

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

**Analisi critica della superconduttività BCS in relazione  
all' effetto Meissner**

**Relatore:**  
**Prof. Loris Ferrari**

**Presentata da:**  
**Matteo Casadei**

Anno Accademico 2017/2018

# Sommario

In questa tesi vengono analizzati i principali argomenti con cui il fisico argentino J.E. Hirsch critica la descrizione dell'effetto Meissner nella teoria della superconduttività BCS.

Hirsch afferma che la spiegazione dell'effetto Meissner nel *framework* tradizionale sia incompatibile con la conservazione del momento angolare e con la reversibilità della transizione superconduttiva, e propone una teoria alternativa, chiamata *hole superconductivity*, che sarebbe in grado di fornire una descrizione soddisfacente di questi fenomeni. Nel primo capitolo sono riportati i principali risultati ottenuti dalla teoria BCS. Nel secondo capitolo si espongono le argomentazioni critiche mosse da Hirsch. In particolare, quando la transizione superconduttiva avviene in presenza di un campo magnetico costante, Hirsch sostiene che la teoria BCS non contenga al suo interno gli elementi fisici in grado di generare la corrente di Meissner che scherma il campo, e di giustificare la reversibilità della transizione. Nel terzo capitolo viene proposto il meccanismo della *hole superconductivity* che, secondo Hirsch, è in grado di spiegare in modo consistente tali fenomeni. Vengono affrontati solo gli aspetti della *hole superconductivity* inerenti alla critica mossa da Hirsch, non viene trattata la teoria nella sua interezza.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Superconduttività BCS</b>	<b>3</b>
1.1 Coppie di Cooper . . . . .	3
1.2 Hamiltoniana BCS e lo stato fondamentale . . . . .	5
1.3 Gap energetico e l' effetto isotopico . . . . .	9
1.4 Effetto Meissner . . . . .	10
<b>2 Critica dell' effetto Meissner BCS</b>	<b>13</b>
2.1 Conservazione del momento angolare nell'effetto Meissner . . . . .	14
2.2 Reversibilità della trasformazione . . . . .	21
<b>3 Hole superconductivity</b>	<b>25</b>
3.1 Differenze fra elettroni e buche . . . . .	25
3.2 Superconduttività per "undressing" . . . . .	28
3.3 Riduzione dell' energia cinetica . . . . .	30
3.4 Effetto Meissner nella hole superconductivity . . . . .	32
<b>Conclusioni</b>	<b>39</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>41</b>

# Introduzione

La superconduttività è un importante fenomeno fisico che comporta l'annullarsi della resistenza elettrica del materiale quando questo è raffreddato al di sotto di una certa temperatura critica. Tale proprietà fu scoperta dal fisico olandese Onnes nel 1911. Una delle principali caratteristiche dello stato superconduttivo è l'espulsione del campo magnetico, anche nota come effetto Meissner. Infatti, a differenza dei conduttori perfetti, i superconduttori espellono il campo magnetico dal loro interno generando un corrente superficiale tale da schermare il campo esterno, il quale penetra nel materiale solo per una lunghezza  $\lambda_L$ , detta lunghezza di penetrazione. Nel 1957 venne elaborata la prima teoria microscopica della superconduttività da Bardeen, Cooper e Schrieffer [1], chiamata teoria BCS, che riscosse molto successo poiché era in grado di spiegare l'esistenza di un gap energetico nel superconduttore e l'effetto isotopico, ovvero la dipendenza della temperatura critica dalla massa isotopica.

In seguito furono scoperte varie classi di superconduttori con temperature critiche sempre più alte che non potevano essere descritti dal meccanismo BCS, chiamati superconduttori non convenzionali. In particolare, nel 1986 fu scoperta la superconduttività ad alta temperatura, il cui meccanismo di funzionamento non è ancora del tutto chiaro. Per descrivere la superconduttività delle varie classi di materiali scoperte sono stati elaborati diversi meccanismi, nessuno dei quali mette in dubbio la validità di BCS che ancora oggi resta il punto di riferimento nel suo ambito. Esistono però anche pareri critici nei confronti del *framework* tradizionale, fra i quali spicca il fisico argentino Hirsch. Egli sostiene, infatti, che BCS non sarebbe in grado di fornire una descrizione consistente dell'effetto Meissner che non violi la conservazione del momento angolare e la reversibilità della trasformazione.

La teoria alternativa proposta da Hirsch, chiamata *hole superconductivity*, elaborata a partire dal 1989, contiene i principi fisici che permetterebbero di spiegare in modo naturale e consistente l'effetto Meissner e la reversibilità della transizione. Inoltre essa sarebbe applicabile a tutti i tipi di superconduttori.



# Capitolo 1

## Superconduttività BCS

Nel 1957 Bardeen, Cooper e Schrieffer pubblicarono la prima teoria microscopica della superconduttività [1] che descrive una classe di superconduttori detti convenzionali. La teoria BCS pone alla base della superconduttività l'interazione fra elettroni mediata da fononi. Il moto di un elettrone attraverso il reticolo cristallino provoca una distorsione degli ioni. Siccome il tempo di rilassamento del reticolo è molto maggiore del tempo di passaggio dell'elettrone, è possibile che un secondo elettrone sia attratto dalla momentanea deformazione del potenziale ionico, generando così un'interazione ritardata tra due elettroni. Tale attrazione è particolarmente favorita nel caso in cui gli elettroni abbiano spin e momenti opposti. Lo stato legato formatosi in questo modo è detto coppia di Cooper. Poiché la massima energia fononica è  $\hbar\omega_D$ , dove  $\omega_D$  è la frequenza di Debye, gli elettroni coinvolti risiedono in un intorno dell'energia di Fermi  $\epsilon_F$  di ampiezza  $\hbar\omega_D$ . La teoria BCS descrive lo stato fondamentale superconduttivo come un'insieme ordinato e coerente di coppie di Cooper. In questo capitolo verranno esposti brevemente alcuni dei principali risultati della teoria. Occorre però dire che la trattazione seguente non si attiene al metodo originario di Bardeen, Cooper e Schrieffer. Verrà invece seguito l'approccio proposto da L. Ferrari nelle dispense per il corso di complementi di struttura della materia [2]. Le Hamiltoniane ottenute con i due metodi coincidono, a meno di un fattore 2, nel limite in cui si considerano fononi di grande lunghezza d'onda. Alla fine del capitolo verrà esposta, seguendo il formalismo tradizionale, la trattazione dell'effetto Meissner all'interno della teoria BCS.

### 1.1 Coppie di Cooper

L'idea che anche una debole attrazione possa creare stati legati di due elettroni fu proposta da Cooper nel 1956. Dimostrò che il mare di Fermi, in presenza di un'interazione attrattiva arbitrariamente piccola, è instabile rispetto alla formazione di coppie legate elettrone-elettrone, dette coppie di Cooper. Per vedere come questo sia possibile consideriamo un modello in cui due elettroni con spin antiparalleli vengono aggiunti al mare di Fermi a  $T = 0$ . Assumiamo che i due elettroni interagiscano fra loro ma non risentano della presenza del mare di Fermi, se non attraverso il principio di esclusione. Dunque la coppia sarà descritta da una funzione d'onda del tipo:

$$|\Psi\rangle = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \quad (1.1)$$

con la parte orbitale simmetrica per scambio di  $\vec{r}_1$  con  $\vec{r}_2$  e la parte di spin antisimmetrica. I due elettroni interagiscono tramite un'energia potenziale attrattiva  $u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ . L'equazione di Schroedinger è quindi:

$$\left[\frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \vec{p}_2^2 2m + u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (2\varepsilon_F - \varepsilon_B) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.2)$$

Dove l'autovalore dell'energia è stato scritto evidenziando l'energia di legame  $\varepsilon_B$  e l'energia dei due elettroni liberi.

Introducendo le coordinate del centro di massa e le coordinate relative

$$\begin{cases} \vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2 \\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \end{cases} \quad (1.3)$$

si può scrivere la funzione d'onda separando le coordinate del centro di massa e quelle relative:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Considerando gli stati a minima energia, ovvero  $\vec{K} = 0$ , l'equazione di Schroedinger (1.2) diventa:

$$-\left[\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{m} - u(\vec{r})\right] \phi(\vec{r}) = (2\varepsilon_F - \varepsilon_B) \phi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Ora poniamo:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{|\vec{k}'| > k_F} \hat{\phi}(\vec{k}') e^{i\vec{r}\cdot\vec{k}'} \quad (1.6)$$

Nella (1.6) si somma sugli stati esterni alla superficie di Fermi poiché quelli interni non possono modificare il proprio impulso a causa del principio di esclusione, e quindi non sono interessati dall'interazione attrattiva. Inserendo la (1.6) nell'equazione di Schroedinger (1.5), si ottiene l'equazione per  $\hat{\phi}(\vec{k})$ :

$$\frac{1}{V} \sum_{|\vec{k}'| > k_F} \hat{u}(|\vec{k}' - \vec{k}|) \hat{\phi}(\vec{k}') = [2(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) - \varepsilon_B] \hat{\phi}(\vec{k}) \quad (1.7)$$

dove

$$\hat{u}(|\vec{k}' - \vec{k}|) = \int_V d\vec{r} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \quad ; \quad \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.8)$$

Per semplificare ulteriormente il problema Cooper assume che il potenziale  $\hat{u}$  fosse attrattivo e costante solo nell'intorno della superficie di Fermi:

$$\hat{u}(|\vec{k}' - \vec{k}|) = \begin{cases} -u_0 & \varepsilon_F \leq \varepsilon(k), \varepsilon(k') \leq \varepsilon_F + \hbar\omega_l \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (1.9)$$

L'energia  $\hbar\omega_l$  delimita l'intorno della superficie di Fermi in cui l'interazione è attrattiva ed è legata alla frequenza dei fononi longitudinali, ovvero di compressione. In seguito a questa approssimazione, ponendo

$$A = \sum_{\varepsilon_F \leq \varepsilon(k') \leq \varepsilon_F + \hbar\omega_l} \hat{\phi}(\vec{k}') \quad (1.10)$$

dalla (1.7) si ottiene:

$$\hat{\phi}(\vec{k}) = \frac{u_0}{V} \frac{A}{2(\varepsilon(k) - \varepsilon_F) + \varepsilon_B} \quad (1.11)$$

Affinché A sia consistente con la sua definizione e sia  $A \neq 0$  deve valere la seguente equazione per l'incognita  $\varepsilon_B$ :

$$1 = u_0 g(\varepsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_l} \frac{d\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_B} = \frac{u_0 g(\varepsilon_F)}{2} \ln\left(\frac{2\hbar\omega_l}{\varepsilon_B} + 1\right) \quad (1.12)$$

dove si è utilizzato il fatto che  $\varepsilon_F \gg \hbar\omega_l$  ed è stata introdotta la densità di stati  $g(\varepsilon)$  per passare al continuo, assumendo che essa non vari bruscamente nell'intorno di  $\varepsilon_F$ . Dalla (1.12) segue quindi che l'energia di legame della coppia di Cooper è:

$$\varepsilon_B = \frac{2\hbar\omega_l}{e^{2/u_0 g(\varepsilon_F)} - 1} \approx 2\hbar\omega_l e^{-2/u_0 g(\varepsilon_F)} \quad (1.13)$$

valida nel limite di un debole accoppiamento  $u_0 g(\varepsilon_F) \ll 1$ .

In questo modo Cooper dimostrò che, in presenza di un'interazione attrattiva arbitrariamente piccola, la superficie di Fermi è instabile rispetto alla formazione di coppie di elettroni legati. Infatti l'energia degli elettroni si abbassa di  $-\varepsilon_B$  per ogni coppia che si forma. Infine, se  $c_\sigma^\dagger(\vec{k})$  e  $c_\sigma(\vec{k})$  sono rispettivamente gli operatori di creazione e distruzione elettronici di spin  $\sigma$  e vettore d'onda  $\vec{k}$ , allora possiamo definire:

$$B^\dagger(\vec{k}) = c_\uparrow^\dagger(\vec{k}) c_\downarrow^\dagger(-\vec{k}) \quad (1.14)$$

l'operatore di creazione di una coppia di Cooper, con caratteristiche approssimativamente bosoniche. Abbiamo assunto che gli elettroni legati abbiano spin e impulsi opposti, così che lo spin e l'impulso totale della coppia sia nullo.

## 1.2 Hamiltoniana BCS e lo stato fondamentale

Nel capitolo precedente è stato dimostrato che un'interazione attrattiva arbitrariamente piccola può formare coppie legate di elettroni. Tuttavia non è stata specificata l'origine fisica di tale attrazione, che secondo la teoria BCS deriva dall'interazione elettrone-fonone. Per costruire l'Hamiltoniana BCS secondo il metodo tradizionale, si sviluppa l'interazione elettrone-fonone con una trasformazione canonica così che, al secondo ordine, vi sia un termine attrattivo entro un certo range nell'intorno dell'energia di Fermi. Anche nella regione attrattiva, l'interazione è schermata dalla repulsione coulombiana, ma, per valori sufficientemente grandi della costante di accoppiamento, l'interazione elettrone-fonone prevale [17]. In questo capitolo, invece, verrà formulata un'Hamiltoniana polaronica, nella quale il termine potenziale attrattivo deriva dalla deformazione indotta nel reticolo dai polaroni stessi. I due metodi non sono del tutto equivalenti, ma le due Hamiltoniane coincidono nel limite in cui i fononi scambiati abbiano grande lunghezza d'onda.

Per prima cosa è necessario determinare l'energia potenziale polaronica. Consideriamo due elettroni nel reticolo nelle posizioni  $r_1^{\vec{}}$  e  $r_2^{\vec{}}$ , ognuno di essi induce una deformazione che genera



un' energia potenziale sull' altro. Il potenziale indotto dal primo elettrone sul secondo è dato da  $C_1 \langle \Delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rangle_{\vec{k}_1}$ . Quindi l' energia d' interazione fra i due polaroni è:

$$U_{pol-pol}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{C_1}{2} [\langle \Delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rangle_{\vec{k}_1} + \langle \Delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rangle_{\vec{k}_2}] \quad (1.15)$$

Scrivendo per esteso  $\langle \Delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rangle_{\vec{k}}$  la (1.15) diventa:

$$U_{pol-pol}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q} \neq 0} \Lambda^2(q) [e^{i\vec{q}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} (\frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}_2, \vec{q})} + \frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}_2, -\vec{q})}) + e^{-i\vec{q}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} (\frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}_1, \vec{q})} + \frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}_1, -\vec{q})})] \quad (1.16)$$

dove  $\Lambda(q)$  è un fattore dipendente da  $|\vec{q}|$  e  $\Delta\varepsilon(\vec{k}, \vec{q}) = \varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(|\vec{k} + \vec{q}|) - \hbar\omega_l(q)$ . Il potenziale d' interazione può essere espresso in termini degli operatori di creazione e distruzione polaronici  $C_\sigma^\dagger(\vec{k})$ ,  $C_\sigma(\vec{k})$ , i quali seguono regole di commutazione con natura fermionica. Nel caso di stati a bassa energia in cui  $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2 = \vec{k}$  e  $\sigma_1 = -\sigma_2$ :

$$U_{pol-pol}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{k \geq k_F} \sum_{0 < q \ll k_F} C_\sigma^\dagger(\vec{k} - \vec{q}) C_{-\sigma}^\dagger(\vec{q} - \vec{k}) C_\sigma(\vec{k}) C_{-\sigma}(-\vec{k}) \times \Lambda^2(q) [\frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}, \vec{q})} + \frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}, -\vec{q})}] \quad (1.17)$$

Nella (1.17) è stata utilizzato il fatto che  $\Delta\varepsilon(\vec{k}, \vec{q}) = \Delta\varepsilon(-\vec{k}, -\vec{q})$ . Per stabilire se l' interazione sia attrattiva o repulsiva è necessario studiare il segno del termine fra parentesi quadre. Sviluppandolo al primo ordine in  $q$  otteniamo:

$$\frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}, \vec{q})} + \frac{1}{\Delta\varepsilon(\vec{k}, -\vec{q})} = \frac{2\hbar\omega_l(q)}{[\varepsilon(\vec{k} - \vec{q}) - \varepsilon(\vec{k})]^2 - \hbar^2\omega_l^2(q)} + o(q^2) \quad (1.18)$$

Dunque l'interazione è attrattiva nella regione  $W_{eff}$  determinata dalla condizione su  $\vec{k}$ :

$$W_{eff} = \{\vec{k}; k \geq k_F; \varepsilon(k) < \varepsilon_F + \hbar\omega_l(q_M)\} \quad (1.19)$$

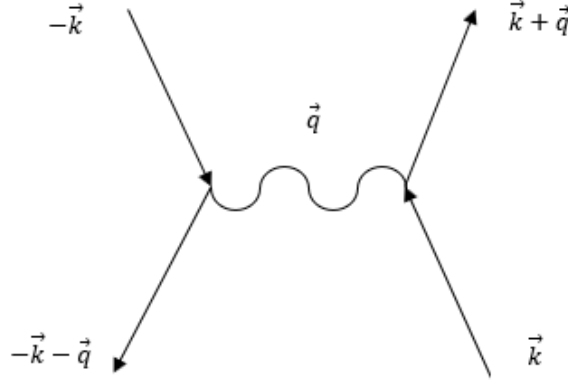
con  $q \leq q_M \ll k_F$ . Sostituendo la (1.18) nella (1.17) è possibile scrivere l' Hamiltoniana polaronica d' interazione  $H_{pol-pol} = H_{pol} + U_{pol-pol}$ , dove  $H_{pol}$  è l' Hamiltoniana dei polaroni non interagenti:

$$H_{pol-pol} = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}', \vec{k} \in W_{eff}} [\varepsilon(k) C_\sigma^\dagger(\vec{k}') C_\sigma(\vec{k}) \delta_{\vec{k}', \vec{k}} + \Psi(\vec{k}', \vec{k}) C_\sigma^\dagger(\vec{k}') C_{-\sigma}(-\vec{k}') C_{-\sigma}(\vec{k}) C_\sigma(\vec{k})] + \text{altri termini} \quad (1.20)$$

dove

$$\Psi(\vec{k}', \vec{k}) = \frac{2\Lambda^2(|\vec{k}' - \vec{k}|)\hbar\omega_l(|\vec{k}' - \vec{k}|)}{[\varepsilon(\vec{k}') - \varepsilon(\vec{k})]^2 - \hbar^2\omega_l^2(|\vec{k}' - \vec{k}|)} \quad e \quad \vec{k}' = \vec{k} - \vec{q} \quad (1.21)$$

Il primo termine della (1.20), a parte per un fattore 2, corrisponde all'Hamiltoniana BCS tradizionale. Tuttavia, la scelta di limitarsi allo studio di  $H_{BCS}$ , trascurando gli "altri termini" della (1.20), è una ulteriore approssimazione. Infatti, la regione di stati  $W_{eff}$  non è chiusa rispetto all'applicazione di  $H_{BCS}$ , in quanto applicando  $H_{BCS}$  su uno stato di  $W_{eff}$ , in generale, si esce da  $W_{eff}$  stesso. Va anche precisato che il risultato ottenuto in questo capitolo è riconducibile a quello di Bardeen, Cooper e Schrieffer solo nel limite  $q_M \ll k_F$ , ovvero per fononi di grande lunghezza d'onda, e nel caso in cui  $\varepsilon(k) \propto k^2$ . L'interazione descritta dall'Hamiltoniana BCS è raffigurata in figura 1.1.



**Fig 1.1:** Interazione descritta dall'Hamiltoniana BCS. Due polaroni modificano il proprio impulso scambiandosi un fonone.

È utile scrivere la  $H_{BCS}$  della (1.20), che è in forma canonica, in forma gran canonica:

$$H_{BCS} = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}', \vec{k} \in W_{eff}} [(\varepsilon(k) - \mu) C_{\sigma}^{\dagger}(\vec{k}) C_{\sigma}(\vec{k}) \delta_{\vec{k}', \vec{k}} + \Psi(\vec{k}', \vec{k}) C_{\sigma}^{\dagger}(\vec{k}) C_{-\sigma}^{\dagger}(-\vec{k}) C_{-\sigma}(-\vec{k}') C_{\sigma}(\vec{k}')] \quad (1.22)$$

La (1.22) non è diagonalizzabile esattamente, dunque è conveniente utilizzare un'approssimazione di campo medio con le seguenti sostituzioni:

$$\begin{aligned} C_{-\sigma}(-\vec{k}) C_{\sigma}(\vec{k}) &= \langle BCS | C_{-\sigma}(-\vec{k}) C_{\sigma}(\vec{k}) | BCS \rangle = \langle CC \rangle_{\sigma, \vec{k}} \\ C_{-\sigma}^{\dagger}(-\vec{k}) C_{\sigma}^{\dagger}(\vec{k}) &= \langle BCS | C_{-\sigma}^{\dagger}(-\vec{k}) C_{\sigma}^{\dagger}(\vec{k}) | BCS \rangle = \langle C^{\dagger} C^{\dagger} \rangle_{\sigma, \vec{k}} \end{aligned} \quad (1.23)$$

dove l'autostato  $|BCS\rangle$  dell'Hamiltoniana di campo medio è definito dall'equazione agli autovalori:

$$H_{CM} |BCS\rangle = E_{BCS} |BCS\rangle \quad (1.24)$$

L'Hamiltoniana di campo medio della (1.24) può essere scritta come  $H_{CM} = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k} \in W_{eff}} h_{\sigma}(\vec{k})$ , dove

$$h_\sigma(\vec{k}) = [\varepsilon(k) - \mu]C_\sigma^\dagger(\vec{k})C_\sigma(\vec{k}) - \frac{\Phi_\sigma(\vec{k})}{2}C_\sigma^\dagger(\vec{k})C_{-\sigma}^\dagger(-\vec{k}) - \frac{\Phi_\sigma^*(\vec{k})}{2}C_{-\sigma}(-\vec{k})C_\sigma(\vec{k}) \quad (1.25)$$

in cui sono stati definiti

$$\Phi_\sigma(\vec{k}) = - \sum_{\vec{k}' \in W_{eff}} \Psi(\vec{k}', \vec{k}) \langle CC \rangle_{\sigma, \vec{k}'} \quad , \quad \Phi_\sigma^*(\vec{k}) = - \sum_{\vec{k}' \in W_{eff}} \Psi(\vec{k}', \vec{k}) \langle C^\dagger C^\dagger \rangle_{\sigma, \vec{k}'} \quad (1.26)$$

Inoltre è possibile verificare che  $\Phi_\sigma(\vec{k}) = -\Phi_{-\sigma}(-\vec{k})$ . La somma su  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  può essere eliminata considerando un' Hamiltoniana che tiene conto di entrambi gli spin. Vale anche l'uguaglianza della somma per scambio  $\vec{k} \longleftrightarrow -\vec{k}$ , dunque si scrive la  $H_{CM}$  nella forma:  $H_{CM} = \sum_{\vec{k} \in W_{eff}} h_{CM}(\vec{k})$  con

$$h_{CM} = [\varepsilon(k) - \mu][C_\uparrow^\dagger(\vec{k})C_\uparrow(\vec{k}) + C_\downarrow^\dagger(-\vec{k})C_\downarrow(-\vec{k})] - \Phi_\uparrow(\vec{k})C_\uparrow^\dagger(\vec{k})C_\downarrow^\dagger(-\vec{k}) - \Phi_\uparrow^*(\vec{k})C_\downarrow(-\vec{k})C_\uparrow(\vec{k}) \quad (1.27)$$

L' Hamiltoniana così ottenuta non conserva il numero di particelle, ed è questo il motivo per cui è stata scritta in forma grancanonica.

Siccome la (1.27) è quadratica negli operatori di creazione e distruzione di polaroni, può essere diagonalizzata con la trasformazione canonica di Bogoliubov, la quale porta alla definizione di nuovi operatori di creazione e distruzione:

$$\gamma_\uparrow(\vec{k}) = x^*(k)C_\uparrow(\vec{k}) + y(k)C_\downarrow^\dagger(-\vec{k}) \quad , \quad \gamma_\downarrow^\dagger(-\vec{k}) = -y^*(k)C_\uparrow(-\vec{k}) + x(k)C_\downarrow^\dagger(\vec{k}) \quad (1.28)$$

dove  $x(k)$  e  $y(k)$  sono incognite tali che  $|x(k)|^2 + |y(k)|^2 = 1$ .

Quindi la matrice associata alla trasformazione è:

$$U_k = \begin{bmatrix} x^*(k) & y(k) \\ -y^*(k) & x(k) \end{bmatrix}$$

Definendo anche la matrice

$$M_k = \begin{bmatrix} \varepsilon(k) - \mu & -\Phi_\uparrow(\vec{k}) \\ -\Phi_\uparrow^*(\vec{k}) & -\varepsilon(k) + \mu \end{bmatrix}$$

si può riscrivere l' Hamiltoniana diagonalizzata nel modo seguente:

$$H_{CM} = \sum_{\vec{k} \in W_{eff}} [(\varepsilon(k) - \mu - \varepsilon_{bcs}(k)) + \varepsilon_{bcs}(k)(\gamma_\uparrow^\dagger(\vec{k})\gamma_\uparrow(\vec{k}) + \gamma_\downarrow^\dagger(-\vec{k})\gamma_\downarrow(-\vec{k}))] \quad (1.29)$$

per una scelta opportuna di  $U_k$ , dove

$$\pm \varepsilon_{bcs} = \pm \sqrt{(\varepsilon(k) - \mu)^2 + |\Phi_\uparrow|^2(k)} \quad (1.30)$$

sono gli autovalori della matrice  $M_k$  diagonalizzata.

La (1.29) è un' Hamiltoniana di fermioni indipendenti, chiamati quasiparticelle, che corrispondono ad eccitazioni del sistema. Gli operatori di creazione e distruzione associati sono  $\gamma_\uparrow(\vec{k})$  e  $\gamma_\downarrow^\dagger(-\vec{k})$ . Il vuoto di quasiferioni, ovvero lo stato fondamentale privo di eccitazioni collettive, è definito da:

$$\gamma_\sigma(\vec{k}) |BCS\rangle_0 = 0 \quad (1.31)$$

Risolvendo l' equazione (1.31) è possibile ricavare l' espressione per lo stato fondamentale BCS:

$$|BCS\rangle_0 = \prod_{\vec{k} \in W_{eff}} |x(k)|^2 \exp \left[ - \sum_{\vec{k} \in W_{eff}} \frac{x(k)y(k)}{|x(k)|^2} C_\uparrow^\dagger(\vec{k}) C_\downarrow^\dagger(-\vec{k}) \right] |\emptyset\rangle_{pol} \quad (1.32)$$

avendo definito  $|\emptyset\rangle_{pol} = \prod_{\vec{k} \in W_{eff}} |0\rangle_{\vec{k}}$ , dove  $|0\rangle_{\vec{k}}$  è lo stato con zero polaroni di impulso  $\vec{k}$ .

Assumendo che  $C_\uparrow^\dagger(\vec{k}) C_\downarrow^\dagger(-\vec{k})$  sia l' operatore di creazione di una coppia di Cooper, si capisce che lo stato fondamentale BCS è uno stato coerente di coppie di Cooper.

### 1.3 Gap energetico e l' effetto isotopico

Fra i maggiori successi della teoria BCS vi sono sicuramente la spiegazione del gap energetico e dell'effetto isotopico.

Il gap energetico deriva dal fatto che per portare il sistema dallo stato fondamentale  $|BCS\rangle_0$ , privo di quasiparticelle, agli stati eccitati, è necessaria un' energia  $\varepsilon_{bcs}$ . La minima energia utile per raggiungere i primi stati eccitati con un quasifermione è detta "gap BCS", definita da

$$\Delta_{bcs}(k) = |\Phi_\uparrow(k)|. \quad (1.33)$$

Per ricavare l' equazione autoconsistente del gap è necessario esprimere le variabili  $x(k)$  e  $y(k)$  in funzione degli autostati della matrice  $M_k$ . Dalle relazioni trovate si può scrivere

$$\Phi_\uparrow(k) = - \sum_{\vec{k}' \in W_{eff}} \Psi(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\Phi_\uparrow(k')}{2\varepsilon_{bcs}(k')} \quad (1.34)$$

Si vede che la soluzione della (1.34) può essere diversa da zero solo se  $\Psi(\vec{k}, \vec{k}') < 0$ , ovvero c'è un gap energetico non nullo solo se l'interazione fra i polaroni è attrattiva. Tale attrazione netta fra due polaroni è stata discussa in precedenza. Dunque il gap energetico è:

$$\Delta_{bcs}(k) = - \sum_{\vec{k}' \in W_{eff}} \Psi(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\Delta_{bcs}(k')}{2\sqrt{(\varepsilon(k') - \mu)^2 + \Delta_{bcs}^2(k')}} \quad (1.35)$$

La (1.35) fornisce l' espressione del gap per  $T=0$ , ma può essere generalizzata a temperatura finita sostituendo al valore medio sullo stato fondamentale  $\langle CC \rangle_{\sigma, \vec{k}}$  il valore medio termico  $\langle CC \rangle_{\sigma, \vec{k}}^T$ . Si ottiene così

$$\Delta_{bcs}(k) = - \sum_{\vec{k}' \in W_{eff}} \Psi(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\Delta_{bcs}(k') \tanh\left(\beta \sqrt{(\varepsilon(k') - \mu)^2 + \Delta_{bcs}^2(k')/2}\right)}{2\sqrt{(\varepsilon(k') - \mu)^2 + \Delta_{bcs}^2(k')}} \quad (1.36)$$

che rappresenta il gap energetico a temperatura finita. Dunque se l' energia fornita al sistema è maggiore di  $\Delta_{bcs}(k)$  le coppie di Cooper dello stato fondamentale si rompono e si distrugge lo stato superconduttivo. Il gap energetico varia con la temperatura, è massimo per  $T=0$  ed è nullo per  $T = T_C$ , dove  $T_C$  è la temperatura critica della transizione superconduttiva.

La spiegazione dell' effetto isotopico è uno dei maggiori successi della teoria BCS. Tale fenomeno è descritto dalla relazione

$$T_C \propto M_{ion}^{-1/2} \quad (1.37)$$

che evidenzia la dipendenza della temperatura critica dalla massa ionica dei diversi isotopi dello stesso metallo.

Questa dipendenza segue dal fatto che sviluppando all' ordine più basso la (1.35), il gap è un funzionale lineare di  $\Psi(\vec{k}, \vec{k}')$ . Ricordando la (1.21) è facile verificare che  $\Delta_{bcs}(k) \propto M_{ion}^{-1/2}$ . Inoltre la temperatura critica è funzionale lineare del gap energetico, dunque è immediato dedurre la (1.37). Si può derivare l' effetto isotopico in modo equivalente anche considerando la (1.13), da cui risulta che  $\Delta_{bcs} \propto \hbar\omega_l$ . Siccome  $\omega_l$  è proporzionale a  $M_{ion}^{-1/2}$ , anche in questo caso la (1.37) è verificata. Tuttavia, l'esponente  $\alpha$  della massa ionica vale  $-1/2$  solo per alcuni superconduttori, ma può cambiare valore e anche segno in altri materiali [18]. Queste variazioni possono essere spiegate con una trattazione più dettagliata della teoria.

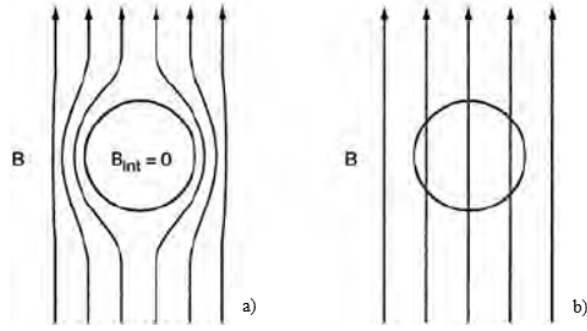
## 1.4 Effetto Meissner

L' effetto Meissner rappresenta il più importante fenomeno manifestato dai superconduttori ed è una delle caratteristiche che li differenzia dai conduttori perfetti. Se consideriamo un metallo a  $T > T_C$  con un campo magnetico al suo interno, l'effetto Meissner consiste nell' espulsione del campo magnetico dall' interno del superconduttore quando il materiale è raffreddato al di sotto della temperatura critica, come mostrato in figura 1.2.

L' espulsione del campo avviene poiché sulla superficie del superconduttore si sviluppano delle correnti tali da generare un campo magnetico uguale e opposto al campo esterno, in modo da cancellarlo perfettamente. Tuttavia le correnti superficiali scorrono entro un certo spessore detto lunghezza di penetrazione di London, indicato con  $\lambda_L$ , permettendo al campo magnetico di penetrare nel materiale entro tale spessore. L' ordine di grandezza della lunghezza di penetrazione di London è circa 1000 Å. Una descrizione empirica dell' effetto Meissner è data dall' equazione di London

$$\vec{J}(x) = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \vec{A}(x) = -\frac{ne^2}{mc} \vec{A}(x). \quad (1.38)$$

dove  $\vec{A}$  è il potenziale vettore che genera il campo e  $n$  la densità elettronica totale. Infatti, applicando l' equazione di Maxwell  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}$ , si ottiene un' equazione differenziale per  $\vec{B}$



**Fig 1.2:** b) stato iniziale con  $T > T_C$ , il campo magnetico penetra all'interno del metallo. a) Quando  $T < T_C$  il campo magnetico  $B$  è espulso dal superconduttore.

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad \Rightarrow \quad \vec{B}(x) = B(0) e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.39)$$

che implica che il campo si annulla entro una distanza  $\lambda_L$  misurata dalla superficie.

Data la sua importanza, il primo obiettivo di una teoria della superconduttività è spiegare l'effetto Meissner. A questo proposito, la teoria BCS giustifica l'espulsione del campo studiando la risposta della corrente  $\vec{J}$  ad un potenziale vettore  $\vec{A}$ , mostrando come la relazione ottenuta sia la (1.38). Nella trattazione seguente saranno utilizzati gli operatori di creazione e distruzione di elettroni, non di polaroni come in precedenza. Per semplicità si considera un potenziale vettore oscillante

$$\vec{A}(\vec{x}) = \vec{a}_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} \quad (1.40)$$

Per la (1.38) siamo interessati al limite in cui  $q \rightarrow 0$ . La corrente totale  $\vec{J}(\vec{x})$  comprende una componente paramagnetica  $\vec{J}_P(\vec{x})$  e una diamagnetica  $\vec{J}_D(\vec{x})$ , così che  $\vec{J}(\vec{x}) = \vec{J}_P(\vec{x}) + \vec{J}_D(\vec{x})$ , dove

$$\vec{J}_P(\vec{x}) = \frac{e}{2m} \sum_{\vec{k}\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} (2\vec{k} + \vec{q}) \quad , \quad \vec{J}_D(\vec{x}) = -\frac{e^2}{mc} \sum_{\vec{k}\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \vec{A}(\vec{x}) \quad (1.41)$$

Il termine perturbativo dell' Hamiltoniana, dovuto al potenziale vettore, è:

$$H_1 = -\frac{e}{mc} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} (\vec{k} \cdot \vec{a}_q) \quad (1.42)$$

e lo stato a molte particelle del sistema può essere scritto al primo ordine perturbativo come

$$|BCS\rangle = |BCS\rangle_0 + |BCS\rangle_1 \quad \text{con} \quad |BCS\rangle_1 = \sum_i |i\rangle \frac{\langle i| H_1 |0\rangle}{E_0 - E_i} \quad (1.43)$$

dove  $E_i$  è l'energia dell'  $i$ -esimo stato eccitato dalla perturbazione.

Nel limite di  $q \rightarrow 0$ , il valore di aspettazione della corrente diamagnetica è

$$\vec{J}_D(\vec{x}) = \langle 0| J_D |0\rangle = -\frac{ne^2}{mc} \vec{A}(\vec{x}) \quad (1.44)$$

$n$  rappresenta la densità elettronica totale.  
Per la corrente paramagnetica si ha invece

$$\vec{J}_P(\vec{x}) = \langle 0 | J_P | 1 \rangle + \langle 1 | J_P | 0 \rangle \quad (1.45)$$

in cui  $|1\rangle = |BCS\rangle_1$  è definito dalla (1.43). Le ultime due espressioni per le correnti seguono dall'assunzione che il valore di aspettazione della corrente, sullo stato fondamentale privo di campo magnetico, sia nullo. Quindi si può scrivere

$$\langle 0 | J_P | 1 \rangle = \sum_i \frac{\langle 0 | J_P | i \rangle}{E_0 - E_i} \langle i | H_1 | 0 \rangle \quad (1.46)$$

Usando la relazione  $\vec{q} \cdot \vec{a}_q = 0$ , per  $q \rightarrow 0$ , si verifica che

$$\langle i | H_1 | 0 \rangle \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \langle 0 | J_P | 1 \rangle \rightarrow 0 \quad e \quad E_0 - E_i \rightarrow -2\sqrt{\varepsilon(k)^2 - \Delta_{bcs}^2} \quad (1.47)$$

Dunque la corrente paramagnetica si annulla e l'espressione finale per la corrente totale è

$$\vec{J}(x) = -\frac{ne^2}{mc} \vec{A}(x) \quad (1.48)$$

che coincide esattamente con l'equazione di London (1.38). In questo modo è stato dimostrato che la funzione d'onda BCS ammette una risposta della corrente al campo magnetico compatibile con l'effetto Meissner.

## Capitolo 2

# Critica dell' effetto Meissner BCS

La teoria BCS della superconduttività è comunemente considerata in grado di spiegare i superconduttori convenzionali, sia di tipo I che di tipo II, inclusi tutti gli elementi e molti materiali composti. Il fatto che, dopo oltre 50 anni dalla sua pubblicazione, sia ancora il punto di riferimento nel suo ambito è sicuramente un suo punto di forza. Tuttavia, negli ultimi trent'anni, sono stati scoperti nuovi materiali superconduttori con temperature critiche e caratteristiche che BCS non può giustificare. Ad oggi esistono varie famiglie di superconduttori "non convenzionali", per le quali sono state proposte altrettante teorie per spiegarne le proprietà. Sebbene la validità di BCS, per quanto riguarda i materiali convenzionali, non sia mai stata messa in dubbio, è evidente che essa non fornisce una descrizione completa di tutti i superconduttori e non è in grado di fare previsioni che portino alla scoperta di composti con alte temperature critiche. Attualmente, assumendo che il meccanismo BCS sia corretto per i superconduttori convenzionali, per descrivere le nuove classi di materiali scoperte sarebbero necessari meccanismi diversi per ciascuna di esse. Sembrerebbe quindi poco plausibile che ogni famiglia di superconduttori sfrutti un proprio meccanismo per spiegare lo stesso fenomeno.

Parti della teoria BCS sono sicuramente corrette e hanno portato ad un notevole passo in avanti nella comprensione della superconduttività quando furono proposte. I concetti di coppie di Cooper, coerenza di fase macroscopica e l'esistenza di un gap energetico sono con certezza di fondamentale importanza nella superconduttività. Vari esperimenti hanno infatti dimostrato l'esistenza del gap associato alla formazione di stati legati. Inoltre, grazie a queste idee, è stato possibile spiegare fenomeni particolari, come l'effetto Josephson, che implica l'esistenza di una supercorrente attraverso una sottile giunzione isolante posta fra due elettrodi superconduttori. Tale corrente dipende dalla differenza di fase macroscopica tra i due elettrodi. Una ulteriore causa del grande consenso riscontrato da BCS è la descrizione dell'effetto isotopico, trattato nel capitolo precedente. Questi iniziali successi servirono a consolidare la teoria, e intorno agli anni 1970 sembrava potesse descrivere tutti i materiali noti. La scoperta di nuovi composti in tempi recenti ha messo in crisi l'universalità di BCS, e il fatto che parti di essa siano corrette non significa che l'intera teoria lo sia.

Già fra gli anni 60 e 70, quando la teoria BCS sembrava in grado di descrivere tutti i materiali conosciuti, il fisico sperimentale B. Matthias suggerì che potesse non essere corretta, in quanto non era in grado di prevedere nuovi materiali superconduttori. Molti dei nuovi superconduttori venivano trovati seguendo regole empiriche, e molti di questi non potevano essere descritti dalla teoria. Furono trovati anche materiali che non mostravano effetto isotopico, come il rutenio, ed altri caratterizzati da effetto isotopico inverso, come nel caso dell'uranio.

Non mancano, infatti, opinioni scettiche nei confronti del meccanismo comunemente accettato per la superconduttività. Fra i principali oppositori vi è il fisico J. E. Hirsch, autore di numerose pubblicazioni nelle quali critica apertamente vari aspetti della teoria. In questo capitolo verranno



esposte le maggiori accuse mosse nei confronti di BCS [8]. In particolare, secondo Hirsch, essa non fornisce una spiegazione soddisfacente dell'effetto Meissner.

Come visto nel capitolo precedente, siccome la funzione d'onda dello stato superconduttivo BCS ammette la corrente dell'equazione (1.38), si ritiene che l'effetto Meissner sia giustificato all'interno del *framework* tradizionale. Tuttavia non viene affrontato il problema di come sia possibile che il sistema raggiunga lo stato superconduttivo finale, in cui il campo magnetico è espulso, partendo dallo stato iniziale dove il campo magnetico penetra nel materiale. In particolare, non è specificata quale sia la forza che permette agli elettroni del condensato di acquisire la velocità nella direzione necessaria per schermare il campo, e non viene descritto come sia compensato l'aumento di momento angolare meccanico degli elettroni nella supercorrente. Inoltre la transizione tra stato normale e superconduttivo avviene in modo reversibile in entrambe le direzioni, dunque è necessario fornire un meccanismo in grado di descrivere come si generi e annulli la corrente di Meissner senza dissipazione di energia. Sembra sia generalmente accettato che la forza responsabile del moto degli elettroni derivi dalla differenza di energia libera a vantaggio dello stato in cui il campo è espulso. Anche se si accettasse questa descrizione, non sarebbe comunque spiegato come si conservi il momento angolare totale. Siccome la supercorrente è un fenomeno macroscopico, dovrebbe essere possibile identificare una forza macroscopica che agisce sugli elettroni mettendoli in moto tutti nella stessa direzione. BCS descrive solamente lo stato iniziale e finale del processo, ma non il meccanismo di espulsione del campo magnetico. Poiché la teoria tradizionale non si occupa di questi argomenti, Hirsch ritiene che essa non sia in grado di spiegare in modo consistente l'effetto Meissner.

Data l'importanza del fenomeno, una tale affermazione mette in dubbio la capacità di BCS di descrivere anche i materiali convenzionali.

## 2.1 Conservazione del momento angolare nell'effetto Meissner

In assenza di corrente, il momento medio degli elettroni è zero in ogni punto. In presenza di una corrente, la densità di momento è

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{m_e}{e} \vec{J}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Si consideri un cilindro di raggio  $R$  e altezza  $h$  immerso in un campo magnetico uniforme  $\vec{B}$  lungo il suo asse in direzione  $\hat{z}$ , appeso ad un filo con coefficiente di torsione trascurabile. Quando il cilindro è raffreddato al di sotto della temperatura critica, entra nello stato superconduttivo ed espelle il campo dal suo interno sviluppando una corrente superficiale

$$I = \frac{c}{4\pi} hB \quad (2.2)$$

che scorre entro una lunghezza di penetrazione di London dalla superficie, così che la densità di corrente sia

$$\vec{J} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L} B\hat{\theta} \quad (2.3)$$

dove  $\hat{\theta}$  è il versore tangente alla sezione circolare del cilindro. Gli elettroni hanno quindi acquisito un momento non nullo la cui densità è

$$\vec{P} = -\frac{m_e c}{4\pi\lambda_L e} B\hat{\theta} \quad (2.4)$$

in un volume  $V = 2\pi R\lambda_L h$ . Dunque il momento angolare totale della supercorrente è

$$\vec{L}_e = -\frac{m_e c}{2e} h R^2 B \hat{z} \quad (2.5)$$

Lo stato del sistema in cui scorre la corrente di Meissner possiede quindi momento angolare diverso dallo stato iniziale. Siccome BCS non si occupa di spiegare come sia conservato il momento angolare, Hirsch sostiene che non sia in grado di spiegare il fenomeno in modo consistente. Nel *framework* tradizionale il campo elettromagnetico non può possedere parte del momento angolare mancante

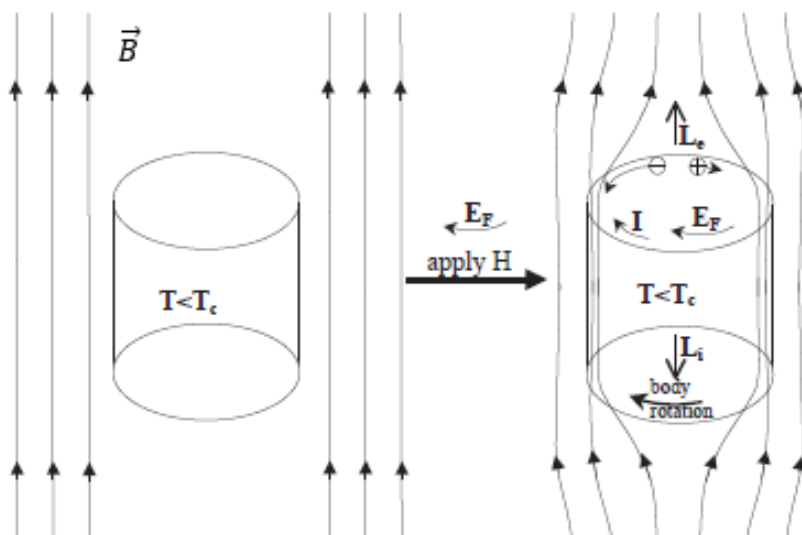
$$\vec{L}_{field} = \frac{1}{4\pi c} \int d^3r \vec{r} \times (\vec{E} \times \vec{B}) \quad (2.6)$$

perché il campo elettrico  $\vec{E}$  è nullo sia nello stato normale che in quello superconduttivo.

La differenza di momento angolare elettronico data dall'equazione (2.5) può essere spiegata solo assumendo che venga compensata dal reticolo ionico, mettendo in rotazione il cilindro stesso [7]. Sperimentalmente è stato verificato che il corpo acquisisce momento angolare. Gli elettroni possono trasferire momento agli ioni attraverso collisioni dirette oppure tramite interazioni elettromagnetiche. Tuttavia, come vedremo in seguito, le collisioni dirette causano dissipazione di energia e quindi irreversibilità, e pertanto non possono essere un metodo valido.

Analizziamo ora le interazioni elettromagnetiche che possono trasferire momento agli ioni. Invece di limitarci allo studio del processo descritto in precedenza, consideriamo altri due diversi casi in cui il reticolo può acquisire momento angolare [15].

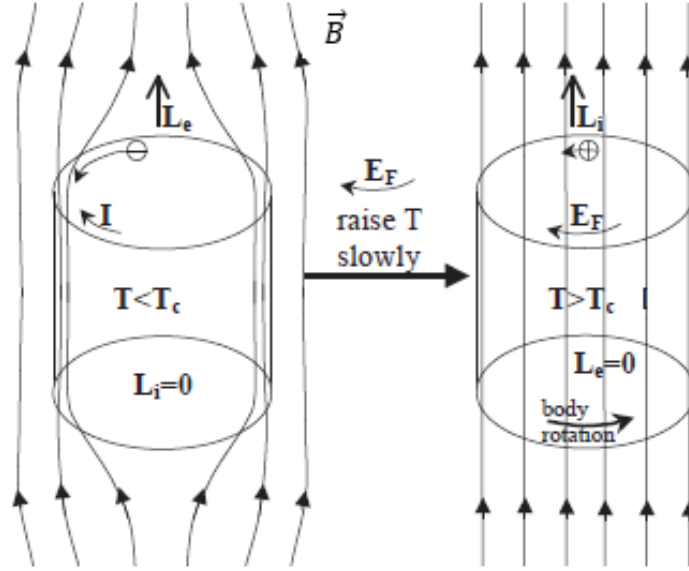
*Caso I:* Ad un cilindro fermo appeso ad un filo, a temperatura  $T < T_C$ , viene applicato un campo magnetico  $\vec{B}$  inferiore al campo critico (figura 2.1).



**Fig 2.1:** Un campo magnetico  $\vec{B}$  viene applicato ad un superconduttore inizialmente fermo. Il corpo acquisisce momento angolare  $\vec{L}_i$  antiparallelo al campo magnetico. La corrente di Meissner porta un momento angolare  $\vec{L}_e = -\vec{L}_i$  parallelo al campo.  $E_F$  è il campo elettrico di Faraday indotto durante il processo

Si sviluppa una corrente in senso orario per evitare che il campo penetri nel cilindro e il corpo inizia a ruotare in senso orario.

*Caso II:* Il cilindro superconduttore è fermo e una corrente in senso orario scherma il campo magnetico  $\vec{B}$  esterno (figura 2.2).



**Fig 2.2:** Aumentando la temperatura al di sopra della temperatura critica il cilindro superconduttore immerso nel campo magnetico  $\vec{B}$  passa nello stato normale. La corrente di Meissner si annulla e il corpo acquisisce momento angolare  $\vec{L}_i$  parallelo al campo magnetico, ed uguale al momento angolare iniziale della corrente.

Quando la temperatura viene alzata sopra la temperatura critica il corpo entra nello stato normale, la supercorrente si annulla e inizia la rotazione in senso antiorario.

*Caso III:* Corrisponde al processo descritto all' inizio di questa sezione (figura 2.3). Il cilindro è fermo nello stato normale in presenza di un campo magnetico  $\vec{B}$ . La temperatura è diminuita fino al raggiungimento dello stato superconduttivo, nel quale il campo magnetico è espulso grazie ad una corrente oraria e il corpo ruota in senso orario.

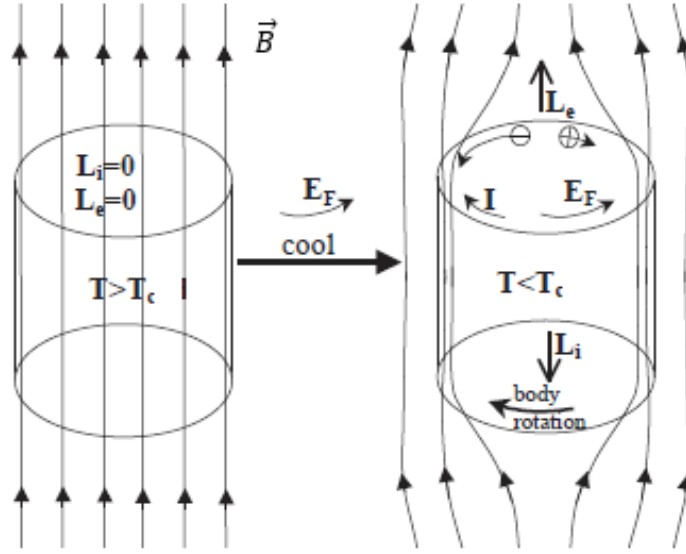
Tutti i processi descritti conservano il momento angolare totale. Il momento angolare portato dalla corrente è quello degli elettroni che si muovono in verso opposto. Discutiamo ora nel dettaglio i vari casi per capire quali di questi siano giustificabili in accordo con BCS.

### Caso I

Quando il campo magnetico è applicato, si sviluppa un campo elettrico indotto nello strato di spessore  $\lambda_L$  dalla superficie, dato da

$$E_F = \frac{\lambda_L}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.7)$$

La velocità di un elettrone di Bloch è



**Fig 2.3:** Un cilindro nello stato normale è raffreddato in presenza di un campo magnetico  $\vec{B}$ . Nello stato superconduttivo il corpo espelle il campo e ruota in senso orario, anche la corrente di Meissner è in senso orario.

$$\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \vec{k}} \quad (2.8)$$

dove  $\varepsilon_k$  è l'energia della banda. Quindi l'equazione del moto è

$$\frac{d\vec{v}_k}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \frac{d(\hbar \vec{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} (e \vec{E}_F) \quad (2.9)$$

Assumendo che la banda sia isotropica e definendo la massa efficace:

$$\frac{1}{m_k^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \quad (2.10)$$

si può scrivere l'equazione del moto (2.9) come

$$\frac{d\vec{v}_k}{dt} = \frac{1}{m_k^*} (e \vec{E}_F) = \frac{1}{m_k^*} \frac{e \lambda_L}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.11)$$

Quando il campo magnetico aumenta da 0 a B l'elettrone subisce un cambiamento di velocità

$$\Delta v_k = \frac{1}{m_k^*} \frac{e \lambda_L}{c} B \quad (2.12)$$

al quale corrisponde una differenza di momento pari a  $p_e = m_e \Delta v_k$ , così che la variazione totale di momento è:

$$P_e = \sum_{k \text{ occ}} p_e = \sum_{k \text{ occ}} \frac{m_e}{m_k^*} \frac{e \lambda_L}{c} B \quad (2.13)$$

in cui si somma sugli stati occupati della banda. La densità di corrente che si sviluppa è

$$J = \frac{1}{V} \sum_{k \text{ occ}} e \Delta v_k = \frac{1}{V} \sum_{k \text{ occ}} \frac{1}{m_k^*} \frac{e^2 \lambda_L}{c} B \quad (2.14)$$

Sostituendo la (2.14) nella (2.13) si ottiene

$$P_e = V \frac{m_e c}{4\pi \lambda_L e} B \quad (2.15)$$

con  $V = 2\pi R \lambda_L h$ , che è in accordo con l'espressione del momento angolare della corrente di Meissner (2.5). Possiamo ora scrivere l'equazione del moto per un elettrone di Bloch come

$$m_e \frac{d\vec{v}_k}{dt} = e\vec{E}_F + \vec{F}_{ion}^k \quad (2.16)$$

dove  $\vec{F}_{ion}^k$  è la forza esercitata dagli ioni del reticolo sull'elettrone di vettore d'onda  $k$ . Usando la (2.9) e (2.10) possiamo esprimere  $\vec{F}_{ion}^k$

$$\vec{F}_{ion}^k = \left( \frac{m_e}{m_k^*} - 1 \right) e\vec{E}_F \quad (2.17)$$

Ora, sommando sugli stati occupati della banda, si ottiene la forza totale esercitata dagli ioni sugli elettroni

$$\vec{F}_{ion} = \sum_{k \text{ occ}} \left( \frac{m_e}{m_k^*} - 1 \right) e\vec{E}_F \quad (2.18)$$

Per la terza legge di Newton anche gli elettroni esercitano una forza uguale e opposta sul reticolo, data da

$$\vec{F}_{elett} = -\vec{F}_{ion} = - \sum_{k \text{ occ}} \left( \frac{m_e}{m_k^*} - 1 \right) e\vec{E}_F \quad (2.19)$$

Inoltre, anche il campo elettrico indotto esercita una forza sugli ioni. Assumendo la neutralità di carica del corpo, vi è lo stesso numero di ioni positivi ed elettroni negativi, così che, etichettando con  $i$  gli ioni, la forza totale che agisce su di essi è

$$\sum_i \vec{F}_i = \sum_i m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_i |e| \vec{E}_F + \vec{F}_{elett} \quad (2.20)$$

Usando l'equazione (2.19) si può riscrivere la (2.20)

$$\sum_i \vec{F}_i = - \sum_{k \text{ occ}} \frac{m_e}{m_k^*} e\vec{E}_F \quad (2.21)$$

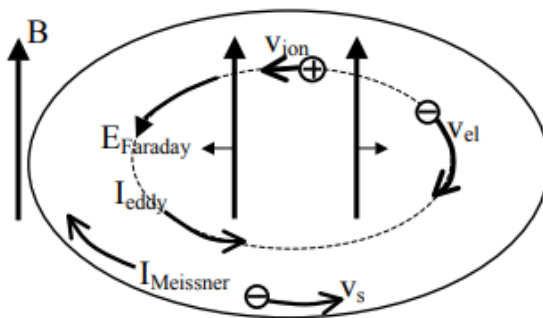
dalla quale si ricava la variazione di momento degli ioni

$$P_i = - \sum_{k \text{ occ}} \frac{m_e}{m_k^*} \frac{e \lambda_L}{c} B = -P_e \quad (2.22)$$

Quindi il momento angolare totale acquisito dagli ioni vale

$$L_i = \frac{m_e c}{2|e|} h R^2 B = -L_e \quad (2.23)$$

Dunque, per un sistema elettricamente neutro, gli elettroni e gli ioni acquisiscono momenti angolari uguali e opposti. Il momento degli ioni deriva in parte dal campo elettrico indotto dall'espulsione del campo magnetico, e in parte dalla forza esercitata dagli elettroni su di essi, come si vede dalla (2.20). Il caso I può quindi essere descritto anche all'interno di BCS, poiché le assunzioni fatte non sono in contraddizione con la teoria tradizionale.



**Fig 2.4:** Rappresentazione dei moti delle cariche di entrambi i segni se seguissero la forza esercitata dal campo elettrico indotto. È facile vedere dal confronto con figura 2.3 che questa situazione violerebbe la conservazione del momento angolare.

## Caso II

Nel processo II il momento angolare della supercorrente  $L_e$  dato dalla (2.5), in direzione parallela al campo magnetico applicato, deve essere trasferito interamente al reticolo quando il sistema entra nello stato normale. In altre parole, il momento angolare degli elettroni deve passare da  $L_e$  a 0, mentre quello degli ioni da 0 a  $L_e$ . Come visto in precedenza, il momento degli ioni può cambiare attraverso interazioni con il campo elettrico indotto o tramite le forze esercitate dagli elettroni.

Per quanto riguarda il campo elettrico  $\vec{E}_F$ , esso viene generato mentre il campo magnetico penetra nel cilindro, in accordo con la legge di Faraday.  $\vec{E}_F$  fornisce momento agli elettroni in senso antiorario e agli ioni in senso orario. Il trasferimento di momento in questa situazione è esattamente l'opposto di quello che servirebbe per raggiungere lo stato finale dove il momento è conservato, ovvero in cui la corrente antioraria di elettroni si annulla e gli ioni ruotano in senso antiorario. Se esistesse un moto radiale di carica sarebbe possibile spiegare questo processo in modo da rispettare la conservazione del momento angolare, ma la teoria BCS non prevede alcun moto radiale di carica.

Nel caso delle interazioni con gli elettroni invece, inizialmente il momento della corrente di Meissner è portato dagli elettroni legati nelle coppie di Cooper. Quando il sistema entra nello stato normale le coppie si rompono diventando quasiparticelle e la corrente si ferma. Tuttavia questa considerazione porta inevitabilmente alla dissipazione di energia per effetto Joule e quindi renderebbe il processo irreversibile, poiché la corrente svanisce quando il corpo è già entrato nello stato normale. Come discuteremo in seguito, le evidenze sperimentali impongono che il processo non produca dissipazione di energia.

Si può concludere che il processo II non sia descrivibile nell'ambito della teoria tradizionale BCS.

### Caso III

Questa situazione presenta ancora più complicazioni rispetto alla precedente. Non solo si deve spiegare come facciano gli ioni ad acquisire momento in direzione opposta al campo elettrico di Faraday, ma anche come gli elettroni si muovano in opposizione a tale campo. Infatti, se le cariche si muovessero in accordo con la forza esercitata dal campo di Faraday, come si può vedere in figura 2.4, non sarebbe rispettata la conservazione del momento angolare, come invece avviene in figura 2.3. In questo caso, rimanendo nell'ambito di BCS, non si riesce a spiegare il comportamento delle cariche di entrambi i segni in accordo con la conservazione del momento angolare.

Abbiamo visto come, secondo Hirsch, solo il processo I sia descrivibile in accordo con BCS. Tuttavia i casi II e III non sono mai stati verificati sperimentalmente, ma è lecito aspettarsi, in linea con il caso I, il comportamento descritto. Per mettere in moto gli elettroni, negli ultimi due esempi, è necessaria una forza che si opponga al campo elettrico indotto, ma i principi di BCS non prevedono le condizioni necessarie affinché tale forza possa esistere. In particolare, in modo che una forza possa agire, è necessario un campo elettrico nel superconduttore, oppure un moto radiale di carica in presenza di campo magnetico.

È possibile mostrare che un moto radiale di carica è necessario con la seguente argomentazione [10]. Si consideri un caso analogo al processo III, in cui un cilindro immerso in un campo magnetico è raffreddato. L'equazione del moto per l'elettrone nel campo è

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m_e}\vec{E} + \frac{e}{m_e c}\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.24)$$

Usando le relazioni

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \nabla\left(\frac{\vec{v}^2}{2}\right) - \vec{v} \times (\nabla \times \vec{v}) \quad e \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (2.25)$$

segue che

$$\frac{\partial\vec{w}}{\partial t} = \nabla \times (\vec{w} \times \vec{v}) \quad con \quad \vec{w} = \nabla \times \vec{v} + \frac{e}{m_e c}\vec{B} \quad (2.26)$$

$\vec{w}$  è la vorticità generalizzata, ovvero il rotore del momento canonico  $\vec{p} = m_e\vec{v} + \frac{e}{m_e c}\vec{A}$ . Nello stato normale, al tempo  $t = 0$ :

$$\vec{w}(\vec{r}, t = 0) = \frac{e}{m_e c}\vec{B}(t = 0) = \vec{w}_0 \quad (2.27)$$

Nell'equazione precedente abbiamo assunto  $\nabla \times \vec{v} = 0$  perché nello stato normale non c'è flusso di corrente macroscopica. Nello stato superconduttivo, invece, vale l'equazione di London  $\nabla \times \vec{v} = -\frac{e}{m_e c}\vec{B}$ , per cui si ottiene la vorticità generalizzata nello stato finale

$$\vec{w}(\vec{r}, t = \infty) = 0 \quad (2.28)$$

Quindi la vorticità generalizzata varia da  $\vec{w}_0$  nello stato normale a  $\vec{w} = 0$  all'fine del processo. In una geometria cilindrica in cui l'asse del cilindro è lungo  $\hat{z}$  si ha  $\vec{w}(\vec{r}, t) = w(r, t)\hat{z}$ , e l'equazione (2.26) diventa

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r w v_r) \quad (2.29)$$

Questa equazione implica che la vorticità generalizzata può cambiare valore se esiste un flusso radiale di carica, ovvero  $v_r \neq 0$ . Inoltre, affinché il valore finale sia nullo, deve essere  $v_r > 0$  che significa un flusso radiale uscente di carica.

Siccome BCS non prevede alcun flusso radiale di carica, la vorticità generalizzata non può cambiare valore nel tempo, quindi l'effetto Meissner non può verificarsi, nonostante la teoria tradizionale descriva lo stato finale in cui il campo è espulso.

## 2.2 Reversibilità della trasformazione

Come accennato in precedenza, alcune delle critiche mosse si basano sul fatto che la trasformazione tra stato normale e superconduttivo in presenza di un campo magnetico sia reversibile. Vediamo quindi cosa giustifica questa assunzione.

Fino al 1933, quando fu scoperto l'effetto Meissner, si pensava che la trasformazione tra stato superconduttivo in cui scorre una corrente e stato normale fosse irreversibile. Questo perché si riteneva che, quando il sistema fosse passato nello stato normale con resistenza finita, la corrente sarebbe decaduta dissipando calore pari alla propria energia cinetica  $K$ . Di conseguenza l'entropia dell'universo sarebbe aumentata di  $\Delta S_{irr} = K/T$ , dove  $T$  è la temperatura. Tuttavia queste assunzioni non furono verificate sperimentalmente.

Un primo indizio sul fatto che la transizione potesse essere reversibile arrivò dalla scoperta sperimentale della relazione

$$C_s(T_C) - C_n(T_C) = \frac{V}{4\pi} T \left( \frac{\partial H_c(T)}{\partial T} \Big|_{T_C} \right)^2 \quad (2.30)$$

dove  $C_s$  e  $C_n$  sono i calori specifici nelle due fasi. Infatti, anche prima della scoperta dell'effetto Meissner, fu dimostrato da Gorter che la (2.30) segue dalle assunzioni che il campo magnetico  $B$  sia nullo all'interno di un superconduttore e che la relazione

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.31)$$

valga per le due fasi.  $Q$  è il calore assorbito o rilasciato nella transizione. L'equazione (2.31) è equivalente a dire che la trasformazione è reversibile, ovvero che non c'è dissipazione di energia per effetto Joule quando la corrente decade.

Inoltre, se la transizione è reversibile, vale la relazione

$$F_n(T) - F_s(T) = V \frac{H_c(T)^2}{8\pi} \quad (2.32)$$

dove  $F_n$  e  $F_s$  sono le energie libere delle due fasi. L'equazione (2.32) è ottenuta anche da BCS [18], dunque anche secondo la teoria tradizionale la transizione è considerata reversibile.

Richiamando l'equazione (2.3), la (2.32) si può scrivere come

$$F_n - F_s = \frac{2\pi \lambda_L^2}{c^2} J^2 \quad (2.33)$$

dalla quale segue che

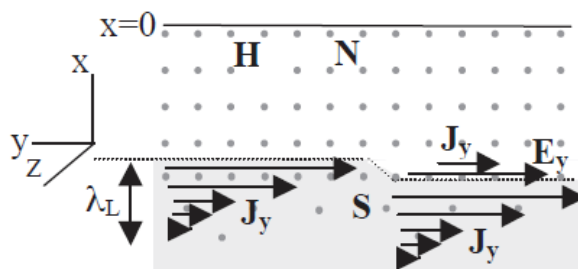


$$F_n - F_s = \frac{n_s}{2} m_e v_s^2 = K \quad (2.34)$$

Questa relazione implica che, quando il confine fra le due fasi si sposta in una delle due direzioni, la variazione relativa di energia cinetica della supercorrente è compensata esattamente dalla differenza di energia libera tra le due fasi. Da questo deriva che non c'è energia dissipata per effetto Joule.

La reversibilità del processo fu verificata anche sperimentalmente da W.H.Keesom, il quale confermò l'assenza di calore dissipato per effetto Joule e di aumento di entropia. Keesom stabilì un limite massimo di irreversibilità dell'1.6%. Oltre a Keesom, anche Mapother verificò la reversibilità della trasformazione, portando il limite superiore di irreversibilità a meno dell'1%, limitato principalmente dalla precisione della strumentazione. Questo significa che più del 99% della supercorrente decade senza dissipazione di energia e trasferisce il proprio momento al reticolo, mettendolo in rotazione. Keesom sottolinea che per essere consistente con i risultati sperimentali, la corrente deve annullarsi prima che il materiale acquisisca resistenza. Nella teoria tradizionale le coppie di Cooper si rompono e trasmettono il proprio momento agli elettroni normali, i quali collidono con il reticolo trasferendogli momento. Questo meccanismo, però, porta all'irreversibilità.

Inoltre, nella transizione fra stato superconduttivo e normale in presenza di un campo magnetico, come si vede in figura 2.5, quando il confine di fase avanza, il flusso del campo magnetico cambia, generando un campo elettrico indotto, dal quale deriva una corrente nella regione normale.



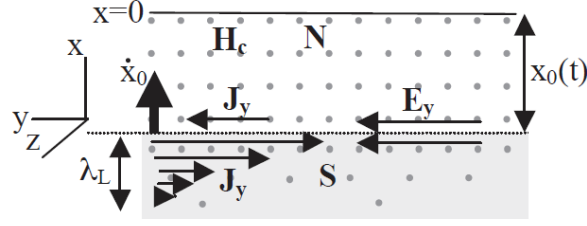
**Fig 2.5:** Il confine fra le due fasi avanza verso la regione superconduttiva, allargando la regione normale. Questo causa un' aumento del flusso di campo magnetico, al quale segue un campo elettrico indotto  $E_y$  che genera una corrente  $J_y = \sigma E_y$ , dove  $\sigma$  è la conducibilità del materiale.

Quindi, nei limiti della teoria tradizionale, alla trasformazione è necessariamente associata dissipazione di energia e irreversibilità. Siccome la teoria convenzionale non offre alcun meccanismo attraverso il quale la corrente decada prima del passaggio nello stato normale, Hirsch sostiene che essa non sia in grado di descrivere l'effetto Meissner.

Si potrebbe pensare che, se la trasformazione è lenta, l'irreversibilità sia molto piccola. A questo proposito è possibile fare una stima del grado di irreversibilità del processo nell'ambito della teoria BCS [14]. Si consideri per semplicità una geometria piana, in cui il confine di fase si muove verso la regione normale di profondità iniziale  $R$ , immersa in un campo magnetico, come in figura 2.6. La posizione del confine di fase al tempo  $t$  è data da

$$x_0(t) = \dot{x}_0 t - R \quad (2.35)$$

In accordo con la legge di Faraday esiste un campo elettrico indotto nella direzione  $y$



**Fig 2.6:** Il confine di fase si sta muovendo verso l' alto con velocità  $\dot{x}_0$ . Il campo magnetico è uscente dal foglio. Un campo elettrico  $E_y$  indotto produce una corrente  $J_y$  nella regione normale.

$$E_y = \frac{H_c}{c} \dot{x}_0 \quad (2.36)$$

che genera una corrente  $J_y = \sigma E_y$ , dove  $\sigma$  è la conducibilità nello stato normale. Il calore dissipato per effetto Joule nell' unità di tempo è dato da

$$w(t) = J_y E_y [x_0(t) A] = \sigma E_y^2 [x_0(t) A] \quad (2.37)$$

su un volume  $V(t) = x_0(t) A$ , dove  $A$  è la sezione del campione. Integrando nel tempo otteniamo il calore totale dissipato per unità di volume

$$W = \frac{1}{RA} \int_0^{t_R} w(t) dt = \frac{\sigma E_y^2}{2} t_R = \frac{H_c^2}{8\pi} \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{R^2}{t_R} \quad (2.38)$$

Se si assume  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$ , con  $\tau$  il tempo di collisione del modello di Drude, si può riscrivere la (2.38):

$$W = \frac{H_c^2}{8\pi} \frac{R^2}{\lambda_L^2} \frac{\tau}{t_R} \quad (2.39)$$

Se si considera il tempo tipico di collisione a basse temperature  $\tau = 10^{-11} s$ , e il confine di fase si sposta di  $1cm$  in  $t_R = 10s$ , si trova che il calore dissipato per effetto Joule è il 4% dell'energia di condensazione. Dunque l' energia dissipata non è una quantità trascurabile. Inoltre, stime più accurate portano questo valore al 10%, in netto contrasto con le evidenze sperimentali citate in precedenza, le quali confermano la reversibilità del processo. Nelle considerazioni fatte si è assunto che la corrente non dissipi energia quando la regione diventa normale, ma il calore è prodotto dalla corrente dovuta al campo di Faraday. Si ottiene un risultato analogo all' equazione (2.39) anche nel caso di trasformazione inversa, ovvero quando il confine di fase si muove verso la regione superconduttiva. Questi argomenti sono applicabili non solo alla semplice geometria piana, ma anche a situazioni con geometria più complessa, come quella cilindrica. Il fatto che la fase superconduttiva si espanda da un solo dominio o, più verosimilmente, da più punti che poi si uniscono, non modifica il risultato ottenuto. La dissipazione di energia non sarà mai nulla se il processo avviene in tempi finiti e dipende solo dalla velocità del processo, non dal modo in cui si espandono i domini.



## Capitolo 3

# Hole superconductivity

Nel capitolo precedente è stato discusso come, all' interno della teoria tradizionale, non esista una spiegazione valida in grado di giustificare la conservazione del momento angolare nell' effetto Meissner, e BCS non fornisca un meccanismo che renda la trasformazione reversibile.

Hirsch sostiene che una teoria, per poter descrivere in modo consistente l' effetto Meissner, garantendo la conservazione del momento angolare e la reversibilità, debba necessariamente includere alcuni fattori essenziali. Deve essere previsto un flusso radiale uscente di carica durante la transizione, i portatori di carica nello stato normale che condensano devono essere buche, e la transizione è guidata dalla diminuzione dell' energia cinetica invece che potenziale.

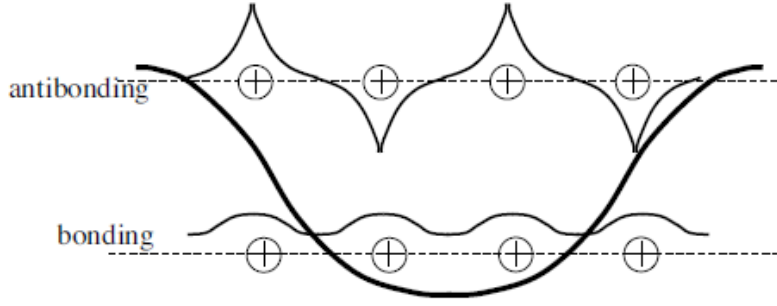
La proposta di Hirsch, chiamata "*hole superconductivity*" [4], si basa sull' osservazione che la maggior parte dei materiali superconduttori hanno portatori di carica positivi nello stato normale, e costituisce un' alternativa a BCS. La teoria descrive portatori di carica positivi (*holes*) "vestiti" dalle interazioni con gli elettroni e il reticolo nello stato normale, che si liberano di tali interazioni legandosi in coppie, diventando portatori negativi nello stato superconduttivo [6]. La superconduttività è associata alla riduzione dell' energia cinetica, a differenza di BCS in cui deriva dalla riduzione di energia potenziale attraverso l' interazione elettrone-fonone. In meccanica quantistica la diminuzione di energia cinetica è legata all' espansione della funzione d' onda elettronica, e quindi la *hole superconductivity* prevede che i superconduttori espellano carica negativa verso l' esterno, generando una distribuzione di carica non omogenea. Inoltre, in seguito all' accumulo di carica negativa verso l' esterno, un campo elettrostatico deve esistere all' interno.

Queste considerazioni si applicano a tutti i superconduttori, sono verificabili sperimentalmente ma non ancora testate.

### 3.1 Differenze fra elettroni e buche

Alla base della teoria proposta da Hirsch vi è l' asimmetria fra elettroni e buche. Con i termini elettroni e buche ci si riferisce ai portatori di carica nei casi in cui il livello di Fermi sia, rispettivamente, vicino al fondo della banda o alla cima. Tuttavia, le buche sono fundamentalmente diverse dagli elettroni, e queste differenze hanno un ruolo importante nella superconduttività [5].

Per prima cosa, come si può vedere in figura 3.1, gli elettroni sul fondo della banda hanno minore energia per definizione, questa condizione è raggiunta poiché la loro funzione d' onda è più omogenea e la densità elettronica non si annulla nei siti tra uno ione e l' altro, favorendo la stabilità del solido. Gli elettroni di antilegame vicino alla cima della banda, invece, possiedono una funzione d' onda irregolare con nodi tra gli ioni e alta densità in corrispondenza di quest' ultimi. Come conseguenza hanno maggiore energia potenziale perché non sfruttano a loro vantaggio l' interazione ione-elettrone e anche maggiore energia cinetica data la forma della funzione d' onda.



**Fig 3.1:** Stati elettronici in una banda. Gli stati sul fondo (elettroni di legame) hanno alta densità di carica tra gli ioni e una funzione d'onda più omogenea. La funzione d'onda degli elettroni vicino alla cima (antilegame) presenta dei nodi tra uno ione e l'altro ed è più irregolare.

Inoltre, siccome gli elettroni di antilegame hanno densità di carica nulla tra gli ioni, si genera una repulsione che tende a rompere il solido. La superconduttività è spesso associata a materiali che presentano instabilità del reticolo, queste possono essere ricondotte alla presenza di elettroni di antilegame, ovvero a bande quasi piene. Per la teoria tradizionale, invece, le instabilità sono dovute ad una forte interazione elettrone-fonone.

Inoltre, la massa efficace, data da:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_i \partial k_j} \quad (3.1)$$

risulta positiva vicino al fondo della banda e negativa verso la cima. Si capisce quindi che gli stati elettronici sul fondo sono più simili a stati di elettrone libero. Questa affermazione è particolarmente evidente nel limite di debole accoppiamento. In questo caso l'energia della banda è:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 + \sum_K \frac{|U_K|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-K}^0} \quad \text{con} \quad \varepsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (3.2)$$

dove  $\varepsilon_k^0$  è l'energia dell'elettrone libero,  $U_K$  è il potenziale elettrone-ione e i  $K$  sono i vettori del reticolo reciproco. Per piccoli valori di  $k$ , partendo da  $k = 0$ , il denominatore nella somma (3.2) è grande e l'energia è pressoché quella di un elettrone libero. La lunghezza d'onda  $\lambda = 2\pi/k$  è grande e la funzione d'onda

$$\varphi_k = \varphi_k^0 + \sum_K \frac{U_K}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-K}^0} \varphi_{k-K}^0 \quad (3.3)$$

è molto simile all'onda piana di un elettrone libero

$$\varphi_{k-K}^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.4)$$

Il tensore della massa effettiva della (3.1) si può scrivere come

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{1}{m_e} \delta_{ij} + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} \sum_K \frac{|U_K|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-K}^0} \quad (3.5)$$

e per piccoli  $k$ , siccome il secondo termine della (3.5) è piccolo, è quasi isotropico e simile alla massa di un elettrone libero  $m_e$ . Al crescere del livello di Fermi gli elettroni in prossimità della superficie di Fermi diventano più "vestiti", ovvero sentono maggiormente l'interazione con il reticolo e con altri elettroni. Infatti  $k$  aumenta, i denominatori della (3.2) e (3.5) diminuiscono, l'energia elettronica e la massa efficace aumentano, allontanandosi sempre più dai parametri di elettrone libero, tant'è che la massa efficace cambia anche segno. Qualitativamente, al diminuire di  $\lambda$ , gli elettroni iniziano a sentire maggiormente la presenza degli ioni perché la lunghezza d'onda elettronica si avvicina alla periodicità del reticolo. Gli stati sul fondo della banda, invece, hanno lunghezza d'onda molto più grande del reticolo e per questo non risentono delle interazioni con gli ioni.

Queste differenze hanno importanti conseguenze osservabili. Quando una forza è applicata ad un elettrone in un metallo, sia l'elettrone che il reticolo cambiano il proprio momento:

$$\vec{F} = \frac{\Delta\vec{p}}{\Delta t} = \frac{\Delta\vec{p}_{el} - \Delta\vec{p}_{ion}}{\Delta t} \quad (3.6)$$

La relazione che lega la variazione totale di momento con la variazione di momento cristallino è

$$\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} \quad (3.7)$$

mentre il cambiamento di momento elettronico si può scrivere come

$$\Delta\vec{p}_{el} = m_e\Delta\vec{v}_{el} = m_e \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_k}{\partial k^2} \hbar\Delta\vec{k} = \frac{m_e}{m^*} \Delta\vec{p} \quad (3.8)$$

dove si è assunta isotropica la massa effettiva per semplicità, così che il momento trasferito al reticolo è

$$\Delta\vec{p}_{ion} = \left(1 - \frac{m_e}{m^*}\right) \Delta\vec{p} \quad (3.9)$$

Come abbiamo visto in precedenza, per gli stati sul fondo della banda si ha  $m_e \sim m^*$ , quindi quasi tutto il momento è trasferito all'elettrone e non al reticolo. Per gli elettroni verso la cima della banda, invece, la variazione di momento elettronico è opposta al momento trasferito, perché  $m^*$  è negativa, e il reticolo deve acquisire sia il momento trasferito esternamente che l'opposto della variazione di momento dell'elettrone. Si può quantificare quanto l'elettrone sia "vestito" valutando il momento trasferito al reticolo quando una forza esterna cerca di cambiare il momento elettronico. È chiaro quindi che un elettrone sul fondo della banda è poco "vestito", poiché trasferisce poco momento al reticolo, invece, al crescere del livello di Fermi, gli stati in cima alla banda sono più "vestiti" dalle interazioni con gli ioni, perché trasferiscono più momento al reticolo.

Una ulteriore differenza risiede nel contributo portato alla corrente elettrica. Infatti, se si applica un campo elettrico  $\vec{E}$  ad un metallo, si genera una corrente e gli elettroni subiscono una variazione di velocità pari a

$$\Delta\vec{v} = \frac{1}{m^*} e\vec{E}\tau \quad (3.10)$$

dove  $\tau$  è il tempo di collisione. Gli elettroni nella parte bassa della banda, avendo massa efficace positiva, si muovono in direzione opposta ad  $\vec{E}$  e contribuiscono alla corrente. Gli elettroni

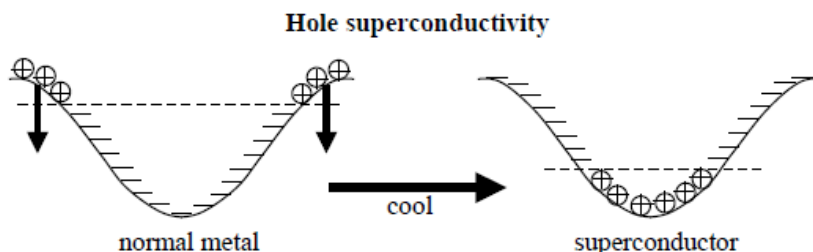
nella parte alta della banda, invece, possiedono massa efficace negativa, quindi acquisiscono una velocità in direzione concorde a  $\vec{E}$ , ostacolando la corrente. Se la banda è piena i due contributi si cancellano e non scorre corrente. Quindi gli stati più "vestiti" tendono a ridurre la corrente generata dagli stati simili all' elettrone libero.

Infine, il comportamento di elettroni nella parte bassa o alta della banda differisce anche per quanto riguarda l' effetto Hall. Gli elettroni sul fondo della banda rispondono ai campi elettrici e magnetici incrociati come elettroni liberi con coefficiente di Hall negativo. Gli elettroni più "vestiti" reagiscono come se avessero carica opposta, quindi hanno coefficiente di Hall positivo, che riflette la carica degli ioni con cui interagiscono.

Abbiamo quindi discusso varie manifestazioni osservabili delle differenze fisiche tra elettroni nella parte bassa e alta della banda dovute alle interazioni con gli ioni. Gli stati sul fondo della banda sono simili a elettroni liberi, con distribuzione di carica uniforme, sono poco affetti dal potenziale ionico discreto perché hanno lunghezza d' onda molto maggiore e non trasferiscono momento al reticolo. Quando sono perturbati rispondono come elettroni liberi. Gli stati vicini alla cima della banda, al contrario, sono molto "vestiti" dall' interazione ione-elettrone, hanno una funzione d' onda che cambia rapidamente nello spazio, questo fa sì che abbiano una distribuzione di carica non omogenea e che risentano molto del potenziale del reticolo. Trasferiscono momento al reticolo e quando vengono perturbati rispondono in modo molto diverso dagli elettroni liberi. Gli elettroni interagiscono anche fra loro e, analogamente a quanto visto in precedenza, l' interazione elettrone-elettrone influenza gli stati con intensità crescente dal fondo della banda. Questo comporta l' aumento della massa efficace ma non ne modifica il segno. Dunque gli elettroni sono "vestiti" sia dalle interazioni con gli ioni che con altri elettroni, ed entrambe diventano più importanti con l' avvicinarsi del livello di Fermi alla cima della banda. Un' alta concentrazione di elettroni nella banda implica che le quasiparticelle siano più vestite.

### 3.2 Superconduttività per "undressing"

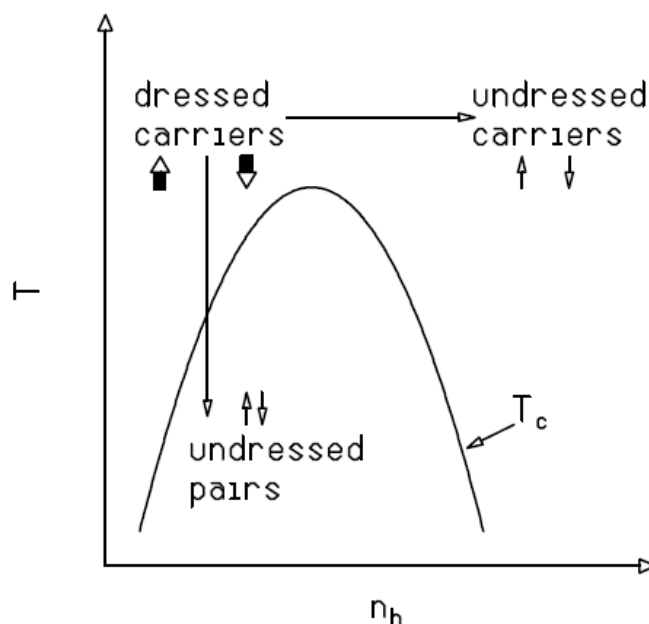
La teoria della "hole superconductivity" prevede che, nella transizione superconduttiva, le buche portatrici di carica nello stato normale diventino portatori negativi di natura elettronica nello stato superconduttivo.



**Fig 3.2:** Quando il sistema passa nello stato superconduttivo gli stati di antilegame in cima alla banda vengono occupati dagli elettroni e le buche condensano portandosi sul fondo della banda.

Gli elettroni nella banda hanno energia crescente all' aumentare del loro numero per il principio di Pauli, e le particelle che condensano raggiungono lo stato di minor energia possibile. Dunque è naturale concludere che la superconduttività sia favorita quando gli elettroni al livello di Fermi sono il più lontano possibile dal fondo della banda, perché è così che si ottiene il maggior vantaggio energetico [6]. Siccome solo i bosoni possono condensare, è necessario che le buche formino

delle coppie con spin intero. In seguito alla formazione di coppie la concentrazione di buche aumenta, rendendo la banda meno piena. Questo implica quindi l' "undressing" dei portatori, che si liberano da entrambe le interazioni elettrone-ione e elettrone-elettrone. Come si può vedere in figura 3.2, le coppie di buche condensate si portano sul fondo della banda, dove la massa efficace diventa positiva, così che la loro risposta a forze esterne sia analoga a quella degli elettroni. È possibile aumentare la concentrazione di buche anche attraverso il drogaggio, tuttavia, se tale concentrazione è troppo alta nello stato normale, i portatori sono già "undressed", liberi dalle interazioni, e quindi non possono liberarsene unendosi in coppie, e la temperatura critica scende. Si spiega così l' andamento della temperatura critica in funzione della densità di buche, come si può vedere in figura 3.3.



**Fig 3.3:** Andamento della temperatura critica  $T_C$  in funzione della densità di buche  $n_h$ . Lo stato superconduttivo è racchiuso al di sotto della curva di  $T_C$ . Per valori intermedi della densità di buche  $T_C$  è massima, ma aumentando ancora  $n_h$  la temperatura critica scende a zero. Per  $n_h = 0$  la banda è piena e non ci sono portatori. Se già nello stato normale la concentrazione di buche è molto alta, i portatori sono liberi dalle interazioni e non possono accoppiarsi, dunque non si verifica superconduttività.

In questo modo le buche nello stato normale si comportano come elettroni nello stato superconduttivo. Una rappresentazione schematica del processo è data in figura 3.4.

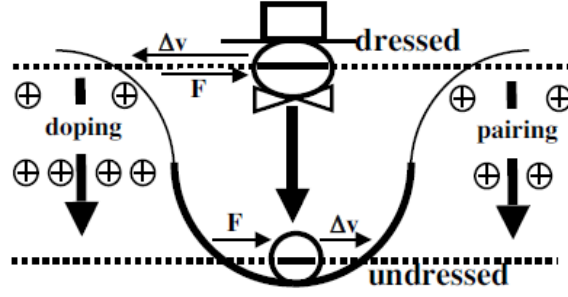
La relazione che lega l' operatore di creazione della particella libera e quello della quasiparticella "vestita" dalle interazioni è

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1 + \Upsilon \tilde{n}_{i-\sigma}}{1 + \Upsilon} c_{i\sigma}^\dagger \quad (3.11)$$

dove  $\Upsilon > 0$  è il parametro di "undressing" che descrive come le buche si liberino dalle interazioni all' aumentare della loro concentrazione. Materiali con grandi valori di  $\Upsilon$  hanno alte temperature critiche.

Fra le prove sperimentali a sostegno della teoria di Hirsch vi sono l' effetto giromagnetico e alcune anomalie nel coefficiente di Hall di alcuni superconduttori.





**Fig 3.4:** I portatori allo stato normale sono "vestiti" dalle interazioni elettrone-ione e elettrone-elettrone. Unendosi in coppie, o attraverso il drogaggio, la concentrazione di buche aumenta e si liberano di tali interazioni. Condensando sul fondo della banda la massa efficace diventa positiva, dunque risponderanno alle forze esterne in modo molto simile a elettroni liberi.

In particolare, se si applica un campo magnetico  $\vec{B}$  ad un superconduttore fermo di volume  $V$ , questo sviluppa un moto rotatorio con momento angolare

$$\vec{L} = \frac{m_e c}{2\pi e} V \vec{B} \quad (3.12)$$

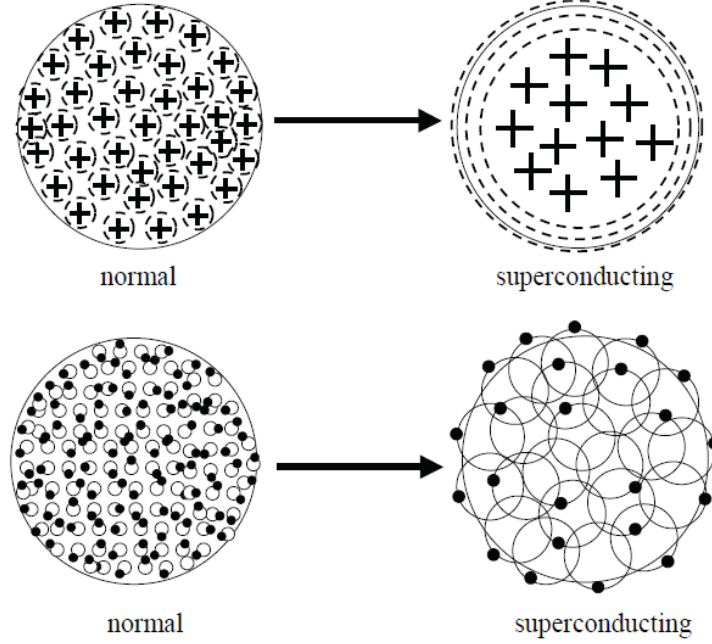
Siccome il momento angolare è antiparallelo al campo magnetico, i portatori di carica devono essere negativi ( $e < 0$ ). La massa  $m_e$  che compare nella (3.12) è quella dell'elettrone libero. Queste osservazioni suggeriscono che i portatori nello stato superconduttivo siano elettroni liberi di carica negativa.

Per quanto riguarda l'effetto Hall, si trova sperimentalmente che, per alcuni materiali, il coefficiente di Hall inverte il proprio segno, passando da positivo per  $T > T_C$  a negativo per  $T < T_C$ , indicando che i portatori nello stato normale sono buche e nello stato superconduttivo elettroni.

### 3.3 Riduzione dell' energia cinetica

Come accennato in precedenza, la teoria della "hole superconductivity" prevede che la superconduttività caratterizzi i materiali in cui le bande energetiche elettroniche sono quasi piene. In una banda quasi piena sono presenti molti elettroni di antilegame. La loro funzione d'onda è confinata entro una piccola distanza  $k_F^{-1}$ , dove  $k_F$  è l'impulso di Fermi, ed esercitano pressione verso l'esterno. Possiedono una elevata energia cinetica poiché la loro funzione d'onda è fortemente oscillante. La "hole superconductivity" si basa sul modello dinamico di Hubbard, secondo il quale le buche formano coppie legate perché questo provoca riduzione dell'energia cinetica. Per gli scopi di questa tesi non è necessario approfondire il modello dinamico di Hubbard. Come si vede in figura 3.5, la riduzione di energia cinetica comporta l'espansione della funzione d'onda dal raggio microscopico iniziale  $k_F^{-1}$  al raggio mesoscopico finale  $2\lambda_L$ , generando una distribuzione di carica non omogenea all'interno del superconduttore.

Il fatto che la riduzione di energia cinetica sia associata all'espansione della funzione d'onda può essere intuito facilmente. Si consideri una particella in moto circolare con velocità angolare  $\omega$  confinata su un'orbita di raggio  $\lambda$ , con momento angolare fissato  $m\omega\lambda^2 = \hbar$ . L'energia cinetica della particella è data da  $\varepsilon_{kin} = (1/2)m\omega^2\lambda^2 = \hbar^2/2m\lambda^2$ , ed è inversamente proporzionale al raggio dell'orbita. L'espansione della funzione d'onda, oltre a ridurre l'energia cinetica, cambia anche la suscettività magnetica del materiale, portandola dal valore di Landau  $\chi_{Landau}$  al valore



**Fig 3.5:** Quando il sistema entra nello stato superconduttivo gli elettroni espandono le loro orbite dal raggio  $k_F^{-1}$  al raggio  $2\lambda_L$  (sotto), generando così una distribuzione non omogenea di carica, con eccesso di carica negativa all' esterno (sopra).

necessario per il diamagnetismo perfetto tipico dei superconduttori  $\chi = -1/4\pi$  [11].

Il metodo più semplice per evidenziare l' importanza delle orbite di raggio  $2\lambda_L$  è il seguente. Per un cilindro di raggio  $R$  e altezza  $h$ , sulla cui superficie scorre una corrente di Meissner entro uno spessore  $\lambda_L$  con  $n_s$  portatori di carica per unità di volume, il momento angolare della corrente è:

$$L_{Meissner} = [n_s 2\pi R \lambda_L h] \times [m_e v_s R] \quad (3.13)$$

dove  $v_s$  è la velocità dei portatori. Il primo termine della (3.13) è il numero di portatori nello strato di spessore  $\lambda_L$ , il secondo termine è il momento angolare di ciascun portatore. Per ottenere il risultato cercato è sufficiente cambiare l' ordine dei fattori e riscrivere la (3.13) così:

$$L_{Meissner} = [n_s \pi R^2 h] \times [m_e v_s (2\lambda_L)] \quad (3.14)$$

Ora il secondo termine è il momento angolare di un elettrone in un orbita di raggio  $2\lambda_L$ , mentre il primo rappresenta il numero totale di tali orbite, ovvero il numero di elettroni. Dunque l' effetto Meissner può essere spiegato da una corrente superficiale che scorre entro uno spessore  $\lambda_L$ , oppure dalla sovrapposizione delle orbite di raggio  $2\lambda_L$ . I due punti di vista sono equivalenti, proprio come nel caso dei materiali ferromagnetici.

Per quanto riguarda la suscettività magnetica, nello stato normale è data dalla formula di Landau:

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \mu_B^2 g(\varepsilon_F) = -\frac{n_s e^2}{4m_e c^2} (k_F^{-2}) \quad (3.15)$$

dove è stata usata la densità di stati di elettroni liberi  $g(\varepsilon_F) = 3n_s/2\varepsilon_F$  e  $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m_e$ . Nello stato superconduttivo perfettamente diamagnetico si ha

$$\chi_{London} = -\frac{1}{4\pi} = -\frac{n_s e^2}{4m_e c^2} (2\lambda_L)^{-2} \quad (3.16)$$

Dunque, elettroni in orbite di raggio  $2\lambda_L$  fanno sì che la suscettività magnetica sia quella necessaria per esibire diamagnetismo perfetto nello stato superconduttivo.

Ovviamente, la riduzione dell'energia cinetica nella formazione della coppia deve essere maggiore dell'aumento di energia potenziale coulombiana delle due buche, al fine di ridurre l'energia totale del sistema nello stato superconduttivo. Con una semplice considerazione si può anche capire perché l'espansione delle orbite non avvenga nello stato normale del materiale [9]. Possiamo interpretare la fase della funzione d'onda come la posizione dell'elettrone nell'orbita circolare. Nello stato superconduttivo le orbite mesoscopiche si sovrappongono, quindi è necessario che le diverse fasi siano correlate per evitare collisioni, questo corrisponde alla coerenza di fase macroscopica dei superconduttori. Nello stato normale, invece, le orbite non si sovrappongono e non è necessario che siano correlate, quindi ci sono molti modi diversi per scegliere le fasi delle singole orbite e l'entropia dello stato normale è maggiore rispetto al superconduttore. L'espressione dell'energia libera è  $F = E - TS$ , dunque, ad alte temperature, la maggiore entropia dello stato normale domina sulla minor energia del superconduttore impedendo la transizione. Per temperature sufficientemente basse, invece, prevale la minor energia dello stato superconduttivo, quindi l'energia libera del superconduttore è minore e la transizione può avvenire.

Il motivo per cui è importante che i portatori nello stato normale siano buche, da cui il nome "*hole superconductivity*", è che gli stati di elettrone libero sul fondo della banda hanno già una energia cinetica bassa e una funzione d'onda delocalizzata, quindi non trarrebbero grande vantaggio nell'unirsi in coppie per ridurre la propria energia cinetica. Gli stati verso la cima della banda, ovvero le buche, hanno elevata energia cinetica e funzioni d'onda compresse, dunque traggono il massimo vantaggio legandosi in coppie per diminuire l'energia cinetica.

L'espansione della funzione d'onda durante la transizione superconduttiva fornisce anche una naturale spiegazione dell'effetto Meissner, come vedremo nel prossimo paragrafo.

### 3.4 Effetto Meissner nella hole superconductivity

Come accennato nel paragrafo precedente, il processo di espansione delle orbite dal raggio  $k_F^{-1}$  al raggio  $2\lambda_L$  fornisce una semplice spiegazione dinamica dell'effetto Meissner [13]. Allargando la propria orbita in presenza di un campo magnetico i portatori acquisiscono una velocità tangenziale pari a

$$v_\theta = -\frac{qr}{2mc} H \quad (3.17)$$

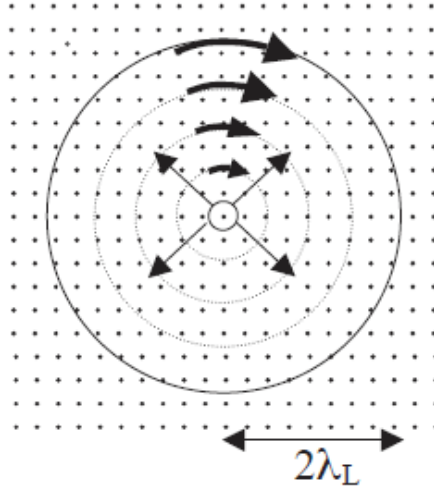
dove  $q$  e  $m$  sono la carica e la massa dei portatori e  $r$  il raggio dell'orbita, come mostrato in figura 3.6. Quando l'orbita raggiunge la massima ampiezza, ovvero  $r = 2\lambda_L$ , la velocità vale

$$v_\theta = -\frac{q\lambda_L}{mc} H \quad (3.18)$$

che corrisponde all'equazione (2.12), la velocità acquisita da una carica in orbita di raggio  $r$  quando il campo magnetico applicato varia da 0 a  $H$ .

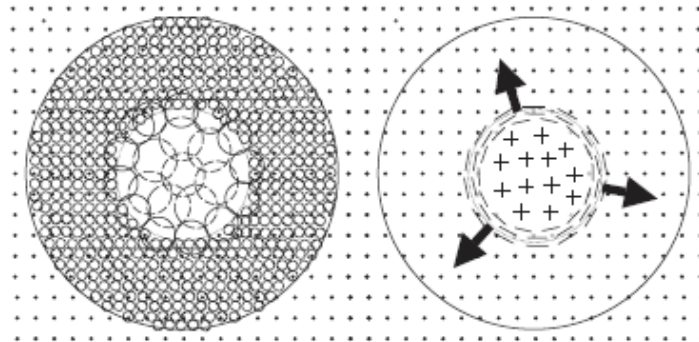
La velocità tangenziale acquisita genera a sua volta un campo magnetico tale da schermare il campo magnetico esterno. Ovviamente il contributo di una singola carica è trascurabile.

Consideriamo ora la crescita della fase superconduttiva all'interno di un cilindro. Nella regione



**Fig 3.6:** Espansione dell' orbita di un singolo portatore di carica, supposta positiva, immerso in un campo magnetico uscente dal foglio. Mentre allarga la propria orbita acquisisce una velocità tangenziale in senso orario che scherma parzialmente il campo esterno.

normale le orbite sono microscopiche, nel superconduttore hanno raggio  $2\lambda_L$  e vicino al confine di fase si stanno espandendo, come si vede in figura 3.7. La sovrapposizione delle orbite allargate da luogo ad una corrente che scorre in uno strato superficiale di spessore  $\lambda_L$  opponendosi al campo magnetico esterno, invece all' interno i moti si cancellano annullando la corrente. In questo processo è importante che ogni portatore sia influenzato solo dal campo magnetico esterno e non dal campo generato dalle altre cariche, al fine di raggiungere la velocità data dalla (3.18). In particolare, quando le orbite si espandono vicino al confine di fase inglobano alcune delle orbite microscopiche nello stato normale, diminuendo localmente il campo magnetico. Dunque se le nuove orbite si espandessero in presenza di un campo minore rispetto a quello esterno la loro velocità finale sarebbe inferiore alla (3.18) e non potrebbero generare un effetto Meissner completo.



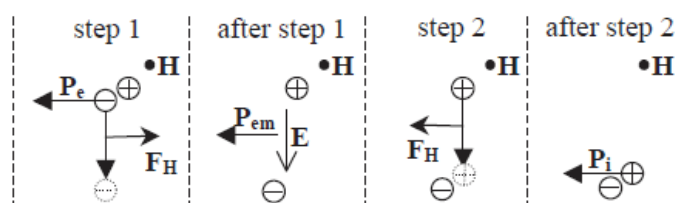
**Fig 3.7:** Nella regione superconduttiva le orbite hanno raggio  $2\lambda_L$ , nella regione normale hanno raggio  $k_F^{-1}$ , mentre al confine di fase sono in espansione (sinistra). L' espansione delle orbite genera un eccesso di carica negativa presso l' esterno del superconduttore, la sciando l' interno carico positivamente .

Questo è possibile perché le orbite microscopiche in espansione stanno per diventare parte dell'

unica funzione d'onda del superconduttore, e parti diverse della stessa funzione d'onda non si influenzano.

Vediamo ora come la teoria della "hole superconductivity" sia in grado di fornire una spiegazione alla conservazione del momento angolare e alla reversibilità dell'effetto Meissner, che erano stati discussi nel capitolo 2.

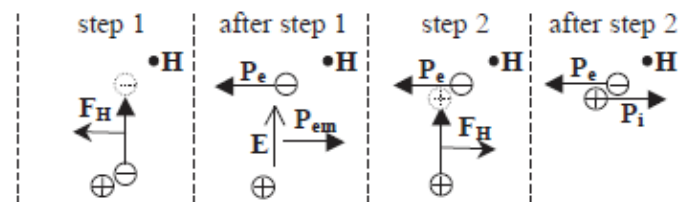
Qualsiasi meccanismo di scambio del momento tra elettroni e reticolo che involva collisioni è necessariamente fonte di irreversibilità e va quindi scartato. L'unico altro modo possibile per scambiare momento fra la supercorrente e gli ioni è mediante il campo elettromagnetico, e deve avvenire in due fasi. Nella prima fase il momento della supercorrente è trasferito al campo elettromagnetico, mentre nella seconda il campo trasferisce il momento al reticolo. Anche se le due fasi possono avvenire contemporaneamente, è utile trattarle come due processi distinti.



**Fig 3.8:** Illustrazione del meccanismo tramite il quale la supercorrente trasferisce il suo momento al reticolo nel processo II.

Come mostrato in figura 3.8, consideriamo il processo II trattato nel capitolo precedente, in cui il momento trasportato dalla supercorrente viene trasferito al reticolo, e la corrente si annulla nel passaggio alla fase normale. Inizialmente gli elettroni della supercorrente sono in moto con momento  $P_e$ . Nello step 1 lo spostamento del confine di fase comporta il moto di carica negativa verso l'interno, dunque la forza di Lorentz  $F_H$  rallenta gli elettroni fino a fermarli. Dopo lo step 1 gli elettroni sono fermi ed esiste un campo elettrico entrante, quindi il momento degli elettroni è stato convertito nel momento  $P_{em} = P_e$  del campo elettromagnetico. Nello step 2 la carica positiva si sposta verso l'interno e la forza di Lorentz le impartisce momento, in modo che alla fine dello step 2 tutto il momento meccanico sia posseduto dal reticolo  $P_i = P_e$ . Il momento del campo elettromagnetico finale è nullo perché  $E = 0$ .

Analogamente, con un meccanismo inverso è possibile spiegare anche il processo III, mostrato in figura 3.9.

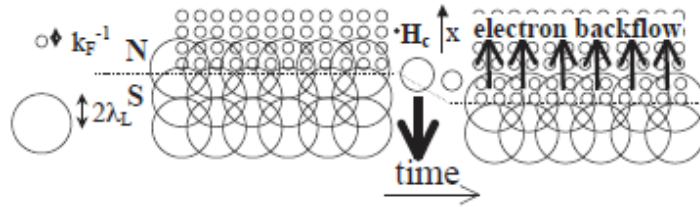


**Fig 3.9:** Illustrazione del meccanismo tramite il quale elettroni e reticolo acquisiscono momento opposto nel processo III.

Se al moto verso l'esterno del confine di fase è associato lo spostamento di carica negativa, si genera un campo elettrico radiale uscente, e la forza di Lorentz mette in movimento tangenziale

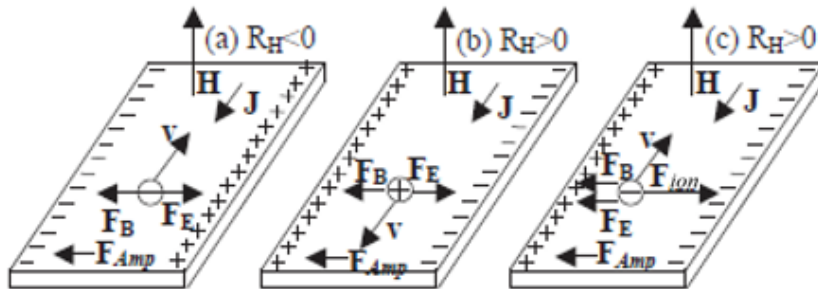
gli elettroni. Successivamente anche la carica positiva si sposterebbe all' esterno acquisendo momento in direzione opposta agli elettroni.

Un problema che sorge da queste considerazioni è che, in un solido, la carica positiva degli ioni non può spostarsi radialmente verso l' interno o l' esterno. Tuttavia grazie alle proprietà delle buche è possibile aggirare il problema. In particolare, le cariche negative delle figure 3.8 e 3.9 corrispondono agli elettroni della supercorrente, mentre le cariche positive non sono ioni del reticolo ma buche nello stato normale. Dunque lo spostamento del confine di fase comporta un moto radiale di carica sia negativa di elettroni superconduttori che positiva di buche normali. Il moto di carica negativa che accompagna lo spostamento del confine di fase è dovuto all' allargamento o restringimento delle orbite nella transizione. Invece, il movimento di carica positiva, come si vede in figura 3.10, è causato dal fatto che le orbite mesoscopiche del superconduttore si estendono anche nella regione normale, generando un riflusso di elettroni verso la regione normale che corrisponde ad un moto di buche in direzione opposta [12].



**Fig 3.10:** Mentre il confine di fase avanza verso la regione superconduttiva le orbite mesoscopiche si estendono nella regione normale causando un riflusso di elettroni negativi che corrisponde ad un moto di buche normali verso la regione superconduttiva.

Si dimostra, inoltre, che solo questo moto radiale di buche normali trasferisce momento tangenziale al reticolo, non quello degli elettroni. Consideriamo una barra percorsa da corrente come in figura 3.11, dove le forze sui portatori devono essere bilanciate. Quando il coefficiente di Hall è negativo la forza elettrica  $F_E$  e magnetica  $F_B$  sugli elettroni si bilanciano. Quando  $R_H > 0$  le forze sulle buche sono bilanciate, ma quelle sugli elettroni no, quindi è necessario che il reticolo eserciti una forza  $F_{ion}$  sugli elettroni. Questo implica che gli elettroni esercitano a loro volta una forza  $F_{Amp}$  sul reticolo.



**Fig 3.11:** Coefficiente di Hall e bilancio delle forze per materiali con coefficiente di Hall  $R_H$  negativo (a) e positivo (b),(c). Le forze elettriche e magnetiche sono rispettivamente  $F_E$  e  $F_B$ .  $F_{ion}$  è la forza che il reticolo esercita sugli elettroni e, di conseguenza,  $F_{Amp}$  è la forza che gli elettroni esercitano sugli ioni.

Come già detto, la forza totale  $\vec{F}_{tot}^k = \vec{F}_{ion}^k + \vec{F}_{est}^k$  esercitata dal reticolo e dai campi esterni sui

portatori della corrente deve essere nulla, quindi, ricordando la (2.18):

$$\sum_{occ} \vec{F}_{tot}^k = \sum_{occ} \frac{m_e}{m_k^*} \vec{F}_{est}^k = 0 \quad (3.19)$$

dove si somma sugli stati occupati. Nel caso di coefficiente di Hall negativo  $R_H < 0$  e banda quasi vuota possiamo assumere che la massa efficace sia indipendente da  $k$ , quindi  $m_k^* = m^*$ , da cui

$$\sum_{occ} \frac{m_e}{m_k^*} \vec{F}_{est}^k = \frac{m_e}{m_k^*} \sum_{occ} \vec{F}_{est}^k = 0 \quad (3.20)$$

dunque si ha

$$\sum_{occ} \vec{F}_{est}^k = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{occ} \vec{F}_{ion}^k \quad (3.21)$$

così la forza totale esercitata dal reticolo sui portatori nella direzione perpendicolare alla corrente è nulla, come la forza esercitata dai portatori sul reticolo.

Invece, per una banda quasi piena con  $R_H > 0$ , non possiamo assumere che la massa efficace sia indipendente da  $k$  per gli stati occupati, ma assumiamo  $m_k^* = -m^*$  per gli stati non occupati. Allora l'equazione (3.19) implica che

$$\sum_{occ} \vec{F}_{tot}^k = - \sum_{non\ occ} \frac{m_e}{m_k^*} \vec{F}_{est}^k = - \frac{m_e}{m^*} \sum_{non\ occ} \vec{F}_{est}^k = 0 \quad (3.22)$$

quindi dalla (2.18) e (3.22) si ottiene

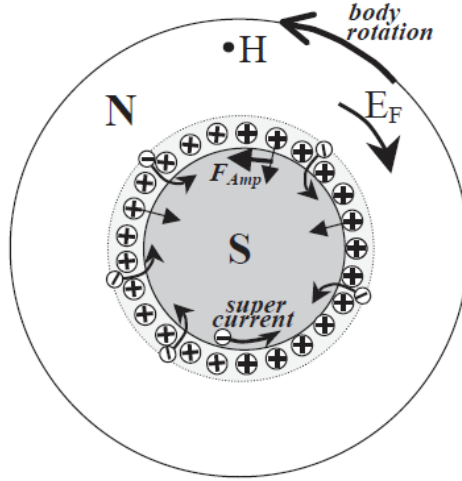
$$\sum_{occ} \vec{F}_{ion}^k = - \sum_{occ} \vec{F}_{est}^k = - \sum_{tot} \vec{F}_{est}^k + \sum_{non\ occ} \vec{F}_{est}^k = -2Ne\vec{E}_F \neq 0 \quad (3.23)$$

dove  $N$  è il numero di punti nella zona di Brillouin. L'equazione (3.23) mostra che, quando  $R_H > 0$ , il reticolo esercita una forza sui portatori di corrente che è perpendicolare alla corrente stessa e anche i portatori esercitano una forza  $\vec{F}_{Amp}$  sul reticolo in direzione perpendicolare alla corrente. In altre parole i portatori trasferiscono momento al reticolo. Questa forza amperiana  $\vec{F}_{Amp}$ , nel caso  $R_H < 0$  deriva dalla semplice attrazione elettrostatica degli ioni positivi, ma non c'è forza esercitata dai portatori sul reticolo, quindi non c'è scambio di momento tra cariche in moto e ioni [16].

Questo è il motivo fondamentale per cui i portatori nello stato normale devono essere buche, altrimenti non sarebbe possibile scambiare momento tra la supercorrente e il reticolo.

Vediamo adesso come questi concetti si applicano ai processi II e III descritti in precedenza. In figura 3.12 è mostrato come la supercorrente sia fermata senza dissipazione di energia nel processo II, quando il cilindro torna nello stato normale. Durante la transizione il confine di fase si muove verso l'interno, generando un moto radiale entrante di carica sia negativa che positiva. Gli elettroni della supercorrente che si spostano verso l'interno sono fermati dalla forza di Lorentz in senso orario. Contemporaneamente le buche normali si spostano radialmente verso l'interno trasferendo momento angolare al cilindro in senso antiorario. La forza  $F_{Amp}$  in senso antiorario in figura 3.12 è la stessa di figura 3.11(c) verso sinistra.

In questo modo il momento angolare antiorario posseduto dalla supercorrente è trasferito al cilindro senza che questo comporti collisioni irreversibili. In particolare, come si vede in figura 3.13, se il confine di fase è situato in  $x_0(t)$  e si sta muovendo verso il basso ad una velocità  $\dot{x}_0$ , si induce un campo elettrico nella direzione  $-\hat{y}$  nei pressi del confine di fase, dato da



**Fig 3.12:** Transizione da stato superconduttivo a normale in presenza di un campo magnetico, come avviene nel processo II. Il moto verso l'interno del confine di fase è accompagnato dallo spostamento radiale di elettroni della supercorrente che vengono così fermati e dal moto radiale di buche normali che trasferiscono il momento angolare al reticolo.

$$E_y = \frac{\dot{x}_0}{c} H \quad (3.24)$$

La corrente  $J_x$  è causata dal riflusso di elettroni e corrisponde alla corrente di figura 3.11(c) e vale  $J_x = n_h |e| \dot{x}_0$ , dove  $n_h$  è la concentrazione di buche. Gli elettroni superconduttori vicino al confine di fase hanno velocità

$$\vec{v}_y = \frac{e}{m_e c} \lambda_L H \hat{y} \quad (3.25)$$

e energia cinetica

$$\varepsilon_{kin} = \frac{1}{2} m_e v_y^2 = \frac{1}{n_s} \frac{H^2}{8\pi} \quad (3.26)$$

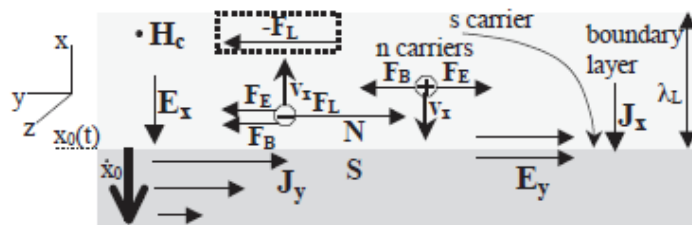
Un elettrone che passa dallo stato superconduttivo allo stato normale diminuendo il raggio della sua orbita è come se si muovesse di  $\lambda_L$  ad una elevata velocità  $v_x$  in direzione  $-\hat{x}$  in un tempo  $\lambda_L/v_x$ , sotto l'azione di una forza di Lorentz magnetica  $(e/c)v_x H$ , quindi la sua variazione di momento è

$$\Delta p_y = \frac{e}{c} \lambda_L H \quad (3.27)$$

Questa variazione è in direzione  $-\hat{y}$  e cancella esattamente il momento degli elettroni nella supercorrente in direzione  $+\hat{y}$ . Queste considerazioni si basano sul fatto che la velocità  $v_x$  sia molto maggiore di  $\dot{x}_0$ , in modo che l'azione del campo elettrico indotto  $E_y$  in questo breve tempo sia trascurabile. L'energia cinetica dell'equazione (3.26) che l'elettrone ha perso è l'energia di condensazione, ovvero il costo in energia per portare l'elettrone dallo stato superconduttivo allo stato normale. Allo stesso tempo, il riflusso di elettroni si muove di  $\lambda_L$  in direzione  $\hat{x}$  con velocità  $\dot{x}_0$  nel tempo  $\Delta t = \lambda_L/\dot{x}_0$ . Il momento trasferito al reticolo in questo processo è  $\Delta p_y =$

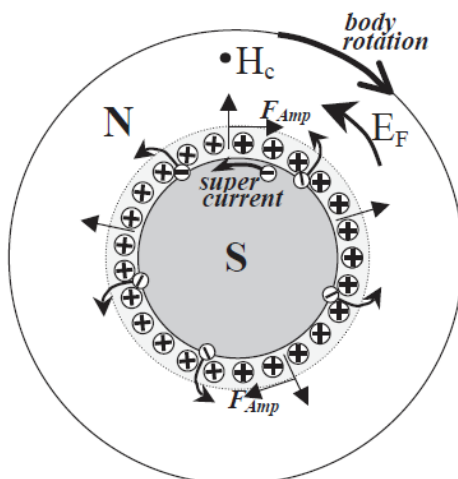


$F_E \Delta t = e E_y \Delta t = (e/c) \lambda_L H$  in direzione  $\hat{y}$ , lo stesso momento che un elettrone ha perso passando allo stato normale dell' equazione (3.27). Il risultato finale, per il corpo cilindrico, è che la supercorrente si è annullata senza dissipazione di calore e il corpo ruota in senso antiorario.



**Fig 3.13:** Forze agenti durante la transizione da stato superconduttivo a normale del processo II. La forza che il reticolo esercita sugli elettroni è  $F_{ion} = F_L$  e la forza che questi esercitano sul reticolo è posta nel riquadro tratteggiato  $F_{Amp} = -F_L$

Il processo III, ovvero il passaggio da stato normale a superconduttivo, può essere spiegato con le stesse considerazioni, invertendo le direzioni del moto di figura 3.12. Uno schema del processo III è dato in figura 3.14.



**Fig 3.14:** Transizione da stato normale a superconduttivo in presenza di un campo magnetico, come avviene nel processo III. Il moto verso l' esterno del confine di fase è accompagnato dallo spostamento radiale di elettroni delle orbite in espansione, che vengono così messi in rotazione, e dal moto radiale di buche normali che trasferiscono il momento angolare al reticolo.

Dunque la teoria proposta da Hirsch della "hole superconductivity" è in grado di fornire una spiegazione dinamica dell' effetto Meissner che rispetta la conservazione del momento angolare e la reversibilità della trasformazione osservata sperimentalmente. L' elemento fondamentale di questo meccanismo sta nel fatto che i portatori nello stato normale sono buche, altrimenti non sarebbe possibile trasferire momento angolare fra la supercorrente e il reticolo e la corrente si dissiperebbe in modo irreversibile. Ha un ruolo chiave anche la variazione del raggio dell' orbita degli elettroni nel passaggio di fase, questo fornisce il movimento radiale di carica necessario affinché la forza di Lorentz magnetica metta in rotazione gli elettroni della supercorrente o li rallenti fino a fermarli.

# Conclusioni

Sicuramente la teoria BCS rappresenta un passo fondamentale per la comprensione della superconduttività, e tutt' ora rappresenta il punto di riferimento nel suo ambito ed è la teoria ritenuta attualmente valida. Tuttavia, da quando venne formulata nel 1957 a oggi, sono stati scoperti nuovi materiali e composti non descrivibili dalla teoria tradizionale. È evidente dunque che BCS non sia una teoria esaustiva e universale della superconduttività. Sebbene sia in grado di descrivere i superconduttori convenzionali e abbia introdotto elementi fondamentali nella comprensione dei fenomeni superconduttivi, come le coppie di Cooper e il gap energetico, non è in grado di affrontare il problema della superconduttività ad alta temperatura, per il quale esistono varie teorie alternative in grado di descrivere diverse classi di materiali. Nonostante le diverse teorie, il meccanismo alla base dei superconduttori ad alta temperatura non è ancora chiaro, e questo rallenta la ricerca di materiali con temperature critiche sempre maggiori, i quali vengo spesso scoperti tramite regole empiriche. Siccome tutti i superconduttori esibiscono alcune proprietà comuni, come la resistenza nulla e l' effetto Meissner, è ragionevole pensare che vi sia un unico meccanismo in grado di spiegare queste caratteristiche in tutte le classi di materiali. Sebbene sia auspicabile poter disporre di una teoria in grado di descrivere la superconduttività sia a bassa che alta temperatura, esiste una grande varietà di superconduttori e questo rende estremamente complicato elaborare una teoria in grado di racchiuderli tutti. Inoltre alcuni materiali diventano superconduttori solo se sottoposti a elevate pressioni, altri solo se disposti in film sottili o colpiti da radiazione. Dunque non è solo la composizione chimica ad essere fondamentale, ma anche altre variabili esterne come pressione o radiazione.

In questa tesi sono stati esposti gli aspetti principali delle critiche mosse da Hirsch nei confronti di BCS. Secondo il fisico argentino, infatti, all' interno del *framework* tradizionale non è possibile fornire una spiegazione soddisfacente dell' effetto Meissner e della reversibilità della transizione superconduttiva. Effettivamente, se la transizione avviene in presenza di campo magnetico costante, come nei processi II e III trattati nel capitolo 2, non esiste un campo elettrico indotto in grado di mettere in moto le cariche in modo da generare una corrente che schermi il campo magnetico esterno. Inoltre evidenze sperimentali mostrano che la transizione superconduttiva è reversibile, dunque è necessario spiegare come la supercorrente possa arrestarsi senza dissipazione di calore. La spiegazione fornita da BCS non tiene conto di questi fattori. I processi II e III, tuttavia, non sono ancora stati testati sperimentalmente, a differenza del processo I descrivibile anche da BCS. Dunque le considerazioni fatte riguardo questi due casi sono pure assunzioni, seppur ragionevoli, non verificate sperimentalmente.

Una giustificazione dell' effetto Meissner all' interno di BCS potrebbe essere data dalla rottura di simmetria nella trasformazione [3]. Nel caso di rottura *spontanea* di questa simmetria di gauge, si può dimostrare che il campo elettromagnetico nel superconduttore acquisisce una "massa efficace", dunque l' interazione diventa a corto raggio e si attenua esponenzialmente al suo interno. Questo è esattamente l' effetto Meissner. Siccome tale rottura avverrebbe solo in presenza di un campo magnetico, si potrebbe discutere se si tratti veramente di rottura *spontanea*. Se così fosse, per la natura stessa delle rotture spontanee di simmetria, una perturbazione arbitrariamente piccola darebbe inizio alla corrente di Meissner. Se, invece, questo non fosse il caso,

allora la critica mossa da Hirsch non potrebbe essere contrastata con l'argomento della rottura di simmetria. Queste considerazioni potrebbero rappresentare un argomento avanzato per futuri approfondimenti.

La teoria alternativa proposta da Hirsch, detta "*hole superconductivity*", racchiude al suo interno gli elementi necessari per giustificare sia il meccanismo alla base dell'effetto Meissner che l'annullamento della supercorrente senza dissipazione di energia. In questa tesi non è stata studiata la "*hole superconductivity*" nella sua totalità, ma sono stati analizzati solo gli aspetti rilevanti ai fini della critica mossa nei confronti di BCS. Secondo questa teoria, tra i fattori imprescindibili per poter fornire una spiegazione consistente dei fenomeni citati vi sono la riduzione di energia cinetica, associata al moto radiale di carica, e i portatori positivi nello stato normale, che si liberano delle interazioni con gli ioni nella transizione superconduttiva, diventando negativi simili ad elettroni liberi. Queste caratteristiche, secondo Hirsch, sono universali e devono appartenere ad ogni superconduttore. A sostegno di queste affermazioni vi è la verifica sperimentale dell'inversione del coefficiente di Hall  $R_H$  in alcuni materiali. In certi superconduttori cuprati è stata osservata un'inversione di  $R_H$  da positivo, per  $T > T_C$ , a negativo, per  $T < T_C$ . Questo può indicare il cambiamento della natura dei portatori come sostenuto nella "*hole superconductivity*". Tuttavia, in generale, i superconduttori cuprati, come anche altri, non presentano questa inversione di segno, dunque non è sempre vero che la carica dei portatori superconduttivi sia negativa. È vero però che spesso i materiali superconduttivi con temperature critiche più elevate hanno coefficiente di Hall positivo. Dunque anche la pretesa di universalità della "*hole superconductivity*" potrebbe non essere del tutto valida.

Purtroppo non sono ancora state effettuate sufficienti verifiche sperimentali riguardanti la teoria di Hirsch. Per smentire la sua proposta sarebbe sufficiente trovare un superconduttore in cui le buche nello stato normale non contribuiscono in alcun modo alla conduzione. In accordo con le previsioni di Hirsch, invece, sarebbe l'osservazione di un campo elettrico all'interno di un superconduttore. Una tale misurazione era stata effettuata dai fratelli London senza successo. Con la strumentazione attuale molto più sensibile si potrebbero ottenere risultati più accurati. In generale, le teorie che descrivono i superconduttori non convenzionali non mettono in dubbio la validità di BCS, mentre la critica mossa da Hirsch è incentrata su meccanismi contrastanti con il *framework* tradizionale anche per quanto riguarda i materiali convenzionali.

Possiamo concludere che, sebbene BCS non sia una teoria universale della superconduttività, non sembra che l'alternativa proposta da Hirsch disponga dei mezzi sufficienti per prenderne il posto. La "*hole superconductivity*" introduce fattori interessanti che hanno il pregio di fornire un meccanismo dettagliato per spiegare la generazione e annullamento delle supercorrenti, ma mancano ancora adeguate verifiche sperimentali per prendere una posizione definitiva. Inoltre, ritenere che esista un meccanismo in grado di spiegare la superconduttività in tutti i materiali è ragionevole, ma non è detto che sia possibile, data la grande varietà di superconduttori esistenti.

# Bibliografia

- [1] John Bardeen, Leon N Cooper, and John Robert Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175, 1957.
- [2] Loris Ferrari. Appunti per il corso di complementi di struttura della materia. 2015.
- [3] Jeffrey Goldstone. Field theories with «superconductor» solutions. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, 19(1):154–164, 1961.
- [4] JE Hirsch. Hole superconductivity. *Physics Letters A*, 134(7):451–455, 1989.
- [5] JE Hirsch. Why holes are not like electrons. ii. the role of the electron-ion interaction. *Physical Review B*, 71(10):104522, 2005.
- [6] JE Hirsch. The fundamental role of charge asymmetry in superconductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(1-3):21–26, 2006.
- [7] JE Hirsch. The missing angular momentum of superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(23):235233, 2008.
- [8] JE Hirsch. Bcs theory of superconductivity: it is time to question its validity. *Physica Scripta*, 80(3):035702, 2009.
- [9] JE Hirsch. Electromotive forces and the meissner effect puzzle. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 23(3):309–317, 2010.
- [10] JE Hirsch. Explanation of the meissner effect and prediction of a spin meissner effect in low and high tc superconductors. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 470:S955–S956, 2010.
- [11] JE Hirsch. Kinetic energy driven superfluidity and superconductivity and the origin of the meissner effect. *Physica C: Superconductivity*, 493:18–23, 2013.
- [12] JE Hirsch. The disappearing momentum of the supercurrent in the superconductor-to-normal phase transformation. *EPL (Europhysics Letters)*, 114(5):57001, 2016.
- [13] JE Hirsch. On the dynamics of the meissner effect. *Physica Scripta*, 91(3):035801, 2016.
- [14] JE Hirsch. On the reversibility of the meissner effect and the angular momentum puzzle. *Annals of Physics*, 373:230–244, 2016.
- [15] JE Hirsch. Momentum of superconducting electrons and the explanation of the meissner effect. *Physical Review B*, 95(1):014503, 2017.
- [16] JE Hirsch. Towards an understanding of hole superconductivity. In *High-Tc Copper Oxide Superconductors and Related Novel Materials*, pages 99–115. Springer, 2017.

- [17] Charles Kittel and Ching-yao Fong. *Quantum theory of solids*, volume 3. Wiley New York, 1963.
- [18] Michael Tinkham. *Introduction to superconductivity*. Courier Corporation, 2004.