare la condizione di Bloch

$$\Psi(r+R) = e^{ik\cdot R}\Psi(r).$$

Richiediamo che queste combinazioni siano del tipo

$$\Psi_{nk}(r) = \sum_R e^{ik\cdot R}\Psi_n(r-R), \quad (3.3.3)$$

dove k si trova nella prima zona di Brillouin, in questo modo si può infatti verificare che la condizione di Bloch è rispettata considerando

$$\begin{aligned} \Psi(r+R) &= \sum_{R'} e^{ik\cdot R'}\Psi_n(r+R-R') = e^{ik\cdot R} \left[\sum_{R'} e^{ik\cdot(R'-R)}\Psi_n(r-(R'-R)) \right] = \\ &= e^{ik\cdot R} \left[\sum_{\bar{R}} r e^{ik\cdot\bar{R}}\Psi_n(r-\bar{R}) \right] = e^{ik\cdot R}\Psi(r). \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

In questo modo otteniamo una funzione d'onda che rispetta la condizione di Bloch pur continuando ad esprimere proprietà affini a quelle degli orbitali atomici.

Per avere dei risultati più realistici è tuttavia necessario rilassare la condizione di annullamento di $\Psi_n(r)$ in presenza di $\Delta U(r)$ e assumere che la funzione d'onda sia piccola ma non esattamente nulla in presenza di $\Delta U(r)$. A questo fine cerchiamo delle soluzioni per la Hamiltoniana completa del tipo

$$\Psi(r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \phi(r - R), \quad (3.3.5)$$

dove abbiamo che le $\phi(r)$ non sono le funzioni d'onda degli orbitali atomici di partenza e risulta quindi necessario trovare un modo per calcolarle.

A questo proposito torniamo alla nostra assunzione dalla quale consegue, tra le altre cose, che il prodotto $\Delta U(r)\Psi_n(r)$ sia molto piccolo dove non nullo. Da ciò consegue che la $\phi(r)$ debba essere molto simile a una combinazione lineare di $\Psi_n(r)$ funzione d'onda atomica iniziale e sue degenerazioni.

Questo indica che è possibile trattare il problema del calcolo della funzione d'onda effettiva approssimandola alla combinazione lineare di un piccolo numero di funzioni d'onda atomiche vicine

$$\phi(r) = \sum_n b_n \Psi_n(r), \quad (3.3.6)$$

metodo noto anche con il nome di Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO).

Prendiamo ora la Hamiltoniana del reticolo

$$H\Psi(r) = (H_{at} + \Delta U(r))\Psi(r) = E(k)\Psi(r), \quad (3.3.7)$$

e moltiplichiamola per la funzione d'onda atomica $\Psi_m^*(r)$ integrata su tutto lo spazio abbiamo che

$$\begin{aligned} \iiint \Psi_m^*(r) H_{at} \Psi(r) dr &= \iiint (H_{at} \Psi_m(r))^* \Psi(r) dr = \\ &= E_m \iiint \Psi_m^*(r) \Psi(r) dr = E_m, \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

ricordiamo inoltre la relazione di ortonormalità esistente fra le diverse funzioni d'onda degli orbitali atomici:

$$\iiint \Psi_m^* \Psi_n = \delta_{nm}. \quad (3.3.9)$$

Otteniamo dunque il seguente risultato:

$$(E(k) - E_m) \iiint \Psi_m^* \Psi_n dr = \iiint \Psi_m^*(r) \Delta U(r) \Psi(r) dr, \quad (3.3.10)$$

sostituiamo adesso in $\Psi(r)$ le relazioni prima ottenute

$$\begin{aligned}
(E(k) - E_m)b_m = & - (E(k) - E_m) \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \iiint \Psi_m^*(r) \Psi_n(r - R) e^{ik \cdot R} dr \right) + \\
& + \sum_n \left(\iiint \Psi_m^*(r) \Delta U(r) \Psi_n(r) dr \right) b_n + \\
& + \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \iiint \Psi_m^*(r) \Delta U(r) \Psi_n(r - R) e^{ik \cdot R} dr \right) b_n,
\end{aligned} \tag{3.3.11}$$

dove abbiamo separato per ciascuno dei due termini la parte con $R = 0$ da quella con $R \neq 0$.

Per quanto riguarda gli integrali con dentro funzioni d'onda della forma

$$\Psi_m^*(r) \Psi_n(r - R) \tag{3.3.12}$$

assumiamo (dalla nostra ipotesi di funzione atomiche ben localizzate) che il loro integrale di overlap sia piccolo, da cui consegue il fatto che sia il primo che il terzo termine producono un contributo piccolo.

Per quanto riguarda il secondo termine assumiamo che il suo contributo sia piccolo perché ci aspettiamo che le funzioni d'onda atomiche siano troppo piccole alle distanze per le quali il potenziale periodico $\Delta U(r)$ sia significativamente diverso da 0.

Consegue quindi necessariamente che il contributo del lato di destra dell'equazione è piccolo e quindi anche il prodotto $(E(k) - E_m)b_m$, ciò è possibile se $E(k) - E_m$ è piccolo quando b_m è grande o viceversa.

Allora l'energia di Bloch $E(k)$ deve essere molto vicina a quella di un livello energetico atomico preciso e tutti i coefficienti b_m non relativi alle autofunzioni (comprese quelle degeneri) del tale livello atomico devono essere molto piccoli:

$$E(k) \approx E_0, \quad b_m \approx 0 \text{ se } E_m \ll E_0 \text{ o } E_m \gg E_0. \tag{3.3.13}$$

Possiamo utilizzare questa ultima espressione per stimare la parte destra dell'equazione (3.3.11) e far variare la somma sugli stati n in maniera tale da avere solo gli stati degeneri o con energia molto vicina a quella di E_0 . Se E_0 si riferisce a un livello non degenero, ad esempio un orbitale s , l'approssimazione si riduce a un'unica equazione che produce un'espressione esplicita per l'energia della banda che si genera dal livello s (banda s). Per quanto riguarda invece una banda p , generata dai livelli atomici p , otteniamo 3 equazioni omogenee i cui autovalori generano le energie E_k delle 3 bande p e le cui soluzioni $b(k)$ producono la giusta combinazione di orbitali atomici che costituiscono ϕ per ogni vettore d'onda k . Lo stesso procedimento si può ripetere con gli orbitali di tipo d , tenendo conto della diversa degenerazione.

Talvolta risulta necessario, come accade anche nella determinazione degli orbitali molecolari, tenere conto di orbitali diversi ma con energie molto simili, dando luogo a un processo di *ibridizzazione*. Questo accade molte volte nel calcolo delle bande dei metalli di transizione, in cui diviene necessario tenere in considerazione sia gli orbitali d che l'orbitale s esterno, dando luogo a un *miscelamento* $s - d$ e dovendo risolvere 6 equazioni (5 per

l'orbitale d e 1 per quello s) per (3.3.11).

È utile inoltre considerare la relazione che sussiste fra la larghezza di banda e l'integrale di overlap

$$\gamma_{ij}(R) = - \iiint \phi_i^*(r) \Delta U(r) \phi_j(r - R) dr \quad (3.3.14)$$

fra di loro direttamente proporzionali. In generale le funzioni d'onda relative a stati a energia più alta hanno anche una estensione spaziale più ampia, dando origine a integrali di overlap più consistenti. Da ciò si può affermare che bande energetiche prodotte da livelli a energia maggiore avranno una larghezza maggiore e viceversa.

3.4 Modello di Hubbard

Nel contesto della superconduttività nei cuprati è di fondamentale importanza la comprensione del modello di Hubbard [16], il modello a più particelle più semplice che possa essere formalizzato che non sia possibile ridurre a un problema a singola particella.

Lo stato fondamentale per questo problema è molto complesso e spesso è impossibile trovare la sua forma analitica: si è potuta trovare una soluzione nel caso unidimensionale, mentre per i casi a dimensione maggiore non sono state ancora trovate delle soluzioni di questo tipo e si è dovuto procedere in maniera numerica con metodi Monte Carlo facendo molti progressi ma dovendo tuttavia considerare varie approssimazioni per ottenere informazioni utili [17].

Questo modello, dovendo ignorare dei termini che non sono piccoli in maniera banale a livello microscopico, produce una Hamiltoniana effettiva in cui sono incluse solo le interazioni più significative.

Nel limite fortemente interagente (U grande) di banda occupata a metà la Hamiltoniana di Hubbard si riduce a una Hamiltoniana di pura interazione di spin, mentre nel caso attrattivo (U negativo), utile per capire il fenomeno della superconduttività, si può dimostrare che esso si può ricondurre a un modello di U grande con banda semipiena conferendo quindi la possibilità di trattare il fenomeno della superconduttività come un fenomeno di tipo magnetico.

Iniziamo quindi con il giustificare le approssimazioni che eliminano molti termini dalla Hamiltoniana di Hubbard [18], partiamo prendendo in considerazione l'interazione effettiva elettrone-ione (schermata)

$$U^{el-el} = \frac{1}{2} \int d^3x d^3y U(x, y) \sum_{\sigma\sigma'} \Psi_\sigma^\dagger(x) \Psi_{\sigma'}^\dagger(y) \Psi_{\sigma'}(y) \Psi_\sigma(x) \quad (3.4.1)$$

ignorando le interazioni spin-orbita per semplicità.

Utilizziamo il formalismo di Bloch sviluppato per le energie nella struttura di banda E_{nk} e le relative funzioni d'onda ϕ_{nk} per la Hamiltoniana di singolo elettrone con n numero di banda.

Scriviamo le funzioni d'onda per gli stati di Wannier (base alternativa a quella di Bloch

nello spazio delle configurazioni e riconducibile ad essa) come

$$\phi_{in}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot x} \phi_{nk}(x) \quad (3.4.2)$$

con N numero di siti del reticolo.

Questa base è indicizzata dall'indice di sito del reticolo i e dal numero di banda n . Possiamo inoltre definire gli operatori di Wannier come

$$c_{ni\sigma}^\dagger = \int d^3x \phi_{ni}(x) \Psi_\sigma^\dagger(x), \quad c_{ni\sigma} = \int d^3x \phi_{ni}(x) \Psi_\sigma(x), \quad (3.4.3)$$

i quali obbediscono alle relazioni di anticommutazione canoniche. Invertendo questa relazione abbiamo

$$\Psi_\sigma^\dagger = \sum_{in} \phi_{in}^* c_{ni\sigma}^\dagger, \quad \Psi_\sigma = \sum_{in} \phi_{in} c_{ni\sigma}^\dagger. \quad (3.4.4)$$

Possiamo quindi costruire ora la Hamiltoniana di interazione come

$$H = - \sum t_{nij} c_{ni\sigma}^\dagger c_{nj\sigma} + \sum U_{ijkl}^{mnpq} c_{ni\sigma}^\dagger c_{mj\sigma'}^\dagger c_{pk\sigma'} c_{ql\sigma} \quad (3.4.5)$$

con somme sugli indici ripetuti. Notiamo che la Hamiltoniana è costituita da un termine cinetico che descrive la possibilità che un elettrone "salti" da un sito del reticolo a un altro e da un termine di potenziale.

I termini di *hopping* t_{ij} sono dati dagli elementi di matrice

$$t_{nij} = - \langle \phi_{ni\sigma} | H_0 | \phi_{nj\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_k e^{-ik \cdot (x_j - x_i)} E_{nk}, \quad (3.4.6)$$

dove H_0 è la Hamiltoniana di singolo elettrone con la proprietà addizionale $t_{ij} = t_{ij}^*$. In assenza di campi di Gauge esterni i t_{ij} possono essere scelti reali. Il potenziale di interazione è dato da (3.4.1) e si può scrivere come

$$U_{ijkl}^{mnpq} = \frac{1}{2} \int d^3x d^3y U(x, y) \phi_{ni}^*(x) \phi_{mj}^*(y) \phi_{pk}(y) \phi_{ql}(x), \quad (3.4.7)$$

e possiamo minimizzare la sua intensità e distanza di interazione mediante una scelta accorta della base di stati di Wannier (e quindi una scelta accorta di H_0 di singolo elettrone) che permette di omettere molti termini dal calcolo.

Innanzitutto osserviamo che quando la superficie di Fermi giace in un'unica banda (caso molto semplice ma anche molto frequente, sufficiente per i nostri scopi) $n = 1$ è possibile trascurare i termini della matrice di hopping che prevedono un salto da una banda a un'altra. Questa approssimazione prende il nome di *modello di Hubbard di singola banda*.

Trascuriamo inoltre due classi di interazione nella parte di potenziale: i termini diretti e i termini di scambio.

Per quanto riguarda i termini diretti essi comportano integrali sui moduli quadri delle funzioni di Wannier ($|\phi_i|^2$ all'interno di (3.4.7) e si scrivono come

$$V = \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j, \quad (3.4.8)$$

dove $V_{ij} = U_{ijji}$ interazione di intersito accoppia le fluttuazioni di densità in siti del reticolo differenti.

I termini V_{ij} non sono necessariamente minori dei t_{ij} quando le interazioni sono debolmente schermate con la distanza e non possiamo trascurare il loro contributo facendo considerazioni sugli ordini di grandezza. Tuttavia si può osservare che V accoppia fluttuazioni di carica piuttosto che fluttuazioni di spin e che il suo contributo sia rilevante solamente in prossimità di una instabilità di carica e non per una transizione di fase di tipo magnetico.

Per quanto riguarda i termini di scambio essi coinvolgono gli accoppiamenti magnetici tra siti differenti. L'esempio più semplice che si possa fare si ha nel caso di una interazione fra due siti

$$J = \sum_{i \neq j} U_{ijij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'} c_{j\sigma} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij}^F \left(S_i \cdot S_j + \frac{1}{4} n_i n_j \right), \quad (3.4.9)$$

dove $J_{ij}^F = U_{ijij}$. Il loro contributo (di tipo ferromagnetico) può essere trascurato nel nostro caso perché gli integrali di scambio di questo tipo sono costituiti da prodotti misti di funzioni di Wannier ($\phi_i^* \phi_j$), soppressi nel *limite atomico* in cui gli orbitali di Wannier sono approssimativamente sovrapposizioni di orbitali atomici (in analogia con il regime di tight binding)

$$\phi_k(x) \approx \sum_i e^{ik \cdot x_i} \phi(x - x_i). \quad (3.4.10)$$

In questo regime gli overlap sono dell'ordine

$$\int d^3x |\phi_i^*(x) \phi_j(x)| \approx e^{-|x_i - x_j|/l_a} \quad (3.4.11)$$

con l_a raggio medio dell'orbitale atomico.

Lo stesso discorso si può fare per gli elementi t_{ij} , anch'essi caratterizzati da integrali di overlap.

Il limite atomico ci permette inoltre di considerare il modello nel regime di tight binding e di prendere un insieme minimo di termini t_{ij} a corto raggio sul reticolo (talvolta anche solamente i primi vicini). In secondo luogo si può considerare il limite di U grande dal momento che l'interazione di Hubbard nel sito diviene più grande quanto più le funzioni d'onda sono localizzate.

Da queste ultime considerazioni consegue

$$U \approx \frac{e^2}{l_a} \gg t_{ij}, \quad U = 2U_{iii}, \quad (3.4.12)$$

da cui si deduce che l'interazione di Coulomb sul sito è maggiore in ordine di grandezza rispetto ai termini di hopping.

Otteniamo infine la Hamiltoniana minima per il modello di Hubbard

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.4.13)$$

con $n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}$ numero di elettroni con spin up e spin down in ogni sito del reticolo.

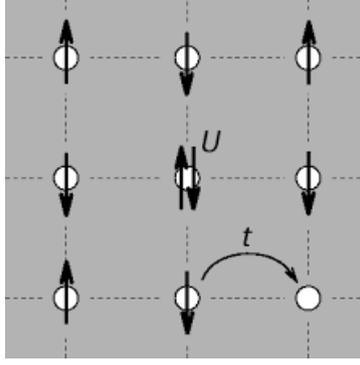


Figura 9: Rappresentazione grafica delle interazioni descritte dalla Hamiltoniana minima prevista nel modello di Hubbard.

Questa Hamiltoniana tuttavia è troppo semplificata per poter essere utilizzata per rappresentare un sistema reale e dobbiamo quindi derivare la Hamiltoniana effettiva, obiettivo significativo che permetterebbe di descrivere le eccitazioni di bassa energia nel regime di U/t grande.

Ipotizziamo che questa Hamiltoniana effettiva possa essere espansa in potenze di U/t . Per una banda occupata a metà (un elettrone per livello energetico) si hanno soprattutto eccitazioni di spin alle basse energie descritte nel modello antiferromagnetico di Heisenberg per spin $\frac{1}{2}$, ad altri riempimenti le eccitazioni di carica e di spin sono descritte dal modello $t - J$.

Iniziamo definendo il termine di ordine 0

$$\mathbf{U} = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (3.4.14)$$

i suoi autostati sono stati di Fock nella rappresentazione di Wannier che vengono separati da \mathbf{U} in due sottospazi differenti

$$\begin{aligned} S &= [|n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, \dots\rangle : \forall i, n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \leq 1], \\ D &= [|n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, \dots\rangle : \exists i, n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 2], \end{aligned} \quad (3.4.15)$$

dove D contiene le configurazioni in cui almeno un sito è doppiamente occupato, mentre in S ci sono le configurazioni con tutti i siti vuoti o singolarmente occupati.

Consideriamo il termine di hopping

$$\mathbf{T} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (3.4.16)$$

come perturbazione, esso ha la capacità accoppiare S con D facendo saltare un elettrone da un sito a un altro cambiando l'occupazione, togliendo effettivamente la grandissima degenerazione presente nei due sottospazi S e D .

Possiamo ora scrivere la Hamiltoniana in matrice con \mathbf{U} diagonale

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} P_s(\mathbf{T} + \mathbf{U})P_s & P_s\mathbf{T}P_d \\ P_d\mathbf{T}P_s & P_d(\mathbf{T} + \mathbf{U})P_d \end{bmatrix} \quad (3.4.17)$$

con P_s, P_d operatori proiezione sui due sottospazi.
Risolviamo questa equazione con l'ansatz

$$G(E) = (E - H)^{-1}, \quad (3.4.18)$$

abbiamo che la proiezione di $G(E)$ sul sottospazio S è

$$P_s G(E) P_s = P_s (E - H)^{-1} P_s = [E - H_{eff}(E)]^{-1}, \quad (3.4.19)$$

dove H_{eff} è data esplicitamente da

$$H_{eff} = P_s \mathbf{T} P_s + P_s \mathbf{T} [P_d [E - (\mathbf{U} + \mathbf{T})] P_d]^{-1} \mathbf{T} P_s. \quad (3.4.20)$$

Gli autovalori di H (e non di H_{eff} , la quale dipende parametricamente da E) sono dati da

$$\det |E_n - H_{eff}(E_n)| = 0 \quad (3.4.21)$$

e possiamo espandere all'interno della Hamiltoniana efficace (ignorando i problemi che sorgono dal vasto numero di siti) $P_d (E - H) P_d$ all'ordine zero in E/U e al secondo ordine in t/U , permettendoci di ottenere una equazione agli autovalori con Hamiltoniana indipendente dall'energia

$$\begin{aligned} H_{eff} &\rightarrow H_{t-J} [1 + O(E/U) + O(t/U)], \\ H_{t-J} &= P_s \left[\mathbf{T} - \frac{1}{U} \sum_{ijk\sigma\sigma'} t_{ij} t_{jk} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} \right] P_s, \end{aligned} \quad (3.4.22)$$

dove H_{t-J} è chiamata Hamiltoniana del modello $t - J$. Consideriamo ora un reticolo con un numero estremamente vasto di siti N , abbiamo che anche gli elettroni scaleranno con N e, di conseguenza, pure l'energia di stato fondamentale scalerà nello stesso modo. Non è quindi molto utile porre l'energia $E = 0$ per espandere la Hamiltoniana efficace, ma si può comunque scrivere una Hamiltoniana per le piccole eccitazioni spostando lievemente il livello fondamentale

$$E_0 \rightarrow E'_0 = E_0^d - U, \quad (3.4.23)$$

dove E_0^d , estensiva allo stesso modo (scala con il numero di siti), è l'energia più bassa prevista dal modello di Hubbard per i siti doppiamente occupati. Non possiamo calcolare questa energia se non abbiamo esplicitamente l'energia dello stato fondamentale, dobbiamo restringere quindi il campo di applicazione della Hamiltoniana H_{t-J} alla descrizione delle eccitazioni di bassa energia e relative funzioni d'onda.

Adesso, ripetendo il procedimento già fatto e espandendo per

$$|E - E'_0| \ll U \quad (3.4.24)$$

possiamo studiare le fluttuazioni di bassa frequenza e la risposta rispetto alla temperatura del modello di Hubbard usando una Hamiltoniana indipendente dall'energia.

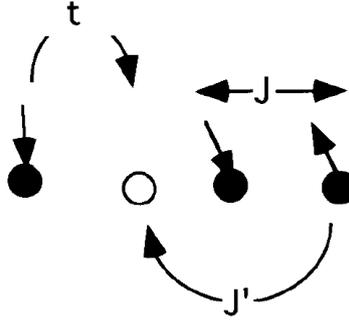


Figura 10: schema rappresentativo delle interazioni fra un elettrone e una lacuna e fra gli spin di due elettroni in H_{t-J} . Si può osservare per t lo hopping di nearest neighbour e per J' di next-nearest neighbour. Per J si ha invece l'interazione antiferromagnetica fra gli spin di elettroni vicini.

Riscriviamo ora la Hamiltoniana H_{t-J} in una forma più intellegibile

$$\begin{aligned}
H_{t-J} &= P_s(\mathbf{T} + H_{QHM} + \mathbf{J}')P_s, \\
\mathbf{T} &= - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \\
H_{QHM} &= \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left(S_i \cdot S_j - \frac{n_i n_j}{4} \right), \\
\mathbf{J}' &= - \frac{1}{2U} \sum_{ijk}^{i \neq k} t_{ij} t_{jk} \left[\sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} n_j) - c_i^\dagger \hat{\sigma} c_k \cdot c_j^\dagger \hat{\sigma} c_j \right].
\end{aligned} \tag{3.4.25}$$

Abbiamo quindi scomposto la Hamiltoniana in tre termini, il primo dei quali è "cinetico" relativo ai salti elettronici fra siti, il secondo descrive le interazioni magnetiche (antiferromagnetiche) nel *modello quantistico di Heisenberg* con $J_{ij} = 4t_{ij}^2/U$, il terzo è un termine spesso omesso sempre di hopping di ordine superiore che ha intensità molto minore rispetto a \mathbf{T} .

In condizione di banda occupata a metà abbiamo $n_i = 1$, ovvero ogni sito del reticolo ha esattamente un elettrone. In queste condizioni si parla di *isolante di Mott* e l'unico termine non nullo in H_{t-J} è H_{QHM} , si ha quindi in questo regime un comportamento preponderantemente di tipo antiferromagnetico.

Trattiamo ora del modello di Hubbard con U negativa, ovvero con interazioni localmente attrattive fra elettroni che possono essere mediate, in particolare per il nostro caso dei superconduttori cuprati, da deformazioni del reticolo (fononi) o anche, seguendo ipotesi recenti, da fluttuazioni di spin (paramagnoni) [19].

In generale si considera l'intervallo di tempo in cui si verifica il meccanismo di pairing (determinato dalla frequenza di Debye ω_D o dalla frequenza di spin fluctuation ω_{sf}) di molto inferiore rispetto alla durata di una interazione che determina il salto di un elettrone, per questo motivo assumiamo che il meccanismo di pairing sia istantaneo rispetto alle interazioni presenti nel modello di Hubbard.

Con queste assunzioni abbiamo una Hamiltoniana della forma

$$H_{-U} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{U}{2} \sum_i (n_i - 1)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (n_i - 1)(n_j - 1) - \mu \sum_i n_i. \quad (3.4.26)$$

Abbiamo che U favorisce il formarsi di coppie di elettroni con spin opposto nello stesso sito mentre V_{ij} che rappresenta le interazioni di intersito respingono gli elettroni in siti differenti. Il termine di hopping compete con il primo facendo saltare gli elettroni e distruggendo le coppie.

Per prima cosa trasformiamo il nostro modello in uno con U positiva, e a questo scopo operiamo una trasformazione particella-lacuna sugli elettroni con spin down

$$c_{i\uparrow} \rightarrow c_{i\uparrow}, \quad c_{i\downarrow} \rightarrow h_{i\downarrow}^\dagger, \quad (3.4.27)$$

operando quindi una trasformazione di Bogoliubov.

Possiamo ora scrivere la Hamiltoniana con U positiva nel seguente modo:

$$\begin{aligned} H_{+U} = & - \sum_{ij} t_{ij} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} - h_{i\downarrow}^\dagger h_{j\downarrow}) + \frac{U}{2} \sum_i (n_i^2 - 1)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^a S_i^z S_j^z - h \sum_i S_i^z - N \Delta E, \end{aligned} \quad (3.4.28)$$

avendo posto l'anisotropia di Ising $J_{ij}^a = 4V_{ij}$, il campo magnetico come $h = 2\mu$ e lo shift energetico come $\Delta E = \mu + \frac{1}{2}U$.

Possiamo inoltre ignorare il fatto che il termine di hopping sia contraddistinto da elementi di matrice spin dipendenti, dato che per lo scopo della nostra tesi ci troviamo in un reticolo *bipartito*, ovvero un reticolo che può essere separato in due sottoreticoli i cui siti interagiscono esclusivamente con i siti dell'altro (considerando i primi vicini). I reticoli di questo tipo sono quelli quadrati o cubici, i primi in particolare fondamentali per rappresentare i cuprati.

In un reticolo non bipartito non è invece possibile eliminare i segni discordi con una semplice trasformazione di Gauge.

La trasformazione di Bogoliubov appena compiuta mappa gli operatori di carica nella Hamiltoniana con U negativa in operatori di pseudospin nella Hamiltoniana con U positiva, nel nostro caso specifico le fluttuazioni di carica locali vengono mappate in fluttuazioni di pseudospin nella direzione z

$$\frac{1}{2}(n_i - 1) \rightarrow S_i^z, \quad (3.4.29)$$

e possiamo inferire che una densità di carica nella prima Hamiltoniana corrisponda a una densità di spin z nella seconda Hamiltoniana.

Le pseudo componenti S_i^x, S_i^y corrispondono agli operatori di pairing

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger + c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}) & \rightarrow S_i^x, \\ \frac{1}{2i}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger - c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}) & \rightarrow S_i^y. \end{aligned} \quad (3.4.30)$$

Si osserva che l'ordinamento degli pseudospin nel piano $x - y$ rappresenta la superconduttività nel modello con U negativa

$$\Psi(x_i) = \Delta(x_i)e^{i\phi(x_i)} \rightarrow \langle S_i^\dagger \rangle \quad (3.4.31)$$

Dove Δ e ϕ al primo membro sono rispettivamente il modulo e la fase del parametro d'ordine della teoria *BCS*, responsabile della fenomenologia dei superconduttori. Ψ in particolare si accoppia a un campo di Gauge elettromagnetico esterno con carica $2e$.

Dimostriamo ora che una Hamiltoniana nel modello di Hubbard con un'interazione U di tipo attrattivo corrisponde a una Hamiltoniana con U repulsiva nel caso di banda semioccupata (interazione antiferromagnetica).

Consideriamo la trasformazione

$$c_{i,\sigma} \rightarrow h_{i,-\sigma}^\dagger, \quad \sigma = \uparrow, \downarrow, \quad (3.4.32)$$

sotto questa trasformazione la Hamiltoniana H_{+U} è invariante

$$H_{+U}[c] = H_{+U}[c'], \quad (3.4.33)$$

mentre per il numero di stati occupati vale

$$n_i \rightarrow 2 - n'_i. \quad (3.4.34)$$

Il numero di elettroni si ricava dalla media termodinamica

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}_c(e^{-\beta H_{+U}[c]} n_i) = \frac{1}{Z} \text{Tr}_{c'}(e^{-\beta H_{+U}[c']} (2 - n'_i)) \quad (3.4.35)$$

invariante dato che la traccia di un operatore è invariante per una trasformazione canonica, questo implica

$$\frac{1}{N} \langle \sum_i n_i \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i (2 - n_i) \rangle = 1, \quad (3.4.36)$$

risultato che ci permette di trattare il problema come puramente di spin per U grande. La Hamiltoniana di pseudospin effettiva in questo caso si trova sostituendo in (3.4.28) come

$$\begin{aligned} H_{+U} &\rightarrow H_{spin} + O(t^2/U), \\ H_{spin} &= \frac{1}{2} \sum_{ij} [(J_{ij} + J_{ij}^a) S_i^z S_j^z - J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)] - h \sum_i S_i^z \end{aligned} \quad (3.4.37)$$

con $J_{ij} = 4t_{ij}^2/U$ e trascurando lo shift energetico costante. Questa Hamiltoniana contiene accoppiamenti di tipo ferromagnetico per le componenti x, y dello pseudospin e accoppiamenti di tipo antiferromagnetico per la componente z .

Capitolo 4

I cuprati

4.1 Accoppiamento anisotropo

Riprendiamo l'equazione di gap a temperatura $T > 0$ trovata nel secondo capitolo (2.3.3)

$$\Delta_k = \frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} [2N_f(E_{k'}) - 1] = -\frac{1}{N} \sum_{k'} U_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta}{2} E_{k'}, \quad (4.1.1)$$

dove nel secondo passaggio abbiamo esplicitato il segno meno per rendere chiaro che l'interazione è attrattiva. Nel caso di un potenziale uniforme $U_0 < 0$ non dipendente dal momento l'equazione è soddisfatta da una funzione di gap uniforme e positiva su tutto lo spazio dei momenti.

In generale tuttavia il potenziale non è uniforme su tutto k e si alternano regioni in cui è positivo a regioni in cui è negativo, tale per cui una funzione di gap uniforme non risolve l'equazione. Nei punti in cui il potenziale cambia segno si formano i cosiddetti *nodi* della gap, ovvero punti in cui la funzione di gap cambia segno ed è effettivamente nulla. La funzione di gap deve soddisfare, per poter avere uno stato superconduttivo, la seguente relazione

$$\text{sign } \Delta_k = - \text{sign } U_{kk'} \text{sign } \Delta_{k'}, \quad (4.1.2)$$

in maniera tale che le regioni in cui è presente un potenziale repulsivo abbiano funzioni di gap discordi mentre quelle in cui è presente un potenziale attrattivo le abbiano concordi. Ciò può accadere solo se la funzione di gap Δ_k dipende dal momento, ovvero è *anisotropa* nello spazio dei momenti.

La teoria BCS studiata fino ad ora non prevede la formazione di coppie di Cooper legate da un potenziale repulsivo, tuttavia dei fermioni tra di loro interagenti possono formare delle coppie di Cooper con un momento orbitale e di spin non nullo che danno origine a delle funzioni di gap anisotrope nello spazio dei momenti.

L'esempio più semplice di potenziale che si può realizzare è dato da

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_q U_q b_{-q} b_q = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 q} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} U_q c_{k_1+q\sigma_1}^\dagger c_{k_2-q\sigma_2}^\dagger c_{k_2\sigma_2} c_{k_1\sigma_1}, \\ b_q &= \sum_{k_1\sigma_1} c_{k_1+q\sigma_1}^\dagger c_{k_1\sigma_1}, \quad b_{-q} = \sum_{k_2\sigma_2} c_{k_2-q\sigma_2}^\dagger c_{k_2\sigma_2}, \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

dove abbiamo definito per semplicità l'operatore b_q che distrugge una particella con momento k e ne crea una con stesso spin e momento $k + q$, inoltre per ottenere l'espressione finale del potenziale abbiamo tenuto conto del fatto che gli operatori di creazione e distruzione riferiti a particelle diverse commutano fra loro. Possiamo notare che il potenziale descrive una classica interazione fra due fermioni mediata da un bosone (fonone) con momento q : vengono distrutte due particelle di momento (k_1, k_2) e ne vengono create due con momento $(k_1 + q, k_2 - q)$.

Nel caso della coppia di Cooper dobbiamo richiedere che la quantità di moto totale del sistema formato dai due elettroni sia nulla, per questo motivo nello stato iniziale i due fermioni devono avere momento iniziale $(k', -k')$ e momento finale $(k, -k)$ tale per cui si ha $q = k - k'$.

L'interazione diventa allora

$$U_{BCS} = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{\sigma\sigma'} U_{k-k'} c_{k\sigma}^\dagger c_{-k\sigma'}^\dagger c_{-k'\sigma'} c_{k'\sigma} = U_{BCS}^{\uparrow\uparrow} + U_{BCS}^{\downarrow\downarrow} + U_{BCS}^{\uparrow\downarrow}, \quad (4.1.4)$$

dove abbiamo separato i termini del potenziale con spin parallelo da quelli con spin opposto.

Prendiamo per primo in considerazione il termine di spin opposto

$$\begin{aligned} U_{BCS}^{\uparrow\downarrow} &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} U_{k-k'} [(c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}) + (c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger)(c_{-k'\uparrow} c_{k'\downarrow})] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} [U_{k-k'} + U_{-k+k'}] (c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}) = \\ &= \sum_{kk'} U_{k'-k} (c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}) = \sum_{kk'} U_{k-k'} \Psi_k^\dagger \Psi_{k'}, \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

nello svolgimento abbiamo considerato $U_{k-k'} = U_{-(k-k')}$ e Ψ_k^\dagger e $\Psi_{k'}$ operatori di creazione e distruzione della coppia.

Una coppia di elettroni con spin opposti può essere scomposta in uno stato di singoletto $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ e in uno di tripletto $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ e, dato che la funzione d'onda totale di una coppia di fermioni per il principio di Pauli deve essere antisimmetrica, si deve avere una funzione d'onda orbitale (determinata dall'interazione U) simmetrica per il termine di singoletto e antisimmetrica per quello di tripletto.

Separiamo quindi la parte simmetrica del potenziale da quella antisimmetrica:

$$\begin{aligned} U_{BCS}^{\uparrow\downarrow} &= \sum_{kk'} \left[\frac{1}{2} U_{k-k'} + \frac{1}{2} U_{k-k'} \pm \frac{1}{2} U_{k+k'} \right] \Psi_k^\dagger \Psi_{k'} = \\ &= \sum_{kk'} \left[\frac{1}{2} (U_{k-k'} + U_{k+k'}) + \frac{1}{2} (U_{k-k'} - U_{k+k'}) \right] \Psi_k^\dagger \Psi_{k'} = \\ &= \sum_{kk'} (U_{kk'}^S + U_{kk'}^T) \Psi_k^\dagger \Psi_{k'}, \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

dove abbiamo messo in evidenza l'interazione nel canale di singoletto (simmetrica) e di tripletto (antisimmetrica). I due canali sono differenti e non comunicanti, dunque si hanno

operatori di creazione e distruzione di coppia diversi per le due componenti del potenziale, in particolare:

$$\begin{aligned}\Psi_k^{S\dagger} &= c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger - c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger, & \Psi_k^{S\dagger} &= +\Psi_{-k}^{S\dagger}, \\ \Psi_k^{T\dagger} &= c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger, & \Psi_k^{T\dagger} &= -\Psi_{-k}^{T\dagger}.\end{aligned}\quad (4.1.7)$$

Ricaviamo ora l'espressione finale per il potenziale di interazione con spin discordi

$$U_{BCS}^{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \left[U_{kk'}^S \Psi_k^{S\dagger} \Psi_{k'}^S + U_{kk'}^T \Psi_k^{T\dagger} \Psi_{k'}^T \right] \quad (4.1.8)$$

con la parte di singoletto e di tripletto separate. Come operatori di creazione e distruzione di coppia sono stati prese le metà degli operatori precedentemente definiti (ad esempio $\frac{1}{2}\Psi_k^{S\dagger}$) per avere un risultato normalizzato.

Per quanto riguarda l'interazione mediata dalle coppie con spin concorde possiamo scrivere

$$\begin{aligned}U_{BCS}^{\uparrow\uparrow} + U_{BCS}^{\downarrow\downarrow} &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} U_{k-k'} [(c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger)(c_{-k'\uparrow} c_{k'\uparrow}) + (c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\downarrow} c_{k'\downarrow})] = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{kk'} (U_{k-k'} - U_{k+k'}) [(c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\uparrow} c_{k'\uparrow}) + (c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\downarrow} c_{k'\downarrow})] = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{kk'} 2U_{kk'}^T [(c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\uparrow} c_{k'\uparrow}) + (c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger)(c_{-k'\downarrow} c_{k'\downarrow})].\end{aligned}\quad (4.1.9)$$

Rappresentiamo ora in maniera compatta i tre operatori di coppia di tripletto (due di spin parallelo e uno di spin opposto) definendo un vettore

$$\vec{\Psi}_k^{T\dagger} = c_{k\alpha}^\dagger (\hat{\sigma} i \sigma_2)_{\alpha\beta} c_{-k\beta}^\dagger = \begin{pmatrix} c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger - c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger \\ i(c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger) \\ c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + c_{k\downarrow}^\dagger c_{-k\uparrow}^\dagger \end{pmatrix}^T, \quad (4.1.10)$$

dove la terza componente descrive lo stato di tripletto con spin opposti mentre la prima e la seconda sono combinazioni lineari degli stati di spin parallelo. Con questa notazione il potenziale (4.1.4) è definito come

$$U_{BCS} = \sum_{kk' \in \frac{1}{2}BZ} \left[U_{kk'}^S \Psi_k^{S\dagger} \Psi_{k'}^S + U_{kk'}^T \vec{\Psi}_k^{T\dagger} \vec{\Psi}_{k'}^T \right]. \quad (4.1.11)$$

Per poter valutare il contributo dato dall'interazione nei due canali di singoletto e di tripletto $U_{kk'}^S$ e $U_{kk'}^T$ consideriamo il potenziale magnetico generato da una coppia di elettroni

$$U_m = \frac{1}{2} \sum_q J_q [\vec{S}_{-q} \cdot \vec{S}_q] = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} \sum_q J_q c_{k_1+q\alpha}^\dagger c_{k_2-q\gamma}^\dagger \left(\frac{\hat{\sigma}}{2} \right)_{\alpha\beta} \cdot \left(\frac{\hat{\sigma}}{2} \right)_{\gamma\delta} c_{k_2\delta} c_{k_1\beta}, \quad (4.1.12)$$

dove J_q è l'intensità effettiva dell'interazione sulla superficie di Fermi e dove definiamo

$$\vec{S}_q = \sum_{k_1} \left(\frac{\hat{\sigma}}{2} \right)_{\alpha\beta} c_{k_1+q\alpha}^\dagger c_{k_1\beta}. \quad (4.1.13)$$

Possiamo sviluppare il prodotto fra i due spinori nel modo convenzionale

$$\left(\frac{\hat{\sigma}}{2}\right)_{\alpha\beta} \cdot \left(\frac{\hat{\sigma}}{2}\right)_{\gamma\delta} = \begin{cases} +\frac{1}{4} & \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = 1 \\ -\frac{3}{4} & \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = 0 \end{cases}, \quad (4.1.14)$$

dove il primo termine si riferisce agli stati di singoletto mentre il secondo a quelli di tripletto. Definiamo ora la struttura dei due potenziali di interazione simmetrico e antisimmetrico:

$$\begin{aligned} U_{kk'}^S &= -\frac{3}{4} \left[\frac{J_{k-k'} + J_{k+k'}}{2} \right], \\ U_{kk'}^T &= +\frac{1}{4} \left[\frac{J_{k-k'} - J_{k+k'}}{2} \right]. \end{aligned} \quad (4.1.15)$$

Il carattere dell'interazione differisce nei due canali: infatti nel canale di singoletto l'interazione è attrattiva se di tipo antiferromagnetico ($J_{k-k'} > 0 \rightarrow U_{kk'}^S < 0$) mentre quella nel canale di tripletto lo è nel caso sia di tipo ferromagnetico ($J_{k-k'} < 0 \rightarrow U_{kk'}^T > 0$). Il canale di tripletto interessa le onde p, mentre il canale di singoletto riguarda le onde s e d.

4.2 Struttura cristallina dei cuprati e famiglie principali

Tutte le famiglie che compongono il gruppo dei cuprati derivano strutturalmente da una tipologia di cristalli chiamata perovskite [20] aggiungendo però dei difetti nella struttura cristallina originaria mediante drogaggio.

La perovskite è una ceramica (materiale che combina metalli con non metalli) composta da due cationi metallici e da un anione non metallico in rapporto (1 : 1 : 3), per i cuprati questi tre elementi sono rispettivamente un metallo con raggio atomico maggiore del rame (ad esempio Y , Ba , La a seconda delle varie famiglie), Cu e l'ossigeno O . Per quanto riguarda la disposizione si ha una unità fondamentale del cristallo di tipo cubica a corpo centrato in cui il catione più ingombrante si trova al centro, Cu in ciascuno dei vertici del cubo e l'ossigeno nel punto medio di ciascuno degli spigoli.

Per lo scopo di questa tesi analizzeremo solo i cuprati contraddistinti da un drogaggio mediante lacune, in quanto storicamente i primi ad essere scoperti nonché quelli con temperature critiche ad oggi più alte, ma è importante sottolineare che esistono anche cuprati in cui il drogaggio è ottenuto aggiungendo elettroni.

Soffermiamoci in particolare sui seguenti due superconduttori drogati mediante lacune:

- $YBaCu_3O_{7-x}$:

Il composto $YBaCu_3O_7$ ha una temperatura di transizione a pressione ambiente di $93K$, tra le più alte ottenute per i cuprati e i superconduttori in generale. La sua struttura cubica può essere descritta come una perovskite a cui sono stati sottratti degli atomi di ossigeno, aggiungendo effettivamente delle lacune.

La sua struttura fondamentale è formata da diversi strati che si ripetono periodicamente:



ed evidenziamo inoltre che gli strati CuO_2 sono fondamentali per il fenomeno superconduttivo, in quanto lì si forma la banda d all'origine della gap energetica. A seconda che questa sia drogata p o drogata n si ha una situazione in cui essa è più che semipiena o meno che semipiena.

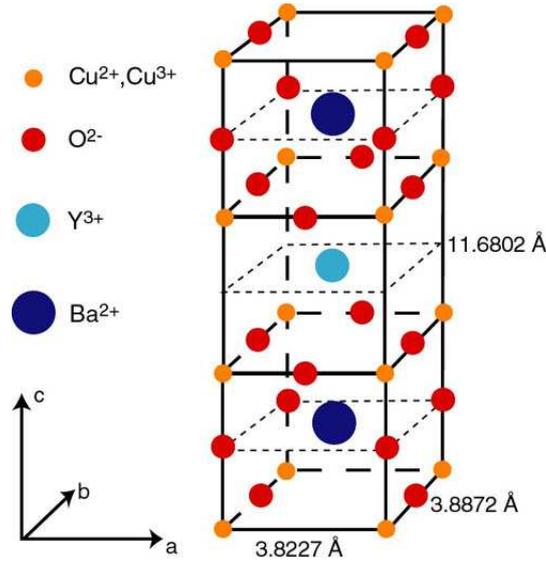


Figura 11: rappresentazione di un cristallo di $YBaCu_3O_7$

Se si varia la quantità di ossigeno in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ con $0 \leq x \leq 1$ si ha che la temperatura critica T_c rimane a circa $90k$ da $x = 0$ fino a $x = 0.2$, per poi scendere a circa $60k$ per $0.3 \leq x \leq 0.4$. Sopra questa soglia il comportamento superconduttivo tende a scemare e per $x = 1$ la temperatura critica è $T_c = 0K$.

- $La_{2-x}M_xCuO_4$ con $M = Sr, Ba$ metalli alcalino-terrosi:
A differenza del cuprato sopra descritto, che si forma per deformazione della struttura della perovskite ideale sottraendo degli atomi di ossigeno, per quanto riguarda questo materiale esso viene prodotto frapponendo fra gli strati di perovskite siti con metalli come appunto il lantanio, che può essere poi parzialmente sostituito da altri metalli alcalino-terrosi.

La struttura fondamentale è la seguente:



Questa classe di composti mostra la temperatura critica T_c maggiore per valori di x pari a 0.15 per Sr ($T_c = 30K$) e 0.2 per Ba ($T_c = 35K$).

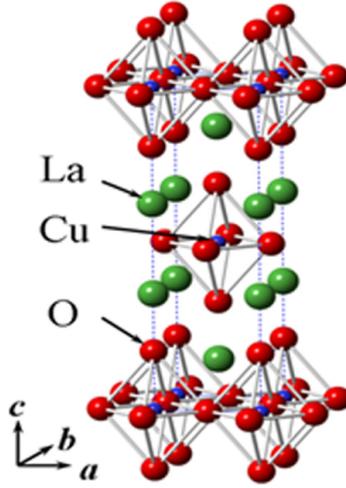


Figura 12: rappresentazione di un cristallo di $LaCuO_4$

4.3 Rappresentazioni irriducibili della funzione di gap

Avendo stabilito nelle sezioni precedenti che il fenomeno della superconduttività dei cuprati ha un'origine antiferromagnetica, consistente con una interazione mediata dal canale di singoletto, ci accingiamo ora a illustrare le possibili simmetrie della equazione di gap data la condizione di canale di singoletto [21].

Come è possibile notare in Tabella 1, le rappresentazioni irriducibili possibili sono essenzialmente quattro, di cui una, costante, già vista per i superconduttori studiati dalla teoria BCS originale.

armonica	onda
1	s_0
$\cos k_x a + \cos k_y a$	$s_{x^2+y^2}$
$\cos k_x a - \cos k_y a$	$d_{x^2-y^2}$
$\sin k_x a \sin k_y a$	d_{xy}

Tabella 1: principali simmetrie per la funzione di gap Δ_k in un reticolo bidimensionale con relativa onda.

Possiamo motivare la scelta di prendere simmetrie in un reticolo bidimensionale quadrato (e non in un più generale reticolo 3D) facendo notare come sia emerso sperimentalmente [22] che il meccanismo della superconduttività nei cuprati sorga a partire da strati bidimensionali di CuO_2 e che si propaghi da qui all'intero materiale 3D.

Vediamo ora nel dettaglio la forma della funzione di gap nelle varie rappresentazioni, a partire dalla soluzione di onda s estesa

$$\Delta_k(s) = \Delta_{const} + \Delta_0(\cos k_x a + \cos k_y a), \quad (4.3.1)$$

in cui si può notare il contributo costante già visto nella teoria BCS originale con l'aggiunta di un termine dipendente dal momento.

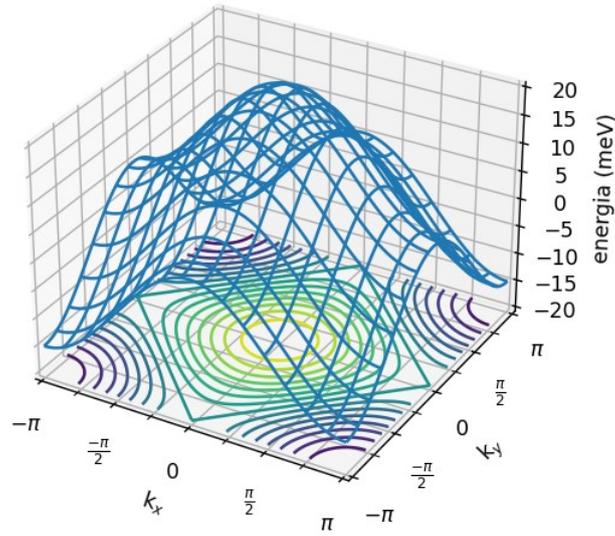


Figura 13: onda s estesa.

Per quanto riguarda l'onda d_{xy} la funzione di gap assume la forma

$$\Delta_k(d_{xy}) = \Delta_0 \sin k_x a \sin k_y a, \quad (4.3.2)$$

mentre nel caso di onda $d_{x^2-y^2}$ si ha la seguente equazione:

$$\Delta_k(d_{x^2-y^2}) = \Delta_0 (\cos k_x a - \cos k_y a). \quad (4.3.3)$$

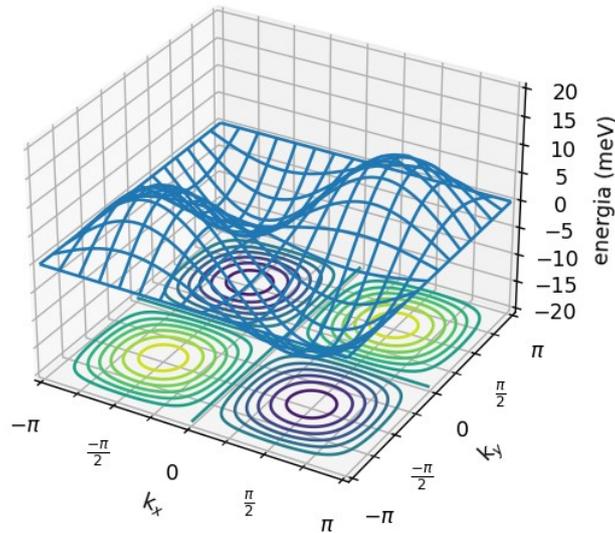


Figura 14: onda d_{xy} .

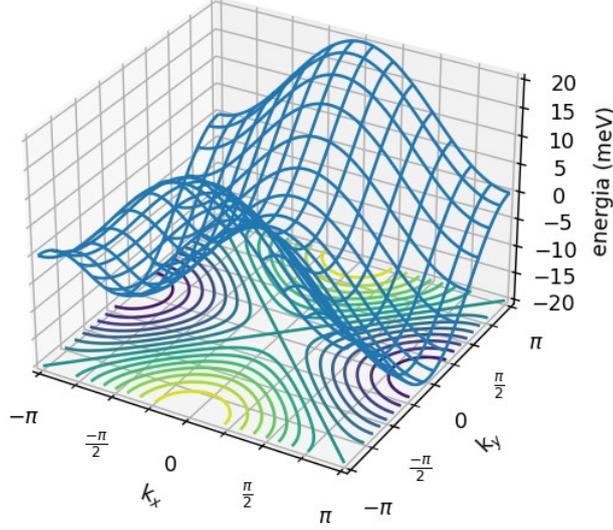


Figura 15: onda $d_{x^2-y^2}$

In un reticolo quadrato la coppia di campi corrispondenti alle funzioni di gap sono composte da differenti combinazioni lineari di coppie di singoletto locali, ad esempio per l'onda $d_{x^2-y^2}$ si ha

$$\tilde{\Delta}^\dagger(d_{x^2-y^2}) = \sum_k \Delta_k(d_{x^2-y^2}) c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger, \quad (4.3.4)$$

dove $c_{k\sigma}^\dagger$ è il consueto operatore di creazione di un elettrone con momento k e spin σ . Possiamo ora espandere mediante gli operatori sito $c_{i\sigma}^\dagger$ l'espressione per ottenere

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}^\dagger(d_{x^2-y^2}) = & \frac{\Delta_0}{2} \sum_i [(c_{i+x\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger - c_{i+x\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}^\dagger) - (c_{i+y\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger - c_{i+y\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}^\dagger) + \\ & + (c_{i-x\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger - c_{i-x\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}^\dagger) - (c_{i-y\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger - c_{i-y\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}^\dagger)], \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

dove la rappresentazione delle coordinate del reticolo nell'espressione a destra corrisponde a una combinazione lineare di singoletti tra l' i -esimo sito del reticolo e i suoi quattro primi vicini.

Vediamo adesso perché un accoppiamento di tipo $d_{x^2-y^2}$ sia maggiormente adatto a spiegare il meccanismo di superconduttività nei cuprati. Per fare ciò studieremo un unico strato di CuO_2 assumendo per ipotesi che esista un fenomeno di hopping che crea un accoppiamento debole fra strati e produce uno stato superconduttivo che si diffonde all'intero materiale tridimensionale.

In generale in un reticolo quadrato come quello del nostro modello si assume che la gap sia di tipo s estesa o $d_{x^2-y^2}$ (o una loro combinazione lineare) per poter rispettare le simmetrie del reticolo. Possiamo quindi già scartare l'idea di una gap con onda d_{xy} .

Ci sono inoltre alcuni indizi che ci fanno ritenere probabile un meccanismo con onda $d_{x^2-y^2}$ rispetto a uno con onda s estesa: in Figura 16 è possibile vedere la rappresentazione di un singolo strato superconduttivo: si noti nel caso dell'atomo di rame il singolo

elettrone presente nell'orbitale $d_{x^2-y^2}$, la cui presenza ci fa propendere per un'interazione superconduttiva originata da un'onda di tipo d piuttosto che di s estesa.

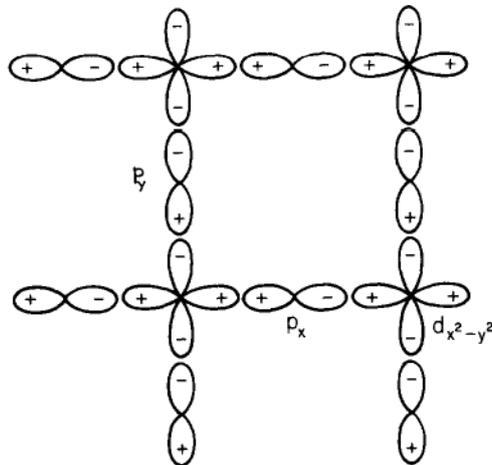


Figura 16: rappresentazione schematica di uno strato di CuO_2 dove è visibile l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ di Cu occupato da un singolo elettrone e gli orbitali p_σ di O che originano la banda in cui si forma l'accoppiamento.

Scriviamo ora un modello di Hubbard che rappresenti nelle sue parti più essenziali il fenomeno che si origina semplificandolo per ottenere un reticolo composto da siti Cu caratterizzati da un termine di hopping t e una repulsione sul sito U nel caso siano presenti due elettroni:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (4.3.6)$$

La banda a cui fa riferimento questo modello è per definizione semioccupata (un elettrone per sito), se questo sistema è lievemente drogato per abbassare o alzare lievemente l'occupazione della banda si ottiene un isolante di Mott, caratterizzato quindi da interazioni antiferromagnetiche, che, come visto in precedenza, dà origine a uno stato superconduttivo mediante una interazione lievemente attrattiva fra gli elettroni che andranno a costituire le coppie di Cooper.

Per queste ragioni si ritiene ormai consolidato per i cuprati che lo stato superconduttivo sorga a partire da una gap di tipo $d_{x^2-y^2}$.

4.4 Superconduttività da onda $d_{x^2-y^2}$ nei cuprati

Riassumiamo adesso quanto appreso fino ad ora: sappiamo che la superconduttività nei cuprati si basa sul moto degli elettroni sulle superfici bidimensionali del materiale, superfici caratterizzate dall'essere composte da un reticolo di ioni Cu^{2+} . In assenza di dopaggio, gli ioni Cu^{2+} sono in uno stato $(3d)$ e la loro fisica è dominata dall'orbitale di antilegame $d_{x^2-y^2}$. In questi ioni si ha infatti la tendenza ad avere legami forti fra gli orbitali $d_{x^2-y^2}$.

localizzati nella distorsione planare quadrata di un ottaedro, un fenomeno noto con il nome di *distorsione di Jahn – Teller* [23].

Nel reticolo ossidato l'ossigeno ha quindi il ruolo di ibridizzare il proprio orbitale $2p$ con quello $3d_{x^2-y^2}$ del rame. Dopando il reticolo con l'aggiunta di lacune o elettroni inserendo ad esempio altri metalli (a parte Ni o Zn), la distorsione planare diventa ancora più intensa con considerevoli effetti per le interazioni fononiche. Il rame infatti possiede grazie all'orbitale di antilegame un momento di spin $S = \frac{1}{2}$: aggiungendo cariche libere (elettroni o lacune) questo momento di spin diviene anch'esso mobile e l'interazione antiferromagnetica residua stabilisce un accoppiamento di onda d.

Dalle considerazioni fatte fino ad adesso viene naturale studiare una sezione planare del reticolo per comprendere gli effetti superconduttivi di questi materiali. Il modello che andiamo adesso a costruire considera una singola banda di elettroni che si muove in un reticolo quadrato di ioni con electron hopping $-t$, interazione antiferromagnetica di nearest-neighbor J e repulsione di Coulomb sul sito U .

$$\begin{aligned}\epsilon_k &= -2t(\cos k_x a + \cos k_y a) - \mu, \\ J_q &= 2J(\cos k_x a + \cos k_y a),\end{aligned}\tag{4.4.1}$$

dove a è il passo del reticolo.

La Hamiltoniana nello spazio delle configurazioni per questo modello [24] è determinata nella maniera seguente:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,\tag{4.4.2}$$

dove il primo termine rende conto della possibilità che un elettrone salti da un sito a uno dei suoi nearest-neighbor, il secondo dell'interazione di Coulomb sul sito nel caso siano presenti due elettroni, il terzo dell'interazione magnetica spin-spin tra elettroni sempre tra nearest-neighbor.

Si noti inoltre che i primi due termini provengono dalla Hamiltoniana di Hubbard minima (3.4.13), mentre il terzo termine proviene da (3.4.37) avendo considerato solo il termine di interazione AFM (interazione principale nei cuprati).

Scriviamo ora

$$H = \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_q \left[U b_{-q\uparrow} b_{q\downarrow} + J_q \vec{S}_{-q} \cdot \vec{S}_q \right],\tag{4.4.3}$$

dove abbiamo come di consueto la parte cinetica di elettrone libero nella banda considerata e la parte di potenziale formata dai due termini di interazione di Coulomb e di interazione magnetica.

Se assumiamo che U e J siano piccole rispetto alla larghezza di banda della dispersione elettronica possiamo usare l'approssimazione di liquido di Fermi con un'interazione BCS nel canale di singoletto

$$U_q^S = U - \frac{3}{4} 2J(\cos q_x a + \cos q_y a) = U - \frac{3}{2} J(\cos q_x a + \cos q_y a)\tag{4.4.4}$$

per la coppia di Cooper $k - k' = q$. Notiamo inoltre che non esiste interazione nel canale di tripletto dato che U costante non può contribuire mentre $J > 0$ antiferromagnetica nei

cuprati è esclusiva del canale di singoletto.

Simmetrizziamo nel modo consueto il potenziale

$$U_{kk'} = \frac{1}{2} [U_{k-k'}^S + U_{k+k'}^S] = U - \frac{3}{2} J [\cos k_x a \cos k'_x a + \cos k_y a \cos k'_y a]. \quad (4.4.5)$$

Come già fatto nel secondo capitolo utilizziamo l'approssimazione di campo medio per ottenere la Hamiltoniana di campo medio

$$H = \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{kk'} \left[U - \frac{3}{2} J (\cos k_x a \cos k'_x a + \cos k_y a \cos k'_y a) \right] c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \quad (4.4.6)$$

con una equazione di gap associata

$$\Delta_k = - \iint \frac{d^2 k'}{(2\pi)^2} U_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta}{2} E_{k'}. \quad (4.4.7)$$

Sia l'onda s che l'onda d sono di singoletto, vogliamo ora separare l'interazione (4.4.5) nei due termini corrispondenti:

$$\begin{aligned} U_{kk'} &= U_{kk'}^s + U_{kk'}^d, \\ U_{kk'}^s &= U - \frac{3}{4} J [(\cos k_x a + \cos k_y a)(\cos k'_x a + \cos k'_y a)], \\ U_{kk'}^d &= -\frac{3}{4} J [(\cos k_x a - \cos k_y a)(\cos k'_x a - \cos k'_y a)]. \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

Con questa scelta abbiamo, coerentemente con le simmetrie proprie dell'onda s e dell'onda d, un potenziale del canale s invariante rispetto a rotazioni di $\frac{\pi}{2}$ di k o k' e uno del canale d che cambia di segno operando la stessa rotazione.

Per quanto riguarda il termine di onda s possiamo notare che è essa composta da due termini di cui il primo costante e indipendente dal momento: preso da solo genera un contributo costante dovuto all'interazione di Coulomb (che infatti non dipende dal momento). Il secondo termine viene per questo chiamato di *onda s estesa*.

Per quanto riguarda il canale d non vi sono invece termini costanti e il suo contributo non è previsto dalla teoria BCS classica.

Abbiamo quindi ottenuto due specie diverse di condensato:

- condensato con simmetria s,
- condensato con simmetria d.

Per quanto riguarda il condensato s abbiamo

$$\begin{aligned} \Delta_k^s &= \Delta_1^s + \Delta_2^s (\cos k_x a + \cos k_y a), \\ \sum_{k'} U_{kk'}^d \Delta_{k'}^s &= 0, \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

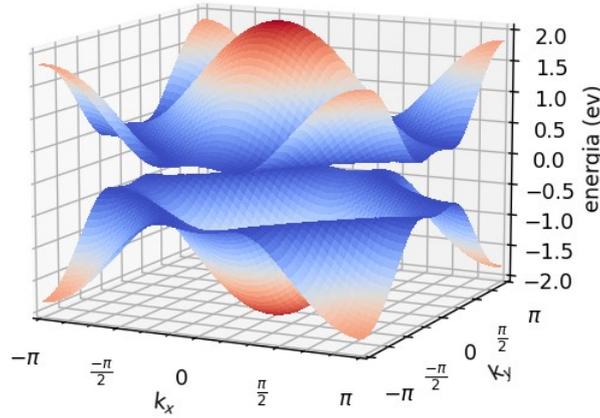
mentre per il condensato d

$$\begin{aligned} \Delta_k^d &= \Delta^d (\cos k_x a - \cos k_y a), \\ \sum_{k'} U_{kk'}^s \Delta_{k'}^d &= 0. \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

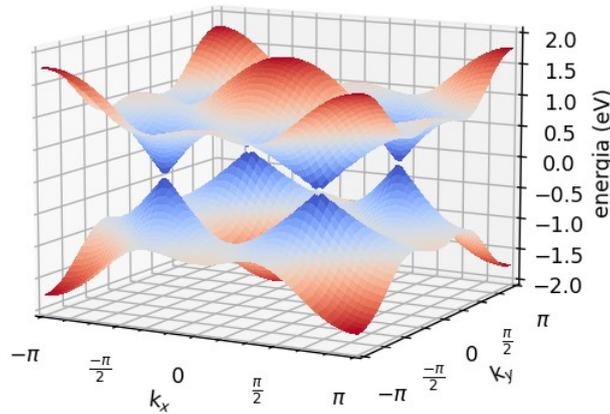
Possiamo notare che i due tipi di accoppiamento sono ortogonali, abbiamo inoltre l'interazione nel canale d non è influenzata dall'interazione di Coulomb presente localmente. Per il canale d si hanno, dato che $U_{kk'}^d$ cambia di segno per ogni rotazione di $\frac{\pi}{2}$, nodi in cui la funzione di gap è nulla, precisamente per $k_x = \pm k_y$. Inoltre l'energia di quasiparticella

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^d (\cos k_x a - \cos k_y a)^2} \quad (4.4.11)$$

deve essere nulla all'intersezione fra i nodi $\Delta_k^d = 0$ e la superficie di Fermi $\epsilon_k = 0$.



(a) condensato di tipo s esteso



(b) condensato di tipo d

Figura 17: grafico della prima zona di Brillouin prendendo rispettivamente una funzione di gap di tipo s estesa e di tipo d, a formare due diverse specie di condensato. Si noti la gap energetica nel condensato di tipo s in cui la densità di stati è nulla e i nodi per $k_x = \pm k_y$ per il condensato di tipo d, in particolare la densità di stati in questo caso non è nulla in prossimità della superficie di Fermi. Le immagini sono a scopo illustrativo e non rispecchiano gli ordini di grandezza in gioco, in particolare si è esagerata l'ampiezza della funzione di gap rispetto a quanto viene riscontrato sperimentalmente.

Nell'intorno dei punti nodali ($\Delta^d = 0$ e $\epsilon_k = 0$) la dispersione può essere linearizzata rispetto al momento e le eccitazioni formano una struttura tipica nota con il nome di *cono di Dirac*. Anche la densità degli stati ha un andamento lineare nei pressi della superficie di Fermi ($N(E_k) \propto E_k$).

Possiamo adesso calcolare la funzione di gap per un'onda $d_{x^2-y^2}$ mediante l'equazione di gap

$$\begin{aligned} \Delta^d(\cos k_x a - \cos k_y a) &= \\ &= - \iint \frac{d^2 k'}{(2\pi)^2} \left[-\frac{3}{4} J(\cos k_x a - \cos k_y a)(\cos k'_x a - \cos k'_y a) \right] \cdot \\ &\cdot \frac{\Delta^d(\cos k'_x a - \cos k'_y a)}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta}{2} E_{k'} \end{aligned} \quad (4.4.12)$$

che, dopo aver semplificato per il fattore $\Delta^d(\cos k_x a - \cos k_y a)$, diventa

$$1 = \frac{3}{4} J \iint \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{(\cos k_x a - \cos k_y a)}{2E_k} \tanh \frac{\beta}{2} E_k. \quad (4.4.13)$$

Si può trovare una soluzione analitica per la temperatura critica T_c se assumiamo che l'interazione abbia luogo unicamente in una banda energetica con larghezza di ordine pari all'energia di fluttuazione di spin $\hbar\omega_{SF}$ attorno alla superficie di Fermi e che la forma della banda attorno a Γ ($k = (0, 0)$) sia tale per cui diventa possibile utilizzare un'approssimazione quadratica $\epsilon_k = -4t - \mu + t(k_x^2 + k_y^2)$, con queste condizioni la densità degli stati $D(E_f)$ su una superficie bidimensionale nello spazio dei momenti diventa costante e si può approssimare la funzione di gap a

$$\begin{aligned} \Delta^d(\cos k_x a - \cos k_y a) &\approx \frac{\Delta^d}{2} a^2 (-k_x^2 + k_y^2) = \frac{\Delta^d}{2} (ak)^2 (-\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = \\ &= -\frac{\Delta^d}{2} (ka^2) \cos 2\theta = \Delta_0 \cos 2\theta, \end{aligned} \quad (4.4.14)$$

e l'equazione della gap diventa, prendendo $E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2 \cos^2 2\theta}$:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{3}{4} J \iint \frac{k dk d\theta}{(2\pi)^2} \frac{\cos^2 2\theta}{2E} \tanh \frac{\beta}{2} E = & d\epsilon = 2t k dk \\ &= \frac{3}{4} J \frac{1}{2t} \iint \frac{d\epsilon d\theta}{(2\pi)^2} \frac{\cos^2 2\theta}{2E} \tanh \frac{\beta}{2} E = \\ &= \frac{3}{4} J \frac{1}{4\pi t} \int_{-\hbar\omega_{SF}}^{\hbar\omega_{SF}} d\epsilon \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \frac{\cos^2 2\theta}{2E} \tanh \frac{\beta}{2} E = & \left(\frac{1}{4\pi t} = D(E_f) \right) \\ &= \frac{3}{4} J D(E_f) \int_{-\hbar\omega_{SF}}^{\hbar\omega_{SF}} d\epsilon \int_0^{2\pi} \frac{2\theta \cos^2 2\theta}{2\pi \cdot 2E} \tanh \frac{\beta}{2} E. \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

Alla temperatura critica T_c la funzione di gap è $\Delta_0 = 0$ e mediare su un angolo giro dà come risultato $\frac{1}{2}$, l'equazione ha allora la forma

$$1 = \frac{3}{8} J D(E_f) \int_0^{\hbar\omega_{SF}} d\epsilon \frac{1}{\epsilon} \tanh \frac{\beta}{2} \epsilon, \quad (4.4.16)$$

analoga a quella già trovata nella teoria BCS (2.3.5). La soluzione è quindi del tutto identica al caso già affrontato e si ha

$$T_c \approx \frac{2e^\gamma}{\pi} \omega_{SF} e^{-(U_0 D(E_f))^{-1}}, \quad U_0 = \frac{3}{8} J. \quad (4.4.17)$$

Per quanto riguarda il canale di onda s troviamo invece un'equazione di gap

$$\Delta_k^s = - \iint \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \left[U - \frac{3}{4} J (\cos k_x a + \cos k_y a) (\cos k'_x a + \cos k'_y a) \right] \cdot \frac{\Delta_1^s + \Delta_2^s (\cos k'_x a + \cos k'_y a)}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta}{2} E_{k'}, \quad (4.4.18)$$

la quale non può essere semplificata come nel caso dell'onda d essendo la funzione di gap composta da due termini.

Per poter affrontare il problema e avere qualche informazione circa la natura di questa interazione assumiamo delle ipotesi semplificanti: consideriamo l'interazione come trascurabile fuori da un intervallo energetico dell'ordine di $\hbar\omega_{SF}$ nei pressi della superficie di Fermi e che il riempimento degli stati sia trascurabile tale per cui $k = k' \approx 0$. In questo caso il potenziale effettivo diventa

$$U_{kk'}^s = U - \frac{3}{4} J (\cos k_x a + \cos k_y a) (\cos k'_x a + \cos k'_y a) \approx U - 3J \quad (4.4.19)$$

attraente per $J > \frac{U}{3}$. Questo potenziale, rinominato U_{eff} , è esattamente il potenziale costante assunto nella sezione precedente discutendo della teoria BCS. In particolare nel canale di onda s l'interazione è soppressa a causa della presenza dell'interazione di Coulomb, non presente nel canale di tipo d, e questo determina in ultima analisi l'insolitamente alta temperatura critica nei cuprati, in cui il meccanismo che determina la superconduttività è governato principalmente da un accoppiamento di tipo onda d.

Data questa U_{eff} possiamo riscrivere l'equazione per la funzione di gap:

$$\Delta_k^s = - \iint \frac{dk'^2}{(2\pi)^2} U_{eff} \frac{\Delta_1^s + \Delta_2^s (\cos k'_x a + \cos k'_y a)}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta}{2} E_{k'}. \quad (4.4.20)$$

In particolare questa soluzione si dice di *onda s estesa*, essendo composta da due termini di cui il secondo dipendente dal momento. Ignorando questo termine e mantenendo quindi solo quello costante, ritroviamo l'equazione di gap (2.3.3) con $\Delta_{k'}$ costante.

Capitolo 5

Analisi numerica

Lo scopo di questa sezione è quella di dimostrare che un condensato con simmetria $d_{x^2-y^2}$ sia effettivamente il modello migliore su cui basare la fisica dei cuprati in regime superconduttivo, nonché la valutazione di alcune proprietà fondamentali come la gap energetica al livello di Fermi.

5.1 Metodi sperimentali

Come base della nostra analisi è stato impiegato il modello sviluppato nella sezione precedente (4.4.1) per definire la dispersione delle energie nella prima zona di Brillouin:

$$\epsilon_k = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a) + \mu. \quad (5.1.1)$$

Si è quindi definito un reticolo quadrato composto da N^2 punti, con N sufficientemente grande da simulare con adeguata precisione il reticolo cristallino reciproco. Ovviamente questi N^2 punti sono compresi fra $-\pi/a < k_x < \pi/a$ e $-\pi/a < k_y < \pi/a$ con a passo reticolare.

Si è deciso inoltre, per poter fare un confronto diretto, di considerare una interazione attrattiva della stessa intensità sia per il canale s che per il canale d , usando in entrambi i casi come parametro energetico l'interazione antiferromagnetica J . Ovviamente questa scelta ha un significato fisico soltanto se si considera una equazione di gap anisotropa nei cuprati e non è necessariamente corretta in un contesto isotropo come quello della teoria BCS originale, ciò nonostante si è reputato significativo considerare questo confronto diretto per analizzare il diverso comportamento macroscopico di questi due modelli differenti a partire da una interazione microscopica della stessa intensità.

Infine si è approssimato il potenziale chimico μ , trovandoci in prossimità del livello di Fermi, come identicamente nullo su tutto lo spazio dei momenti, si è inoltre definito il passo reticolare $a = 1$.

I parametri utilizzati nel modello, reperiti dalla letteratura in merito [25], sono i seguenti:

parametro	t	J	μ	a
energia (meV)	440	240	0	1

Tabella 2: parametri impiegati nell'analisi numerica.

Appare evidente da queste scelte che ci concentreremo nella nostra analisi sul modello $t - J$ pur consapevoli del fatto che esso sia molto semplificato e tralasciando il termine di next-nearest neighbor t' da cui si otterrebbe la dispersione energetica iniziale

$$\epsilon_k = -2t(\cos k_x + \cos k_y) + 4t' \cos k_y \cos k_x + \dots \quad (5.1.2)$$

fondamentale per definire meglio le proprietà dei singoli materiali appartenenti alla famiglia dei cuprati, i quali hanno ovviamente temperature critiche e proprietà fra loro differenti. Ad ogni modo la nostra approssimazione è comunque sufficientemente per distinguere fra questi e i superconduttori di I specie.

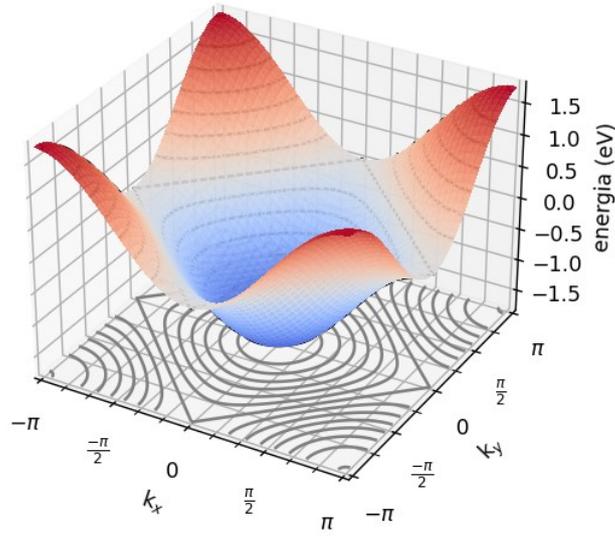


Figura 18: grafico della dispersione energetica nella prima zona di Brillouin senza considerare l'effetto della gap superconduttiva. Sono stati utilizzati i valori della Tabella 2.

Si sono considerate per il condensato di tipo d e quello di tipo s le seguenti equazioni di gap:

$$1 = \frac{3}{4} J \iint \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{(\cos k_x - \cos k_y)^2}{2\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_d(k)^2}} \tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_d(k)^2},$$

$$1 = J \iint \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_s^2}} \tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_s^2}, \quad (5.1.3)$$

$$\Delta_d(k) = \Delta_d(\cos k_x a - \cos k_y a),$$

calcolate su un sample di N^2 elementi sul reticolo mediante il metodo di Cavalieri-Simpson (maggiori informazioni a riguardo in appendice).

Da queste due equazioni si sono ottenute le temperature critiche T_c nei due casi considerati e l'ampiezza della gap (pseudogap) in funzione della temperatura.

Si è quindi proceduto a descrivere la densità di stati delle quasiparticelle in prossimità della

superficie di Fermi nei due casi descritti stabilendo un binnaggio abbastanza denso da ottenere una densità degli stati con risoluzione e densità adeguata, calcolando semplicemente il numero di stati situati in ciascuno degli intervalli

$$N(E) = \sum_k \delta(E - E_k), \quad E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta(k)^2}. \quad (5.1.4)$$

Per questa simulazione è stato necessario prendere un N^2 numero di siti sul reticolo più ampio di quanto fatto per la sezione precedente a causa di una convergenza a un valore stabile per un binnaggio abbastanza denso molto lento, aspetto che ha pregiudicato anche la velocità della computazione.

Ciò nonostante, come vedremo, non è stato possibile ottenere, in particolare nel caso del condensato s , una simulazione impeccabile.

5.2 Risultati

Si sono ottenute per i condensati le seguenti temperature critiche:

- condensato di tipo s : $18.34K$
- condensato di tipo $d_{x^2-y^2}$: $109.73K$.

Da ciò si evince chiaramente che il condensato di tipo d è in grado di descrivere molto più accuratamente le temperature molto alte a cui molti dei cuprati manifestano proprietà superconduttive. In particolare nella nostra simulazione vi è una differenza di quasi $100K$ fra i due condensati, fatto che posiziona la temperatura critica del condensato d al di sopra della temperatura di ebollizione dell'azoto liquido.

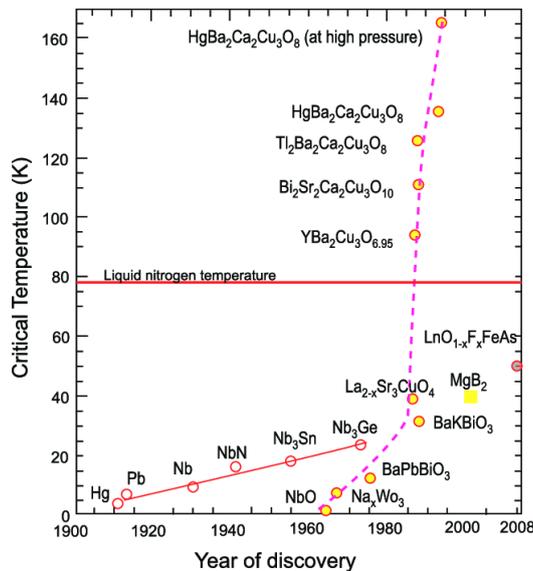


Figura 19: grafico di alcuni materiali superconduttori organizzati per anno di scoperta e temperatura critica, si evidenzia in particolare la serie dei cuprati mediante la linea tratteggiata.

In Figura 19 [26] sono consultabili le temperature critiche dei principali superconduttori cuprati: è possibile verificare che molte di esse sono nell'intorno di $T_c = 110K$ e comunque superiori alla temperatura di ebollizione dell'azoto liquido.

Per quanto riguarda le equazioni di gap notiamo invece che Δ_d di pseudogap è maggiore di Δ_s di gap alla stessa temperatura, in particolare per $T = 0$ abbiamo $\Delta_d = 9.54meV$ e $\Delta_s = 2.84meV$.

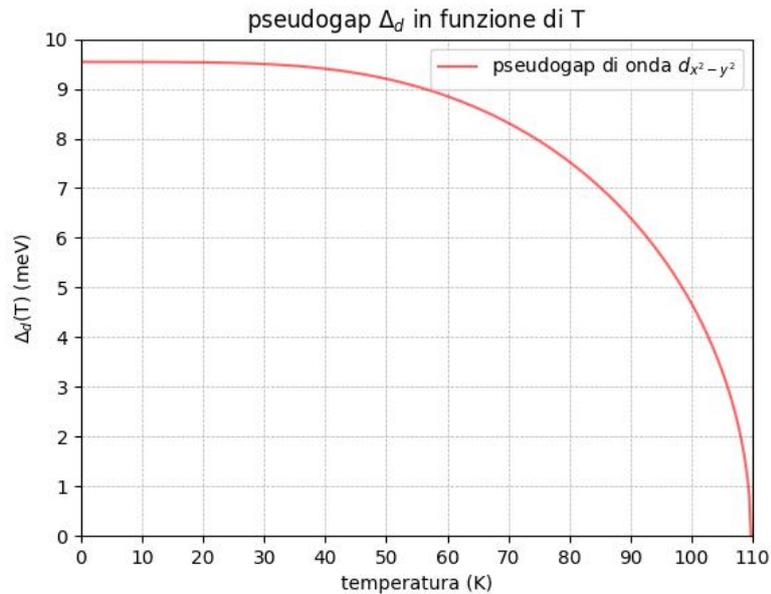


Figura 20: Equazione di gap in funzione di T per condensato di tipo d .

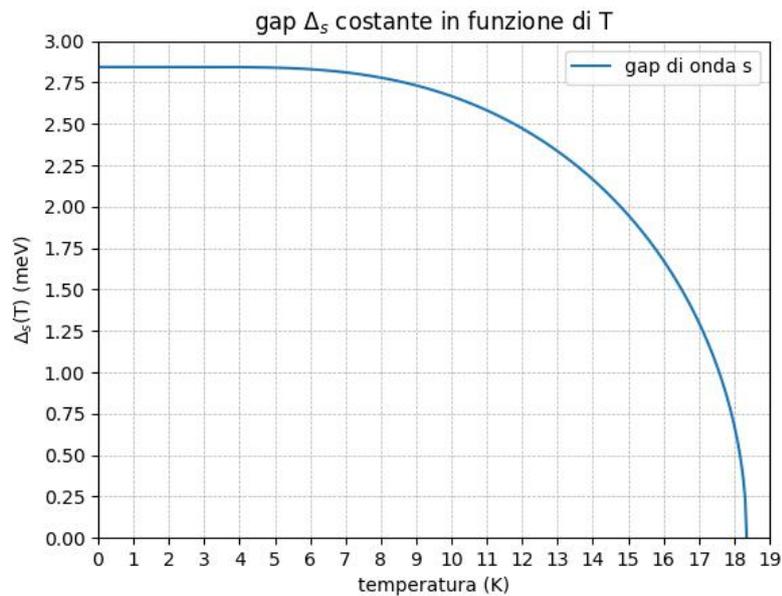


Figura 21: Equazione di gap in funzione di T per condensato di tipo s .

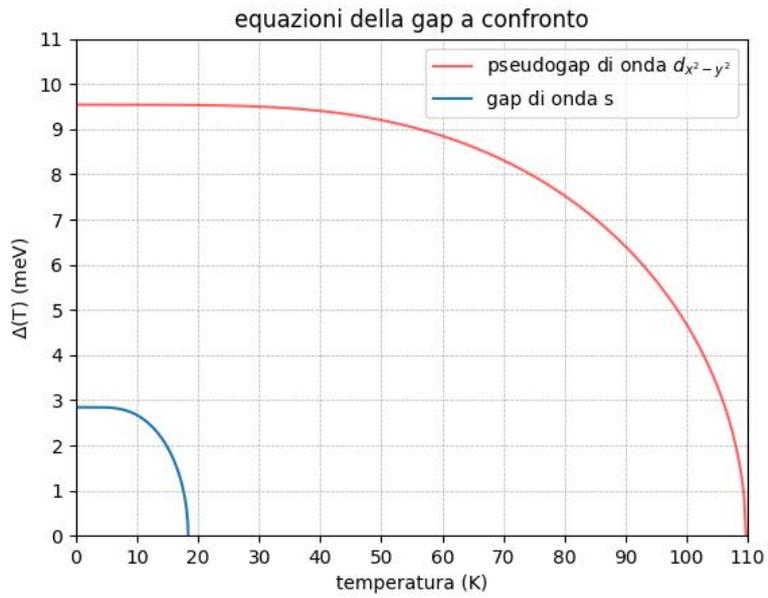


Figura 22: confronto fra le due equazioni di gap ottenute.

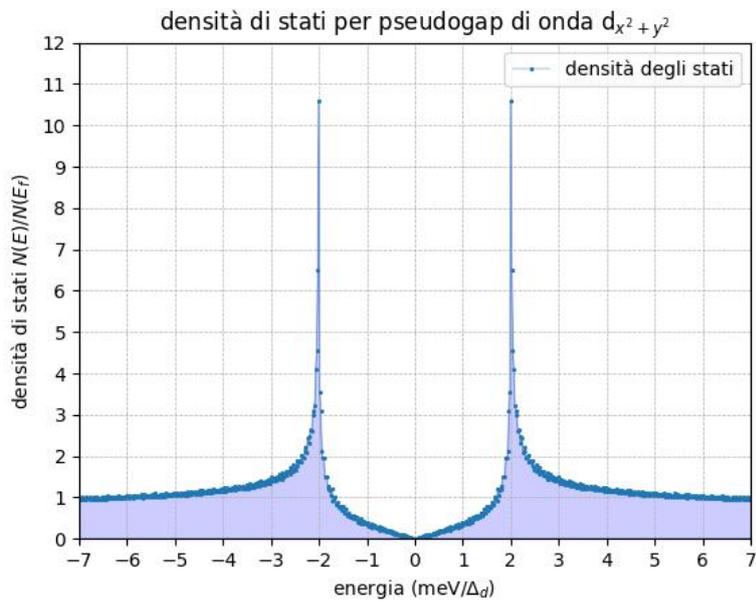


Figura 23: Densità degli stati di quasiparticella attorno all'energia di Fermi per un condensato di tipo d , la densità di stati è presa rispetto al livello normale mentre l'energia è in unità della pseudogap.

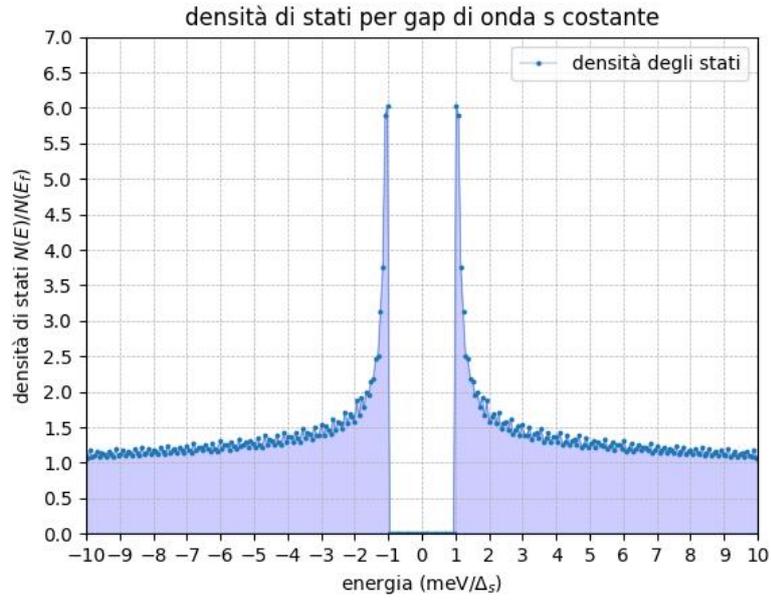


Figura 24: Densità degli stati di quasiparticella attorno all'energia di Fermi per un condensato di tipo s , la densità di stati è presa rispetto al livello normale mentre l'energia è in unità della gap.

I risultati ottenuti per la densità degli stati confermano per quanto riguarda il condensato d un andamento lineare all'energia di Fermi e un picco per $E = 2\Delta_d$, mentre per il condensato s , malgrado la risoluzione non ottimale, è chiaramente visibile la gap energetica per $-\Delta_s < E < \Delta_s$ e il picco in corrispondenza della gap.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono studiate le origini e le caratteristiche del fenomeno della superconduttività, analizzando prima i superconduttori di tipo I e poi una particolare classe di superconduttori di tipo II, i cuprati, i quali hanno dimostrato di essere molto interessanti anche da un punto di vista applicativo per le loro temperature critiche particolarmente alte, maggiori della temperatura di ebollizione dell'azoto. Si è visto nel dettaglio il fenomeno della instabilità di Cooper, fondamentale per determinare la transizione dallo stato normale allo stato superconduttivo per tutte le classi di superconduttori mediante il sorgere di interazioni attrattive fra elettroni caratterizzate da bassa energia tale però da riuscire a modificare significativamente la densità degli stati in prossimità del livello di Fermi. In particolare si è potuto determinare che in un reticolo cristallino l'interazione Coulombiana fra elettroni (repulsiva) è pesantemente soppressa e si è trovata l'origine dell'interazione attrattiva nelle coppie di Cooper, coppie di elettroni tenute assieme da un'interazione fononica originata dagli ioni del reticolo, i quali si spostano lievemente dalla posizione di equilibrio con frequenza di Debye ω_D al passaggio degli elettroni e creando localmente una densità di carica positiva.

Si è esplorata nel dettaglio la teoria BCS, prima teoria quantitativa in grado di spiegare la superconduttività nei superconduttori di tipo I, ovvero negli elementi semplici. Grazie ad essa si è determinata l'origine dello stato superconduttivo nella formazione di una gap energetica in cui non sono presenti stati di quasiparticella formati da combinazioni lineari di elettroni e lacune determinate dalla trasformazioni di Bogoliubov. Scopo di questa trasformazione, che può essere interpretata a livello fisico considerando la transizione degli elettroni dallo stato normale a quello superconduttivo, permettendo la formazione di lacune, è quello di diagonalizzare la Hamiltoniana di campo medio costruita tenendo conto del termine cinetico di elettrone libero e di quello di interazione dato dalla formazione delle coppie di Cooper. Si è trovata inoltre l'equazione di gap per poter determinare questa gap energetica.

Per poter poi approssimare il fenomeno della superconduttività nei cuprati si sono enunciati alcuni concetti fondamentali di fisica dello stato solido quali il reticolo di Bravais e la prima zona di Brillouin nel reticolo reciproco e si sono studiate le proprietà di un reticolo periodico nell'approssimazione di Tight Binding, scoprendo l'esistenza delle bande energetiche elettroniche in un solido, le quali si originano dagli orbitali atomici di un singolo atomo.

Si è quindi studiato il modello di Hubbard, il più semplice modello a molti corpi su reticolo a non poter essere ridotto a un modello a singola particella costruito nell'ambito della fisica dello stato solido. Grazie a questo modello si è dimostrato che un reticolo cristallino in cui è presente un'interazione attrattiva fra elettroni (di tipo superconduttivo), può essere ridotto a un isolante di Mott: un materiale avente l'ultima banda energetica con un'occupazione prossima alla metà e caratterizzata da interazioni di tipo antiferromagnetico, risulta interessante il fatto che questo tipo di materiale si comporti come un isolante pur avendo l'ultima banda non completa.

Per poter studiare la superconduttività nei cuprati si è scelto di considerare il caso di una gap anisotropa, ovvero dipendente dal momento e non omogenea nella prima zona di Brillouin. Si è trovato che una interazione anisotropa tale da poter generare una tale gap può essere scomposta in una parte di singoletto e una di tripletto, corrispondente a diverse configurazioni della coppia di Cooper risultante. Di queste solo il termine di singoletto ha caratteristiche di tipo antiferromagnetico conforme alla trattazione precedente. Si sono determinate due classi principali di cuprati superconduttori ($YBa_2Cu_3O_7$ e $LaCuO_4$) descrivendo la loro struttura e le loro caratteristiche fisiche principali, riconoscendo inoltre l'origine della superconduttività negli strati bidimensionali di CuO_2 .

Partendo da questi presupposti si sono studiati diversi tipi di gap di singoletto, trovando consistenti con i nostri presupposti solo una soluzione di onda s estesa e una di onda $d_{x^2-y^2}$, ritenendo però meglio adatta ai nostri scopi la seconda.

Da queste considerazioni si è sviluppato con un modello molto semplice (modello $t - J$) una equazione di gap per l'onda $d_{x^2-y^2}$ e la si è confrontata con una con gap costante: con dei calcoli numerici si è potuto constatare la validità dell'ipotesi di una pseudogap di onda d nel caso dei cuprati considerando la temperatura critica molto alta ottenuta.

In conclusione possiamo dire di aver dimostrato la validità del modello sviluppato, tuttavia i cuprati sono materiali estremamente complessi nonché promettenti e sono necessari ulteriori studi per poter affinare i nostri modelli e per poter comprendere nel dettaglio la loro fisica nella speranza, un giorno, di trovare forse dei superconduttori a temperatura ambiente.

Appendice

Codice utilizzato in tutte le sezioni:

```
1 import numpy as np
2 from numba import jit, cuda
3 from scipy.integrate import simpson
4 from scipy.optimize import minimize_scalar
5
6 N=3000
7 mu=0.
8 a=1.
9 t=440.0
10 J=240.0
11 k_B=8.617e-2
12
13 x = np.linspace(-np.pi/a, np.pi/a, N) - mu
14 y = np.linspace(-np.pi/a, np.pi/a, N) - mu
15
16 @jit(target_backend="cuda")
17 def E_k_s(delta_s, k_x, k_y):
18     epsilon_k = -2*t*(np.cos(k_x*a)+np.cos(k_y*a))-mu
19     gap_s = delta_s
20     return np.sqrt(epsilon_k**2+gap_s**2)
21
22 @jit(target_backend="cuda")
23 def E_k_d(delta_d, k_x, k_y):
24     epsilon_k = -2*t*(np.cos(k_x*a)+np.cos(k_y*a))-mu
25     gap_d = delta_d*(np.cos(k_x*a)-np.cos(k_y*a))
26     return np.sqrt(epsilon_k**2+gap_d**2)
```

Per il calcolo della densità degli stati si ha $N = 10000$, la libreria Numba è stata impiegata per velocizzare i calcoli processandoli mediante GPU.

Codice utilizzato per trovare la temperatura critica e la dipendenza della gap dalla temperatura:

```
1 @jit(target_backend="cuda")
2 def integrand_s(x, y, delta_s, T):
3     return J*np.tanh(E_k_s(delta_s, x, y)/(2*k_B*T))/((2*np.pi)**2*2*
4     E_k_s(delta_s, x, y))
5
6 @jit(target_backend="cuda")
7 def integrand_d(x, y, delta_d, T):
8     return (3/4)*J*(np.cos(x*a)-np.cos(y*a))**2*np.tanh(E_k_d(delta_d,
9     x, y)/(2*k_B*T))/((2*np.pi)**2*2*E_k_d(delta_d, x, y))
```

```

8
9 def integral_s(delta_s, T):
10     zz = integrand_s(x.reshape(-1,1), y.reshape(1,-1), delta_s, T)
11     return simpson([simpson(zz_x, x) for zz_x in zz], y)
12
13 def integral_d(delta_d, T):
14     zz = integrand_d(x.reshape(-1,1), y.reshape(1,-1), delta_d, T)
15     return simpson([simpson(zz_x, x) for zz_x in zz], y)
16
17 def distance_s(delta_s, T):
18     return np.abs(integral_s(delta_s, T)-1.)
19
20 def distance_d(delta_d, T):
21     return np.abs(integral_d(delta_d, T)-1.)
22
23 def distance_s1(T, delta_s):
24     return np.abs(integral_s(delta_s, T)-1.)
25
26 def distance_d1(T, delta_d):
27     return np.abs(integral_d(delta_d, T)-1.)
28
29 delta_crit = 0.
30
31 crit_s = minimize_scalar(distance_s1, bounds=(0,150), args=(delta_crit
32     ), method="bounded", options={"xatol" : 1e-6})
33 print(crit_s)
34 T_c_s=crit_s.x
35
36 crit_d = minimize_scalar(distance_d1, bounds=(0,150), args=(delta_crit
37     ), method="bounded", options={"xatol" : 1e-6})
38 print(crit_d.x)
39 T_c_d = crit_d.x
40
41 T = 0.
42 num = 400
43 file = open("nome_file_s1.txt", "w")
44 while T <= T_c_s:
45     result = minimize_scalar(distance_s, bounds=(0., 10.), args=(T),
46     method="bounded", options={"xatol" : 1e-6})
47     delta = result.x
48     print(T, delta)
49     file.write(str(T))
50     file.write("\t")
51     file.write(str(delta))
52     file.write("\n")
53     T = T + (T_c_s/num)
54 file.close()
55
56 T = 0.
57 num = 400
58 file = open("nome_file_d1.txt", "w")
59 while T <= T_c_d:
60     result = minimize_scalar(distance_d, bounds=(0., 10.), args=(T),
61     method="bounded", options={"xatol" : 1e-6})
62     delta = result.x

```

```

59     print(T, delta)
60     file.write(str(T))
61     file.write("\t")
62     file.write(str(delta))
63     file.write("\n")
64     T = T + (T_c_d/num)
65 file.close()

```

Si è scelto di utilizzare il metodo di integrazione della libreria `integrate.simpson` perché permette mediante la regola di Cavalieri-Simpson di calcolare un integrale a partire da un array di float approssimando numericamente, a differenza dei metodi `quad` o `dblquad` che non permette tale libertà. L'algoritmo di ottimizzazione in `optimize.minimize_scalar` utilizza l'algoritmo di Brent e permette di minimizzare la funzione per l'onda s

$$\left| J \iint \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_s^2}} \tanh \frac{\beta}{2} \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_s^2} - 1 \right|$$

e la rispettiva per l'onda d trovando il minimo 0 che risolve le equazioni (5.1.3) in funzione di Δ e T .

Codice utilizzato per il calcolo della densità degli stati:

```

1 M=0.5
2 @jit(target_backend="cuda")
3 def calc_density(E, n_bins, DoS):
4     for i in range(int((M/2)*N)):
5         for j in range(N**2):
6             if E[j]>=n_bins[int(M*N)-(i+2)] and E[j]<n_bins[int(M*N)-(
7                 i+1)]:
8                 DoS[int(M*N)-(i+1)]=DoS[int(M*N)-(i+1)]+1
9                 DoS[i]=DoS[i]+1
10
11 T=0.
12 result = minimize_scalar(distance_s, bounds=(0., 10.), args=(T),
13     method="bounded", options={"xatol" : 1e-6})
14 delta_s= result.x
15
16 k_x, k_y = np.meshgrid(x, y)
17 energy_s = E_k_s(delta_s, k_x=k_x, k_y=k_y)
18 energy_s_line = energy_s.reshape(N**2)
19 n_bins_s = np.linspace(-500, 500, int(M*N))
20 density_of_states_s=np.zeros(int(M*N))
21
22 calc_density(energy_s_line, n_bins_s, density_of_states_s)
23
24 file=open("nome_file_s2.txt", "w")
25 for i in range(int(M*N)):
26     file.write(n_bins_s[i])
27     file.write("\t")
28     file.write(density_of_states_s[i])
29     file.write("\n")
30     print(n_bins_s[i], density_of_states_s[i])
31 file.close()

```

```

30
31 T=0.
32 result = minimize_scalar(distance_d, bounds=(0., 10.), args=(T),
33     method="bounded", options={"xatol" : 1e-6})
34 delta_d= result.x
35 energy_d = E_k_d(delta_d, k_x=k_x, k_y=k_y)
36 energy_d_line = energy_d.reshape(N**2)
37 n_bins_d = np.linspace(-500, 500, int(M*N))
38 density_of_states_d=np.zeros(int(M*N))
39
40 calc_density(energy_d_line, n_bins_d, density_of_states_d)
41
42 file=open("nome_file_d2.txt", "w")
43 for i in range(int(M*N)):
44     file.write(n_bins_d[i])
45     file.write("\t")
46     file.write(density_of_states_d[i])
47     file.write("\n")
48     print(n_bins_d[i], density_of_states_d[i])
49 file.close()

```

Bibliografia

- [1] D. Van Delft and P. Kes, “The discovery of superconductivity,” *Physics Today*, vol. 63, no. 9, pp. 38–43, 2010.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, “Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit,” *Naturwissenschaften*, vol. 21, no. 44, pp. 787–788, 1933.
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Cengage Learning, 2022.
- [4] K. Tanigaki, T. Shimizu, K. Itoh, J. Teraoka, Y. Moritomo, and S. Yamanaka, “Mechanism of superconductivity in the polyhedral-network compound BaSi_4 ,” *Nature materials*, vol. 2, pp. 653–5, 11 2003.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Microscopic theory of superconductivity,” *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 162–164, Apr 1957.
- [6] C. Tsuei and J. Kirtley, “Pairing symmetry in cuprate superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, no. 4, p. 969, 2000.
- [7] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [8] G. D. Mahan, *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [9] E. Maxwell, “Isotope effect in the superconductivity of mercury,” *Physical Review*, vol. 78, no. 4, p. 477, 1950.
- [10] D. di Sante, *Lecture Notes in Theory of Superconductivity*.
- [11] M. Salomaa, “Schrieffer-wolff transformation for the anderson hamiltonian in a superconductor,” *Physical Review B*, vol. 37, no. 16, p. 9312, 1988.
- [12] Y. Asano, *Mean-Field Theory of Superconductivity*, pp. 21–37. Singapore: Springer Singapore, 2021.
- [13] B. Mitrović, H. G. Zarate, and J. P. Carbotte, “The ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ within eliashberg theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 184–190, Jan 1984.
- [14] F. Bloch, “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern,” *Zeitschrift für physik*, vol. 52, no. 7, pp. 555–600, 1929.

- [15] A. I. Lichtenstein and M. I. Katsnelson, “Antiferromagnetism and d-wave superconductivity in cuprates: A cluster dynamical mean-field theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. R9283–R9286, Oct 2000.
- [16] J. Hubbard, “Electron correlations in narrow energy bands iii. an improved solution,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 281, no. 1386, pp. 401–419, 1964.
- [17] S. R. White, D. J. Scalapino, R. L. Sugar, E. Y. Loh, J. E. Gubernatis, and R. T. Scalettar, “Numerical study of the two-dimensional hubbard model,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 506–516, Jul 1989.
- [18] A. Auerbach, *Interacting electrons and quantum magnetism*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [19] L. Wang, G. He, Z. Yang, M. Garcia-Fernandez, A. Nag, K. Zhou, M. Minola, M. L. Tacon, B. Keimer, Y. Peng, *et al.*, “Paramagnons and high-temperature superconductivity in a model family of cuprates,” *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, p. 3163, 2022.
- [20] A. K. Saxena, *High-temperature superconductors*, vol. 125. Springer Science & Business Media, 2012.
- [21] D. J. Scalapino, “The case for dx²-y² pairing in the cuprate superconductors,” *Physics Reports*, vol. 250, no. 6, pp. 329–365, 1995.
- [22] A. Bollinger and I. Božović, “Two-dimensional superconductivity in the cuprates revealed by atomic-layer-by-layer molecular beam epitaxy,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 29, no. 10, p. 103001, 2016.
- [23] P. W. Anderson *et al.*, *The theory of superconductivity in the high-T_c cuprate superconductors*, vol. 446. JSTOR, 1997.
- [24] E. Manousakis, “The spin- $\frac{1}{2}$ heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 63, pp. 1–62, Jan 1991.
- [25] H. Eskes, G. Sawatzky, and L. Feiner, “Effective transfer for singlets formed by hole doping in the high-tc superconductors,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 160, no. 5-6, pp. 424–430, 1989.
- [26] S. Kruchinin, “Physics of high-tcsuperconductors,” *Reviews in Theoretical Science*, vol. 2, pp. 1–22, 02 2014.

Ringraziamenti

Per avermi aiutato a scrivere questa tesi desidero innanzitutto ringraziare il Professor Di Sante, sempre disponibile nel fornire consigli e chiarimenti durante lo svolgimento del mio lavoro pur trovandosi dall'altra parte dell'oceano per la maggior parte del tempo. Il suo contributo è stato prezioso in particolare per avermi "iniziato" alla fisica degli stati condensati, materia non sempre intuitiva e per niente banale, e per quanto riguarda l'analisi numerica: senza il suo apporto non sarei sicuramente riuscito a costruire qualcosa di sensato.

Ringrazio ovviamente tutta la mia famiglia, mia sorella Giulia, mia madre e mio padre, per avermi supportato in questi anni anche e soprattutto nei momenti più difficili del mio percorso universitario, nonché i miei amici, che mi hanno sempre aiutato a rilassarmi nei momenti più stressanti e faticosi di questa avventura.

Ringrazio inoltre tutti quelli che, in un modo o nell'altro, mi hanno dato consigli o informazioni per risolvere i problemi più disparati che sono occorsi durante la stesura e più in generale durante questi anni di studio.