

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

# Teoria della superconduttività e soluzione numerica dell'equazione della gap BCS

Relatore:  
Prof. Cesare Franchini

Presentata da:  
Alessandro Ciavatta

Correlatore:  
Dott. Domenico Di Sante

Anno Accademico 2020/2021

## Introduzione

La superconduttività è uno stato della materia caratterizzato dall'assenza di resistività DC. Durante la transizione di fase il materiale espelle dall'interno il campo magnetico applicato, diventando un perfetto diamagnete; questo è noto come effetto Meissner-Ochsenfeld. La prima teoria presentata in questa tesi è la teoria di London, che spiega l'effetto Meissner all'interno delle due equazioni fenomenologiche di London. In seguito viene presentata la teoria di Ginzburg-Landau, che estende la teoria di Landau sulle transizioni di fase del secondo ordine e ricava una dipendenza della densità dei portatori superconduttivi dai parametri termodinamici. Infine viene descritta la teoria microscopica BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer), che supponendo l'interazione elettrone-elettrone attrattiva riesce a dimostrare l'esistenza di un gap energetico, fornendo una spiegazione microscopica alle teorie fenomenologiche. L'equazione che esplicita la dipendenza dell'energia di gap dalla temperatura è stata risolta numericamente tramite un codice in Python.

# Indice

<b>1</b>	<b>Teorie fenomenologiche dei superconduttori</b>	<b>3</b>
1.1	Fenomenologia dei superconduttori . . . . .	3
1.2	Tipologie di superconduttori . . . . .	4
1.3	La teoria di London . . . . .	4
1.4	Rigidità della funzione d'onda . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Teoria di Ginzburg-Landau</b>	<b>9</b>
2.1	GL per superfluidi neutri . . . . .	10
2.2	GL per superconduttori . . . . .	13
2.3	Quantizzazione del flusso . . . . .	15
2.4	Meccanismo di Anderson-Higgs . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Teoria BCS</b>	<b>19</b>
3.1	Instabilità di Cooper . . . . .	19
3.2	Origine dell'interazione attrattiva . . . . .	22
3.3	Equazione della gap per $T = 0$ . . . . .	30
3.4	Equazione della gap per $T > 0$ . . . . .	34
3.5	Risoluzione numerica . . . . .	40

# 1 Teorie fenomenologiche dei superconduttori

## 1.1 Fenomenologia dei superconduttori

Lo stato superconduttivo è proprio di alcuni elementi e composti, per i quali al di sotto di una temperatura critica  $T_c$  avviene una transizione di fase che modifica le caratteristiche del materiale nel modo seguente:

- Effetto Meissner [1]: Il campo magnetico esterno viene schermato perfettamente e durante la transizione si assiste ad una completa espulsione del campo magnetico dall'interno del materiale. Denotando con  $H$  il campo interno, questo processo diminuisce l'energia di  $H^2/8\pi$  per unità di volume e suggerisce che possa esistere un campo critico  $H_c$  sopra il quale lo stato superconduttivo viene distrutto.
- Assenza di resistività in DC: Dalla legge di Ohm  $\mathbf{E} = \rho\mathbf{j} = 0$  e dalla legge di Faraday  $0 = \nabla \times \mathbf{E} = -\partial\mathbf{B}/\partial t$  si ha che per un conduttore perfetto il campo magnetico interno rimane costante nel tempo. Questo tuttavia non è sufficiente a spiegare l'effetto Meissner, che richiede  $\mathbf{B} = 0$  all'interno.
- Discontinuità nel calore specifico a volume costante: Rispetto ai metalli convenzionali, che hanno un contributo  $C \propto T$  di tipo elettronico (trascurando il contributo  $C \propto T^3$  di tipo fononico), i superconduttori sono caratterizzati da  $C = k_B e^{-1.76T_c/T}$  per  $T < T_c$ . Da questa anomalia deriva una discontinuità nel calore specifico, che caratterizza transizioni di fase del second'ordine.

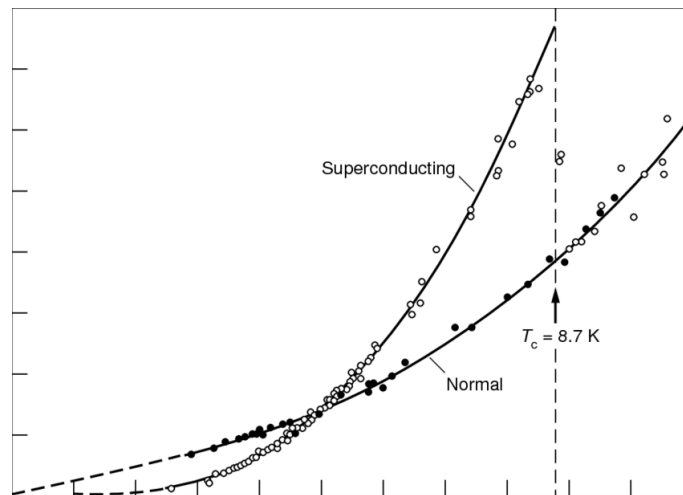


Figura 1: Confronto tra il calore specifico in funzione della temperatura nello stato normale e superconduttivo per il niobio. I punti in nero sono riferiti allo stato normale, misurato anche al di sotto della temperatura critica, applicando un campo maggiore del campo critico  $H_c$ . [2]

A basse temperature, il comportamento lineare del calore specifico nei metalli riflette la possibilità per un gas di elettroni di creare eccitazioni elettrone-buca arbitrariamente vicine all'energia di Fermi  $E_F$ . Il comportamento esponenziale nei superconduttori invece fa presagire che sia necessaria almeno una certa energia di gap  $2\Delta$  per creare un'eccitazione. Questo gap è responsabile anche dei seguenti comportamenti: i fotoni creano eccitazioni per  $\hbar\omega \geq 2\Delta$ ; è necessaria una tensione maggiore di  $\Delta/e$  per superare una barriera isolante interposta tra un superconduttore e un metallo normale tramite effetto tunnel.

## 1.2 Tipologie di superconduttori

Partendo dalla scoperta di Onnes [3] (1911) della superconduttività nel mercurio sotto i 4.2 K, si è notato che parecchi elementi poco conduttivi possedevano questa fase. Recentemente sono stati scoperti alcuni composti in grado di raggiungere temperature critiche anche abbastanza superiori al punto di ebollizione dell'azoto liquido. I superconduttori si dividono in due tipi a seconda del valore di  $H_c$ : i superconduttori di tipo I sono generalmente composti elementari e presentano un campo critico minore di 1 T e temperature critiche inferiori ai 10 K; i superconduttori di tipo II sono generalmente leghe e ceramiche e presentano due campi critici. Per  $H < H_{c1}$  si ha l'effetto Meissner, per  $H_{c1} < H < H_{c2}$  si ha uno stato misto in cui si formano aree di metallo normale che fanno penetrare parzialmente il flusso magnetico. Vi è una proporzionalità tra i campi  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , discussa brevemente in seguito. Tipicamente  $H_{c2}$  è superiore al Tesla. La teoria microscopica presentata in questa tesi affronta soltanto i superconduttori classici di tipo I.

## 1.3 La teoria di London

La prima teoria sviluppata per spiegare fenomenologicamente le evidenze sperimentali dell'effetto Meissner è quella dei fratelli London. Supponiamo che all'interno del superconduttore ci siano elettroni non superconduttivi con densità  $n_n$  e una specie superconduttiva di densità  $n_s$ . Gli elettroni secondo il modello di Drude seguono la legge di Ohm  $\mathbf{j}_n = \sigma \mathbf{E}$ , dove  $\sigma = n_n e^2 \tau / m$  e  $\tau$  è il tempo di rilassamento, dell'ordine di  $10^{-14}$  s. La seconda specie ha invece un tempo di rilassamento  $\tau \rightarrow \infty$ , per cui le particelle possono essere indefinitamente accelerate dal campo elettrico:

$$\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (1.3.1)$$

che rappresenta l'equazione di Newton, dove  $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$  è la densità di corrente. Questa è la prima equazione dei fratelli London, che formularono nel 1935 [4] il primo modello

fenomenologico sulla superconduttività. Applicando il rotore otteniamo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \nabla \times \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} \right] = 0, \quad (1.3.2)$$

valida quindi per conduttori perfetti. Tuttavia, per riuscire a tener conto dell'effetto Meissner è necessario non solo che il campo all'interno delle parentesi sia costante, ma che sia nullo, da cui deriva la seconda equazione di London:

$$\nabla \times \mathbf{j}_s + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} = 0 \quad (1.3.3)$$

È possibile riformulare le due equazioni di London in termini del potenziale vettore magnetico  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}, \quad (1.3.4)$$

che si riduce all'Eq. (1.3.3) applicando il rotore. Sfruttando la legge di Ampère in condizioni stazionarie e la legge di Gauss per il campo magnetico, dalla seconda equazione di London si ha:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s \quad (1.3.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.3.6)$$

$$\frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B} = -\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla^2 \mathbf{B} - \nabla \nabla \cdot \mathbf{B} = \nabla^2 \mathbf{B} \quad (1.3.7)$$

da cui otteniamo, come soluzione, che il campo magnetico tangenziale viene smorzato esponenzialmente:

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_{ext} e^{-x/\lambda_L}, \quad (1.3.8)$$

dove  $\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$  viene chiamata lunghezza di penetrazione (*penetration depth*) e  $x$  è la distanza dalla superficie del superconduttore. Tipicamente  $\lambda_L$  è dell'ordine dei nanometri, da cui segue l'effetto Meissner.

Dal principio di indeterminazione,  $\delta x \delta p \sim \hbar$ ; supponendo inoltre l'esistenza di un gap energetico  $\delta E = \Delta \ll E_F$  si ha una seconda lunghezza caratteristica [5]:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta}. \quad (1.3.9)$$

$\xi_0$  è chiamata lunghezza di coerenza (*coherence length*) e definisce l'estensione spaziale della funzione d'onda riferita alla specie superconduttiva. Poiché  $\mathbf{j}_s$  varia apprezzabilmente in un intervallo  $\lambda_L$ , deve essere  $\lambda_L \gg \xi_0$  affinché le equazioni di London siano

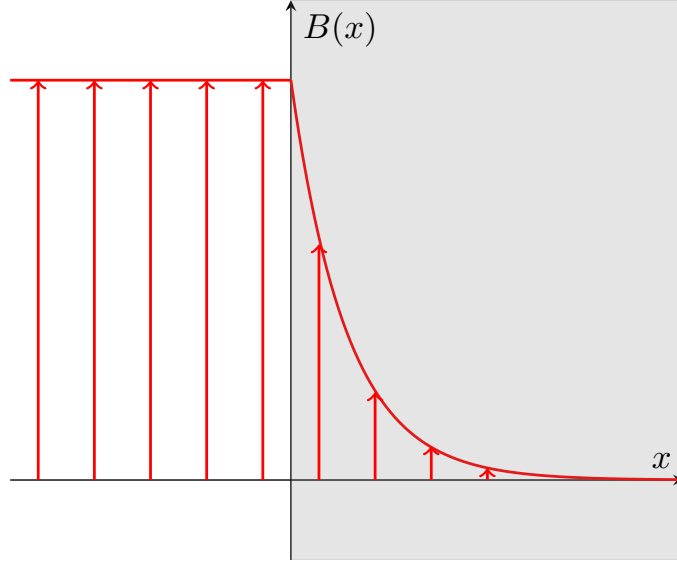


Figura 2: Rappresentazione dell'effetto Meissner: il superconduttore occupa la regione colorata in grigio.

valide. Per i superconduttori di tipo I,  $\lambda_L$  è dell'ordine delle centinaia di Å e  $\xi_0$  è dell'ordine di  $10^4$  Å, per cui è necessario sostituire le equazioni di London con una forma non locale. Nei superconduttori di tipo II, invece,  $\lambda_L \gg \xi_0$  e il comportamento locale è rispettato. Per la forma non locale Pippard avanzò la seguente proposta:

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = -\frac{3e^2 n_s}{4\pi \xi_0 m c} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}'))}{\rho^4} e^{-\rho/\xi} \quad (1.3.10)$$

dove  $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ,  $\mathbf{A}$  è il potenziale magnetico definito da  $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$  e, denotando con  $l$  il cammino libero medio,  $1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l$ . Nel limite  $\lambda_L \gg \xi_0$  si ritorna ad un'equazione locale, infatti si ha che  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \simeq \mathbf{A}(\mathbf{r}')$  e quindi:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = -\frac{3e^2 n_s}{4\pi \xi_0 m c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\cos^2(\theta) e^{-\rho/\xi}}{\rho^2} = -\frac{\xi e^2 n_s}{\xi_0 m c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

che è equivalente all'Eq. (1.3.4) nel limite  $l \rightarrow \infty$ . Poiché  $\xi < \xi_0$  nei superconduttori di tipo II si ha un leggero aumento della lunghezza di penetrazione. Nel caso invece in cui  $\lambda_L \ll \xi_0$ , nei pressi della superficie il campo mediato su una distanza  $\xi$  è molto minore del campo locale, per cui la lunghezza di penetrazione aumenta notevolmente rispetto a quanto previsto dalla seconda equazione di London. Nei superconduttori di tipo II il rapporto tra i campi critici  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  è proporzionale al rapporto tra lunghezza di penetrazione e lunghezza di coerenza, quindi affinché si possa assistere alla comparsa dello stato misto deve essere  $\lambda_L \gg \xi_0$ , come assunto in precedenza.



## 1.4 Rigidità della funzione d'onda

Il comportamento delle cariche superconduttive può essere determinato imponendo l'equazione di continuità

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (1.4.1)$$

dove la densità  $\rho$  è interpretabile come  $e|\psi|^2$ , chiedendo a  $\psi$  di soddisfare l'equazione di Schrödinger nel caso di una hamiltoniana in presenza di campo elettromagnetico

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right)^2 + eV(\mathbf{R}), \quad (1.4.2)$$

determinando così la corrente associata a  $\psi$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= e \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) \quad (1.4.3) \\ \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} (\psi^* (H\psi) - (H\psi)^* \psi) = \\ &= \frac{1}{2mi\hbar} \left[ \psi^* \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi - \left( \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi \right)^* \psi \right] = \\ &= \frac{1}{2mi} \left[ -\hbar (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{ie}{c} (\psi^* (\mathbf{A} \cdot \nabla \psi + \nabla \cdot (\mathbf{A} \psi)) + \psi (\mathbf{A} \cdot \nabla \psi^* + \nabla \cdot (\mathbf{A} \psi^*))) \right] \end{aligned}$$

Poiché il potenziale magnetico non è univocamente definito – infatti la trasformazione di gauge elettromagnetica lascia invariati i campi  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  – si può richiedere la condizione di stazionarietà  $\nabla \cdot \mathbf{j}_s \simeq 0$ , che si traduce grazie all'Eq. (1.3.4) in  $\nabla \cdot \mathbf{A} \simeq 0$ . In questo contesto la condizione prende il nome di gauge di London. Proseguendo i calcoli si ottiene dall'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \left\{ -\frac{i\hbar e}{2m} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] - \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A} \right\}. \quad (1.4.4)$$

Il termine all'interno delle graffe non può che essere la corrente  $\mathbf{j}$ . Essa è la somma di due contributi: il termine a sinistra è chiamato corrente paramagnetica, il termine a destra corrente diamagnetica. Quest'ultimo non è altro che la corrente definita dalla seconda equazione di London, scritta nella forma dell'Eq. (1.3.4); per cui è necessario che il primo termine sia nullo. London ipotizzò che la funzione d'onda  $\psi$  fosse rigida, ovvero non contenesse termini in  $\mathbf{A}$ , perlomeno al prim'ordine. Questo significa che, chiamando  $\mathbf{j}_p$  il primo termine,  $\mathbf{0} = \mathbf{j}_p(\mathbf{0}) = \mathbf{j}_p(\mathbf{A})$  per campi poco intensi. Il secondo termine contiene esplicitamente  $\mathbf{A}$  al prim'ordine, quindi si annulla solo se il campo applicato è nullo. All'origine della rigidità ci può essere l'esistenza del gap energetico, per il quale la distanza tra il primo stato eccitato e lo stato fondamentale  $E_f - E_0 \geq 2\Delta$  è sempre

finita. Aggiungendo una perturbazione  $H'$  del prim'ordine in  $\mathbf{A}$  lo stato fondamentale  $|0\rangle$  diventa [6]:

$$|0'\rangle = |0\rangle + \sum_{f \neq 0} |f\rangle \frac{\langle f|H'|0\rangle}{E_0 - E_f}. \quad (1.4.5)$$

Per  $A \rightarrow 0$ ,  $\langle f|H'|0\rangle$  diventa infinitesimo mentre il denominatore rimane finito, per cui  $0 = \langle 0|j_p|0\rangle \simeq \langle 0'|j_p|0'\rangle$ , supponendo la rigidità di  $\psi$ . Il momento canonico segue anch'esso lo stesso meccanismo: in condizioni di stazionarietà e in assenza di campo magnetico ci aspettiamo  $\langle \mathbf{P} \rangle = 0$ ; la rigidità di  $\psi$  impone anche che in presenza di  $\mathbf{A}$  la condizione rimanga valida. Quindi si ottiene direttamente l'Eq. (1.3.4) da

$$0 = \langle mv - \frac{e}{c}\mathbf{A} \rangle = -\frac{m}{ne}\mathbf{j} - \frac{e}{c}\mathbf{A}. \quad (1.4.6)$$

## 2 Teoria di Ginzburg-Landau

La teoria di London lascia aperti numerosi interrogativi. Innanzitutto non tiene conto di alcuna variazione spaziale di  $|\psi|^2$ , inoltre non è esplicitata nessuna dipendenza dalle variabili termodinamiche come la temperatura. La brusca variazione nel comportamento macroscopico del materiale in prossimità della temperatura critica è sicuramente manifestazione di una transizione di fase. Landau introdusse una metodologia teorica per trattare queste situazioni: viene definito per prima cosa un parametro d'ordine, non nullo solo al di sotto della temperatura critica. Si costruisce in seguito l'energia libera corrispondente al fenomeno in esame, dipendente dal parametro d'ordine e dalla temperatura. In prossimità della temperatura critica è possibile sviluppare in serie l'energia libera, tenendo solo i termini permessi dalla simmetria del sistema. La condizione di equilibrio si ha minimizzando l'energia libera rispetto al parametro d'ordine. Durante la transizione di fase il minimo, che identifica il valore del parametro d'ordine, si sposta verso valori non nulli. La frazione  $n_s$  di fluido superconduttore è un ottimo parametro d'ordine in quanto rispetta la definizione. La teoria di Ginzburg-Landau (GL) [7] sceglie come parametro d'ordine la funzione d'onda complessa  $\psi$  che rappresenta lo stato del superconduttore mediato su una lunghezza di coerenza, tale che  $|\psi|^2$  è proporzionale a  $n_s$ . Nel caso in cui  $\psi$  è uniforme, l'energia libera è sviluppabile in serie di  $\psi$  e  $\psi^*$ ; tuttavia la fase di  $\psi$  non è un'osservabile, quindi l'energia può dipendere solo da  $|\psi|$ . Inoltre, le potenze dispari non sono incluse per conservare la differenziabilità dell'energia libera  $F$  per  $\psi = 0$ :

$$F = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \mathcal{O}(|\psi|^6), \quad (2.0.1)$$

prendendo come riferimento l'energia libera nello stato normale nulla. Per evitare che  $F$  possa avere un minimo senza assumere valori arbitrariamente negativi è necessario imporre  $\beta > 0$ . Per  $\alpha \geq 0$  abbiamo che la condizione di minimo si ha per  $\psi = 0$ , quindi in tal caso ci troviamo a  $T > T_c$ . Nel caso in cui  $\alpha < 0$  si ha invece un minimo (Fig. (3)):

$$\frac{\partial F}{\partial |\psi|} = 2|\psi|(\alpha + \beta|\psi|^2) = 0, \quad (2.0.2)$$

dove  $\psi = 0$  è un massimo e  $|\psi| = \sqrt{-\alpha/\beta}$  è la condizione di minimo. Poiché  $\alpha$  cambia di segno durante la transizione di fase, si può assumere al prim'ordine che  $\alpha = \alpha'(T - T_c)$ , con  $\alpha' > 0$ , per cui

$$\psi \simeq \sqrt{\frac{\alpha'}{\beta}(T - T_c)}e^{i\phi}. \quad (2.0.3)$$

Ora è possibile sfruttare la dipendenza del parametro d'ordine dalla temperatura per calcolare le restanti variabili termodinamiche. In condizioni di equilibrio, infatti, l'energia

libera è nulla per  $T \geq T_c$  e uguale a  $-\alpha^2/\beta$  al di sotto di  $T_c$ . Ad esempio l'entropia

$$S := -\frac{\partial F}{\partial T} = \begin{cases} 0 & \text{se } T \geq T_c \\ \frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha^2}{2\beta} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{\alpha'}{\beta} \alpha < 0 & \text{se } T < T_c \end{cases} \quad (2.0.4)$$

Allo stesso modo il calore specifico è nullo per  $T \geq T_c$  e

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\alpha'^2}{\beta} T \quad \text{per } T < T_c. \quad (2.0.5)$$

Si ha quindi una discontinuità nel calore specifico e la transizione di fase è del second'ordine.

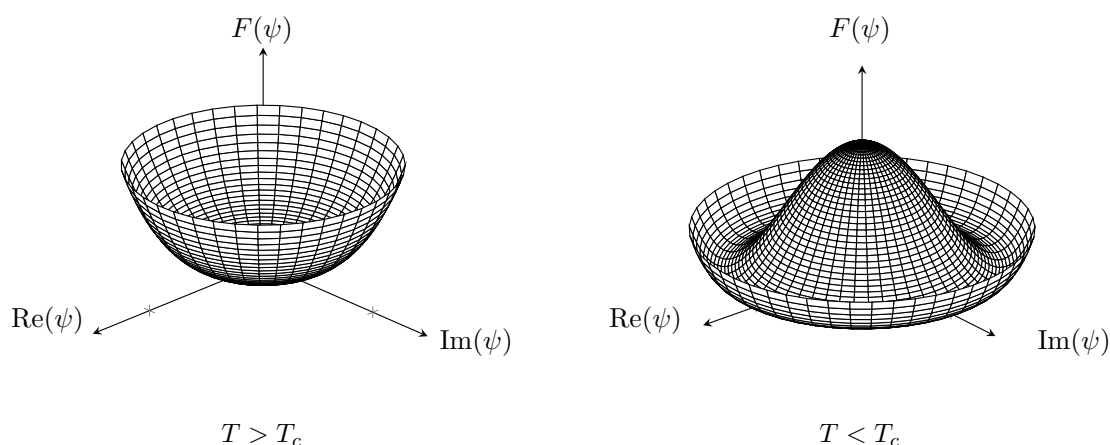


Figura 3: Grafico dell'energia libera in Eq. (2.0.1). A sinistra il caso  $T > T_c$ , a destra il caso  $T < T_c$ . Risulta evidente che per  $T < T_c$  variazioni di ampiezza attorno ai minimi sono responsabili di un aumento dell'energia libera, mentre variando la fase l'energia libera rimane invariata.

## 2.1 GL per superfluidi neutri

Assumiamo ora  $\psi$  non uniforme e ricaviamo l'equazione valida all'equilibrio, che ci aspettiamo essere come l'Eq. (2.0.2) con l'aggiunta di un termine di gradiente. L'energia in Eq. (2.0.1) diventa una densità di energia poiché dipende dalla coordinata spaziale. Si costruisce così il seguente funzionale<sup>1</sup>:

$$F[\psi] = \int d^3r \left[ \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \gamma |\nabla \psi|^2 \right]. \quad (2.1.1)$$

<sup>1</sup>L'energia libera è un funzionale in quanto è definito sullo spazio delle funzioni  $\psi$ , mentre nel caso omogeneo  $\psi$  era semplicemente una variabile complessa

È stato aggiunto il gradiente al primo ordine disponibile, considerando piccole variazioni; inoltre  $\gamma > 0$  per evitare che  $F$  assuma valori arbitrariamente negativi all'aumentare della non-uniformità. Un'altra giustificazione è di tipo energetico: è necessaria energia per creare non uniformità, quindi questo contributo deve comparire nell'integrale positivamente. Se per  $\psi_0$   $F$  assume il valore minimo, allora  $\delta F = 0$  assumendo una variazione  $\delta\psi$  del parametro d'ordine dal minimo  $\psi_0$ .

$$\delta F[\psi_0, \delta\psi] = \int d^3r [\alpha\psi_0 + \beta\psi_0|\psi_0|^2] \delta\psi^* + \gamma\nabla\psi_0 \cdot \nabla\delta\psi^* + \mathcal{O}(\delta\psi^{*2}, \delta\psi, \nabla\delta\psi). \quad (2.1.2)$$

Sono state prese in considerazione solo le variazioni  $\delta\psi^*$  poiché da  $\delta\psi$  deriva la stessa equazione, ma coniugata. Integrando per parti il termine contenente  $\gamma$  abbiamo che  $\nabla\psi_0 \cdot \delta\psi^* \rightarrow 0$  dato che  $\nabla\psi_0 \rightarrow 0$  alla frontiera del dominio di integrazione, ovvero per  $\|\mathbf{r}\| \rightarrow \infty$ . Il secondo termine all'interno dell'integrale è  $-\nabla^2\psi_0 \cdot \delta\psi^*$ , per cui

$$\delta F[\delta\psi^*] \simeq \int d^3r [\alpha\psi_0 + \beta\psi_0|\psi_0|^2 - \gamma\nabla^2\psi_0] \delta\psi^*. \quad (2.1.3)$$

Per annullare l'integrale indipendentemente dal valore di  $\delta\psi^*$  si pone il termine tra parentesi uguale a zero, ottenendo un'equazione non lineare riconducibile all'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo nel caso in cui  $\beta = 0$  e  $\gamma = \hbar^2/2m^*$ . Per ora  $m^*$  rappresenta una massa efficace dal valore ignoto. All'equilibrio abbiamo la seguente equazione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi_0 + \alpha\psi_0 + \beta|\psi_0|^2\psi_0 = 0. \quad (2.1.4)$$

Finora abbiamo cercato una soluzione ignorando le fluttuazioni del parametro d'ordine presenti per  $T > 0$ , ovvero abbiamo costruito una teoria di campo medio (*mean field*). Ad esempio abbiamo trovato che  $\psi = 0$  e quindi  $F = 0$  per temperature superiori a  $T_c$ . Tuttavia, in prossimità di questa temperatura, le fluttuazioni termodinamiche dovrebbero consentire la formazione di una frazione di superfluido. Lo stato di equilibrio impone che il funzionale  $F$  non presenti fluttuazioni  $\delta\psi$  al prim'ordine. Nell'approssimazione gaussiana si considerano solo i termini di fluttuazione al second'ordine in  $\delta\psi$ ; in seguito si trasforma il funzionale nello spazio dei momenti (trasformata di Fourier) per determinare le ampiezze di fluttuazione di ciascun modo normale  $\delta\psi_k$ . La soluzione di campo medio è diversa se ci si trova al di sotto o al di sopra di  $T_c$ ; dobbiamo quindi distinguere i due casi [8]:

- $T > T_c$ : la soluzione di campo medio è  $\psi_0 = 0$ , è sufficiente sostituire  $\psi = \delta\psi$  nell'Eq. (2.1.1) e trascurare il termine al quart'ordine contenente  $\beta$ . Il funzionale energia libera si scrive come

$$F[\delta\psi] \simeq \int d^3r \left[ \alpha|\delta\psi(r)|^2 + \frac{1}{2m^*}|P\delta\psi(r)|^2 \right]. \quad (2.1.5)$$

Nella base  $\delta\psi_k$  il momento è  $P = \hbar k$  e  $\delta\psi(r)$  è sviluppabile in serie di Fourier come

$$\delta\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k \delta\psi_k e^{ikr}. \quad (2.1.6)$$

L'integrale diventa quindi:

$$F[\delta\psi] \simeq \frac{1}{V} \sum_{k,k'} \left[ \alpha + \frac{\hbar k k'}{2m^*} \right] \delta\psi_k^* \delta\psi_{k'} \int d^3r e^{i(k'-k)r}, \quad (2.1.7)$$

dove l'integrale non è altro che  $V\delta_{kk'}$ . Si ha quindi

$$F[\delta\psi] \simeq \sum_k \left[ \alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right] \delta\psi_k^* \delta\psi_k \quad (2.1.8)$$

- $\mathbf{T} < \mathbf{T}_c$ : in questo caso la soluzione di campo medio è un generico  $\psi_0$  che soddisfa l'Eq. (2.0.3), ovvero elimina la dipendenza del funzionale dalle fluttuazioni al prim'ordine. Scrivendo  $\psi = (\psi_0 + \delta\psi)e^{i(\phi+\delta\phi)}$  abbiamo scelto le fluttuazioni  $\delta\psi$  e  $\delta\phi$  reali, aspettandoci che queste si disaccoppino restituendoci due diverse relazioni di dispersione. Ora scrivendo esplicitamente solo i termini al second'ordine per  $\alpha$  e  $\beta$

$$\begin{aligned} F[\psi] &\simeq \int d^3r \left[ \alpha \delta\psi^2 + 3\beta \psi_0^2 \delta\psi^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla((\psi_0 + \delta\psi)e^{i(\phi+\delta\phi)})|^2 \right] \\ &\simeq \int d^3r \left[ \left( \alpha + 3\beta \left( -\frac{\alpha}{\beta} \right) \right) \delta\psi^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |e^{i\phi} (\nabla\delta\psi + i\psi_0 \nabla\delta\phi)|^2 \right] \\ &\simeq \int d^3r \left[ -2\alpha \delta\psi^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} ((\nabla\delta\psi)^2 + (\nabla\delta\phi)^2) \right]. \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

Con la stessa procedura usata in precedenza la trasformata di Fourier ci conduce alla forma:

$$F[\delta\psi, \delta\phi] = \sum_k \left[ \left( -2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \delta\psi_k^2 - \frac{\alpha \hbar^2 k^2}{2m^* \beta} \delta\phi_k^2 \right] \quad (2.1.10)$$

Nel caso di Eq. (2.1.8) abbiamo ottenuto che entrambe le fluttuazioni del parametro d'ordine hanno una relazione dispersione *gapped*  $E_k = \alpha + \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , ovvero è necessaria un'energia minima finita per attivarle. Questi modi vengono detti massivi, poichè il gap può essere interpretato come l'energia necessaria per creare una particella con energia a riposo pari al gap. Nel secondo caso, invece, le fluttuazioni di fase e ampiezza sono separate. Inoltre, la dispersione di  $\delta\psi_k$  presenta un gap positivo ( $-2\alpha > 0$ ) come in

precedenza. Le fluttuazioni di fase hanno invece una dispersione non massiva (modi di Goldstone); questo comportamento è in linea con la forma dell'energia libera in Fig. (3). Il minimo di energia infatti introduce una condizione sull'ampiezza del parametro  $\psi$ , mentre la fase può variare liberamente verso stati che continuano a verificare la condizione di minimo, ovvero verso stati di equilibrio.

Dal funzionale  $F$  segue un calcolo diretto dei parametri termodinamici: per prima cosa si costruisce la funzione di partizione, che a causa del funzionale  $F[\psi]$  assume la forma di un integrale funzionale; successivamente, attraverso le equazioni della termodinamica, si determina la forma dell'energia libera, da cui eventualmente ricavare le variabili termodinamiche di riferimento. Una precisazione sul formalismo utilizzato è dovuta: il funzionale  $F[\psi]$  che poniamo all'interno del fattore di Boltzmann nel calcolo della funzione di partizione  $Z$  è stato in precedenza anch'esso denotato con il termine di energia libera. L'energia libera vera e propria è tuttavia il valore di  $F$  calcolato per  $\psi$  che soddisfa la condizione di minimo, ovvero ciò che vogliamo trovare. Inoltre, il parametro d'ordine  $\psi$  non rappresenta esattamente lo stato  $\Psi$  del superfluido, in quanto il primo è mediato eliminando fluttuazioni su lunghezze nella scala dell'atomo. Questa differenza permette di interpretare  $F$  come l'hamiltoniana per le fluttuazioni di larga scala che stiamo considerando.

Nel caso  $T > T_c$ , le fluttuazioni sono indicate dalla funzione complessa  $\delta\psi(r)$ , quindi è necessario integrare su tutti i valori che la funzione assume sia per la parte reale che per la parte immaginaria. Tuttavia, una volta trasformato il funzionale  $F$  nella forma dell'Eq. (2.1.10), le variabili di integrazione sono i  $\delta\psi_k, \delta\psi_k^*$  per ogni  $k$ . È sufficiente trasformare il prodotto  $\delta\psi_k\delta\psi_k^*$  in  $\text{Re}(\delta\psi_k)^2 + \text{Im}(\delta\psi_k)^2$ , passando alla forma

$$Z = \int \prod_k d\text{Re}(\delta\psi_k)d\text{Im}(\delta\psi_k) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_k \left[\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\right] (\text{Re}(\delta\psi_k)^2 + \text{Im}(\delta\psi_k)^2)\right),$$

che – chiamando  $x_k, y_k$  la parte reale e immaginaria – diventa il seguente integrale gaussiano

$$\begin{aligned} Z &= \prod_k \int dx_k dy_k \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left[\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\right] (x_k^2 + y_k^2)\right) \\ &= \prod_k \left[\frac{\pi k_B T}{\alpha + \hbar^2 k^2 / 2m^*}\right]. \end{aligned} \tag{2.1.11}$$

L'energia libera è definita come  $-k_B T \ln Z$ , da cui si ricava ad esempio il calore specifico, che si dimostra essere divergente per  $T \rightarrow T_c$ .

## 2.2 GL per superconduttori

Nella teoria di Ginzburg-Landau per i superconduttori (superfluidi con carica) le principali differenze rispetto al caso dei superfluidi neutri sono nel funzionale: in presenza

di un campo elettromagnetico si sostituisce il momento  $-i\hbar\nabla$  con  $-i\hbar\nabla - (q/c)\mathbf{A}$  ed è necessario tener conto della densità di energia  $B^2/8\pi$  del campo stesso. Questa volta le equazioni di equilibrio sono due: una ottenuta variando  $\psi$  e un'altra variando  $\mathbf{A}$ . Il nuovo funzionale è

$$F[\psi, \mathbf{A}] = \int d^3r \left[ \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{(\nabla \times \mathbf{A})^2}{8\pi} \right]. \quad (2.2.1)$$

Esperimenti di quantizzazione del flusso hanno verificato che le particelle responsabili della superconduttività hanno massa  $m^* = 2m$  e carica  $q = -2e$ , dove  $m$  ed  $e$  sono rispettivamente massa e carica dell'elettrone. Questo risultato è in linea con la teoria microscopica, che prevede la formazione di stati legati di due elettroni chiamati coppie di Cooper (come spiegato nel prossimo capitolo). Minimizzando rispetto a  $\psi$  ci aspettiamo di ottenere un'equazione che si riduce all'Eq. (2.1.4) per campi nulli. Non essendo presente la  $\psi$  nel termine di densità  $B^2/8\pi$  l'equazione si riduce direttamente a

$$\frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 \psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (2.2.2)$$

Questa è la prima equazione di Ginzburg-Landau. La seconda si ottiene minimizzando  $F$  rispetto ad  $\mathbf{A}$ . Per prima cosa ricaviamo i termini lineari nella perturbazione di  $\mathbf{A}$  all'interno del termine cinetico

$$-\frac{q}{c}\psi\delta\mathbf{A} \cdot \left[ \left( \frac{\hbar}{i}\nabla\psi \right)^* - \left( \frac{q}{c}\mathbf{A}\psi \right)^* \right] - \psi^*\delta\mathbf{A} \cdot \left[ \frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right] \quad (2.2.3)$$

che sviluppato diventa

$$-\frac{i\hbar q}{c}\delta\mathbf{A} \cdot (\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) + 2\frac{q^2}{c^2}|\psi|^2\delta\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}. \quad (2.2.4)$$

Il termine derivante da  $B^2$  lineare in  $\delta\mathbf{A}$  è

$$2\mathbf{B} \cdot (\nabla \times \delta\mathbf{A}) = 2(\nabla \times \mathbf{B}) \cdot \delta\mathbf{A} \quad (2.2.5)$$

definendo  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  e sfruttando  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ . Reintroducendo i coefficienti moltiplicativi:

$$\delta F[\delta\mathbf{A}] = \int d^3r \left[ -\frac{qi\hbar}{2m^*c}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) + \frac{q^2}{m^*c^2}|\psi|^2\mathbf{A} + \frac{(\nabla \times \mathbf{B})}{4\pi} \right] \cdot \delta\mathbf{A}. \quad (2.2.6)$$

Per la legge di Ampère l'ultimo termine è uguale a  $\mathbf{j}/c$ , quindi azzerando il termine tra le parentesi quadre e scrivendo i valori di  $m^* = 2m$  e  $q = -2e$  si arriva a

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar e}{2m} [\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*] - \frac{2e^2}{mc}|\psi|^2\mathbf{A}, \quad (2.2.7)$$



che si riconduce all'Eq. (1.4.4) se la  $\psi$  di Ginzburg-Landau è

$$\psi = \sqrt{\frac{n_s}{2}} e^{i\phi}. \quad (2.2.8)$$

Supponendo le variazioni spaziali della fase molto più ampie di quelle sull'ampiezza l'Eq. (2.2.7) si riduce a

$$\mathbf{j} = -\frac{\hbar e n_s}{2m} \nabla \phi - \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}. \quad (2.2.9)$$

Il primo termine è la corrente paramagnetica, che ipotizzando la rigidità della  $\psi$  deve annullarsi per campi deboli al fine di restituire le equazioni di London. È importante sottolineare che questa è una condizione di equilibrio, quindi qualsiasi variazione spaziale della fase globale implica una corrente non nulla. Trovandoci nel minimo di energia, questa corrente non può dissipare in alcun modo l'energia; ovvero non può esserci resistività all'equilibrio. La comparsa di una fase globale è attribuibile ad una coerenza dei costituenti microscopici, che quindi devono possedere la stessa fase.

L'Eq. (1.3.4) non è gauge-invariante, infatti il vettore  $\mathbf{A}$  è definito a meno di un gradiente. D'altra parte l'Eq. (2.2.9) è invariante: se aggiungiamo al potenziale vettore il gradiente

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A} + \nabla \chi \quad (2.2.10)$$

la fase si trasforma nel seguente modo

$$\phi \longrightarrow \phi - \frac{2e}{\hbar c} \chi, \quad (2.2.11)$$

cancellando il termine  $\nabla \chi$ . Le transizioni di fase sono generalmente sintomo di rottura di una simmetria. Goldstone dimostrò che questa rottura è accompagnata dalla comparsa di fluttuazioni non massive della variabile responsabile della rottura. Per superfluidi neutri abbiamo visto in precedenza che le fluttuazioni del parametro complesso  $\delta\psi$  sotto la temperatura critica si dividono in seguito alla transizione di fase in fluttuazioni in ampiezza massive e fluttuazioni di fase prive di gap. Quindi, la rottura di simmetria è da attribuire alla comparsa di una fase. Durante la transizione, infatti, la soluzione di campo medio sceglie arbitrariamente una fase e la simmetria rotta in questo caso è  $U(1)$ .

### 2.3 Quantizzazione del flusso

Consideriamo un superconduttore il cui dominio non è semplicemente connesso, ovvero sono presenti "buchi" in cui il materiale è nello stato normale o semplicemente è assente. Scegliendo un cammino chiuso  $\gamma$  all'interno del superconduttore, l'integrale di linea della

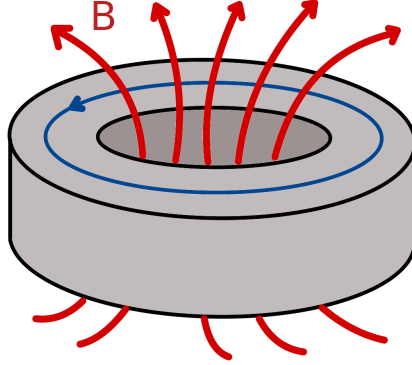


Figura 4: Visualizzazione del campo magnetico all'interno della cavità di un superconduttore cilindrico. In rosso il campo magnetico, in blu il cammino  $\gamma$ .

corrente si annulla, annullandosi la corrente stessa nel caso in cui il cammino si trovi ad una profondità molto maggiore della lunghezza di penetrazione. Dall'Eq. (2.2.9) ne consegue che

$$\oint_{\gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\hbar c}{2e} \oint_{\gamma} \nabla\phi \cdot d\mathbf{l}. \quad (2.3.1)$$

Poiché il percorso è chiuso la fase può variare solo di multipli interi di  $2\pi$ . Per il teorema di Stokes, scegliendo una superficie  $S$  che ha come frontiera  $\gamma$ ,

$$\oint_{\gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \iint_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{S} = \iint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi, \quad (2.3.2)$$

dove  $\Phi$  è il flusso del campo magnetico. Esso quindi può assumere solo i seguenti valori

$$\Phi = \frac{\hbar c}{2e} n, \quad (2.3.3)$$

dove  $n$  è un intero. "Buchi" capaci di far penetrare quanti di flusso magnetico possono comparire spontaneamente in diverse situazioni. Ad esempio costruendo una lastra sottile ed estesa di superconduttore di tipo I, il materiale al fine di minimizzare l'energia libera potrebbe far penetrare parzialmente il campo magnetico applicato, disponendosi a formare "vortici" nello stato normale che trasportano quanti di flusso. Nei superconduttori di tipo II gli stessi "vortici" si generano spontaneamente nello stato misto, per  $H < H_{c2}$ .

## 2.4 Meccanismo di Anderson-Higgs

Vediamo ora quali sono le differenze nei modi normali delle fluttuazioni rispetto al caso del superfluido neutro. Come in precedenza si tengono nel funzionale solo le fluttuazioni al

second'ordine nell'approssimazione gaussiana, perché i termini lineari non sono presenti all'equilibrio. In questo caso dobbiamo trattare sia le fluttuazioni di  $\psi$  che quelle di  $\mathbf{A}$ . Dividiamo come in precedenza il calcolo nei due casi [8]:

- $T > T_c$ : come in precedenza la soluzione di campo medio impone di sostituire la funzione  $\psi$  direttamente con la perturbazione  $\delta\psi$ . Il termine cinetico sviluppato al second'ordine si semplifica in

$$\left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q}{c} \delta \mathbf{A} \right) \delta \psi \right|^2 \simeq \hbar^2 |\nabla \delta \psi|^2. \quad (2.4.1)$$

La trasformata di Fourier si calcola sostituendo  $\delta\psi(\mathbf{r})$  come nell'Eq. (2.1.6)

$$F[\delta\psi_k, \delta\mathbf{A}_k] \simeq \sum_k \left[ \left( \alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \delta\psi_k^* \delta\psi_k + \frac{|\mathbf{k} \times \delta\mathbf{A}_k|^2}{8\pi} \right]. \quad (2.4.2)$$

Il termine di densità, dipendendo da  $B^2$ , è presente in tutti i funzionali in cui vengono considerate fluttuazioni elettromagnetiche. Rispetto a  $\mathbf{k}$  le oscillazioni sono trasversali a causa della natura del prodotto vettoriale. La trasformata può essere così riscritta nel seguente modo:

$$F[\delta\psi_k, \delta\mathbf{A}_k] \simeq \sum_k \left[ \left( \alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \delta\psi_k^* \delta\psi_k + \frac{k^2}{8\pi} \delta\mathbf{A}_k^\perp \delta\mathbf{A}_k^{\perp*} \right]. \quad (2.4.3)$$

Esattamente come nel caso del superfluido neutro le fluttuazioni superconduttive sono massive, con un gap che si riduce fino ad annullarsi alla temperatura critica  $T_c$ . Le fluttuazioni elettromagnetiche sono invece prive di gap ed esclusivamente trasversali, ovvero non c'è dispersione all'interno del materiale: a qualsiasi intensità il campo può penetrare all'interno. Nello stato normale al second'ordine non è presente alcun accoppiamento tra le fluttuazioni superconduttive e quelle elettromagnetiche.

- $T < T_c$ : Torniamo ad avere fluttuazioni di ampiezza e di fase, utilizzando questa volta la forma  $\psi = (\psi_0 + \delta\psi)e^{i\phi}$ . Il termine cinetico diventa

$$\begin{aligned} & \left| -i\hbar\nabla\psi_0 - i\hbar\nabla\delta\psi + (\psi_0 + \delta\psi) \left( \hbar\nabla\phi - \frac{q}{c}\delta\mathbf{A} \right) \right|^2 \\ & \simeq \hbar^2 (\nabla\delta\psi)^2 + \hbar^2 \psi_0^2 \left| \nabla\phi - \frac{q}{\hbar c}\delta\mathbf{A} \right|^2 \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

mentre il termine di densità presenta sempre fluttuazioni trasversali. Questa volta ci sono fluttuazioni miste e il termine cinetico in  $\delta\mathbf{A}\delta\mathbf{A}^*$  farà comparire una gap nelle fluttuazioni elettromagnetiche. Risulta possibile semplificare questa espressione prima di calcolare la trasformata; infatti il potenziale magnetico è definito a

meno di un gradiente, quindi compiendo una trasformazione di gauge del campo elettromagnetico può essere eliminata la dipendenza dalla fase. Compiendo infatti la trasformazione

$$\delta \mathbf{A} \longrightarrow \delta \mathbf{A} + \frac{\hbar c}{q} \nabla \phi \quad (2.4.5)$$

le fluttuazioni di fase vengono inglobate in quelle elettromagnetiche. Trasformando ora  $F$  si ha

$$F[\delta\psi, \delta\mathbf{A}] \simeq \sum_{\mathbf{k}} \left[ \left( -2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \delta\psi_{\mathbf{k}}^2 - \frac{\alpha q^2}{2\beta c^2 m^*} \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}} + \frac{k^2}{8\pi} \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\perp*} \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\perp} \right].$$

Dividendo in fluttuazioni trasversali e longitudinali la precedente espressione può essere riscritta come

$$- \frac{\alpha q^2}{2\beta c^2 m^*} \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\parallel*} \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\parallel} \quad (2.4.6)$$

per fluttuazioni longitudinali e

$$\left( - \frac{\alpha q^2}{2\beta c^2 m^*} + \frac{k^2}{8\pi} \right) \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\perp*} \delta\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{\perp} \quad (2.4.7)$$

per le fluttuazioni trasversali.

A differenza dello stato normale sono presenti anche oscillazioni longitudinali ed entrambe sono *gapped*. A causa del gap la nuova relazione di dispersione del campo elettromagnetico coincide con un fotone "massivo" (meccanismo di Anderson-Higgs), in cui la massa è data da

$$- \frac{\alpha}{\beta} \frac{8\pi q^2}{2m^* c^2} = |\psi_0|^2 \frac{8\pi(4e^2)}{2(2m)c^2} = \frac{4\pi e^2 n_s}{mc^2} = \frac{1}{\lambda_L^2}, \quad (2.4.8)$$

dove  $\lambda_L$  è la lunghezza di penetrazione. L'effetto Meissner giustifica questo meccanismo: lo smorzamento esponenziale di un'onda indica che il mezzo in cui si propaga è dispersivo.

### 3 Teoria BCS

La teoria BCS fu la prima a fornire con successo una teoria microscopica del comportamento dei superconduttori. Formulata nel 1957 [9], prende il nome dai suoi ideatori: Bardeen, Cooper, Schrieffer. Il primo contributo è stato fornito da Cooper, in quanto egli riuscì a dimostrare che un'interazione attrattiva arbitrariamente piccola tra due elettroni è sufficiente a creare uno stato legato. L'energia di legame di questo stato è dell'ordine di  $10^{-3}$  eV. Convertendo in gradi Kelvin e tenendo conto che l'energia termica è in grado di rompere lo stato legato, questo ci fornisce un limite superiore per la temperatura critica di circa 30 K. Con la scoperta di superconduttori con  $T_c$  maggiore del punto di ebollizione dell'azoto liquido si è resa necessaria una nuova teoria microscopica, che non tratteremo in questo scritto. Come già accennato in precedenza, il comportamento macroscopico dei superconduttori richiede una certa "rigidità" della funzione d'onda che descrive lo stato superconduttivo rispetto all'applicazione di un campo elettromagnetico. Un modo per derivare questo risultato è postulare l'esistenza di un gap energetico finito tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato, ma non è l'unico: infatti esistono superconduttori *gapless*, per i quali la rigidità va spiegata in altro contesto. La teoria BCS è in grado di dimostrare l'esistenza di un gap energetico nei superconduttori classici, partendo da una trattazione microscopica del materiale.

#### 3.1 Instabilità di Cooper

In un metallo il comportamento collettivo degli elettroni di valenza può essere approssimato ad un gas di fermioni interagenti sia con il reticolo cristallino formato dagli ioni positivi, sia tra coppie di elettroni. Per rendere conto del fatto che i fermioni devono obbedire al principio di esclusione di Pauli, è sufficiente utilizzare la statistica di Fermi-Dirac. Per un gas di fermioni non interagenti la distribuzione energetica all'equilibrio termico è la seguente:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}, \quad (3.1.1)$$

dove  $\epsilon$  rappresenta l'energia del livello energetico,  $\mu$  è definito come il potenziale chimico e  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . Nel limite  $T = 0$  la distribuzione è pari a 1 per energie minori del potenziale chimico ed è nulla per energie maggiori. Il potenziale chimico assume in questo limite il nome di energia di Fermi  $\epsilon_F$ : i fermioni in questo caso si dispongono riempiendo tutti i livelli energetici con energia minore di  $\epsilon_F$ . Lasciando libero di variare il numero di fermioni, ad esempio aggiungendo elettroni, il potenziale di riferimento è quello gran-canonico  $E - \mu N$ , dove  $E$  è l'energia libera in considerazione e  $N$  il numero di particelle. Stati di equilibrio minimizzano questo potenziale. Notiamo che aggiungendo un elettrone, questo si posiziona al livello di Fermi, quindi la variazione di potenziale è

$$E - \mu N \longrightarrow (E + \epsilon_F) - \mu(N + 1). \quad (3.1.2)$$

Per  $T = 0$  il potenziale chimico coincide con l'energia di Fermi, quindi il potenziale di riferimento rimane costante. Supponendo di aggiungere una coppia di fermioni con energia di legame  $E_B < 0$  arbitrariamente piccola, la variazione del grande potenziale coincide con l'energia di legame, quindi anch'essa è negativa. Il sistema evolve verso uno stato di equilibrio più stabile; ovvero è instabile rispetto all'aggiunta di una coppia di fermioni che interagiscono attrattivamente.

Il procedimento per dimostrare più rigorosamente questo fatto è il seguente: ad un gas di Fermi di elettroni non interagenti a  $T = 0$ , dove tutti gli stati con  $k < k_F = \sqrt{2mE_F}$  sono occupati, aggiungiamo due elettroni che interagiscono attrattivamente. L'equazione di Schrödinger per la funzione d'onda  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  che descrive lo stato dei due elettroni è

$$\left[ \frac{1}{2m}(P_1^2 + P_2^2) + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi = E_p \psi, \quad (3.1.3)$$

dove  $E_p$  è l'energia della coppia. Poiché il principio di esclusione blocca tutti gli stati in cui  $E < E_F$ , senza l'interazione  $U$  l'energia della coppia sarebbe semplicemente  $2E_F$ . Dobbiamo dimostrare che l'aggiunta di un potenziale attrattivo  $U$  fa in modo che  $E_p < 2E_F$ . Il potenziale può dipendere solo dalla combinazione  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ; scegliamo inoltre il sistema di riferimento a minore energia, ovvero quello solidale con il centro di massa della coppia. Con questa scelta abbiamo che i momenti sono opposti e anche la funzione d'onda  $\psi$  dipende solo da  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Sviluppando la funzione in onde piane, si ha

$$\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (3.1.4)$$

dove  $|g_{\mathbf{k}}|^2$  indica la probabilità di trovare la coppia nello stato  $(\hbar\mathbf{k}, -\hbar\mathbf{k})$ . Poiché uno stato con i vettori d'onda invertiti è identico al precedente, si ha  $|g_{\mathbf{k}}|^2 = |g_{-\mathbf{k}}|^2$  e scegliendo coefficienti reali abbiamo che  $g_{\mathbf{k}}$  deve essere una funzione pari o dispari in  $\mathbf{k}$ . Infatti, poiché  $\psi$  rappresenta lo stato di due fermioni, dobbiamo richiedere che la funzione d'onda completa sia antisimmetrica rispetto allo scambio. Per due elettroni la parte di spin è antisimmetrica nel singoletto di spin  $S = 0$  e simmetrica nel tripletto  $S = 1$ . In definitiva, è richiesto che  $g_{\mathbf{k}}$  e parte spinoriale abbiano simmetrie opposte. Definiamo  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  e risolviamo l'Eq. (3.1.3) nello spazio delle  $\mathbf{k}$ ; moltiplicando da entrambe le parti per

$$\int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \quad (3.1.5)$$

e ricordando che

$$\frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (3.1.6)$$

otteniamo la seguente trasformata

$$\sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{m} - E_p \right] \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] = 0. \quad (3.1.7)$$

Le energie cinetiche sono dell'ordine di  $E_F$  perché tutti gli stati a energia minore di  $E_F$  sono occupati, quindi definiamo  $\hbar^2 k^2/m = 2E_k > 2E_F$ . Il termine di potenziale tra parentesi quadre viene chiamato brevemente  $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ . La precedente equazione diventa così

$$g_{\mathbf{k}'}(2E_{\mathbf{k}'} - E_p) + \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 0. \quad (3.1.8)$$

Per risolverla è necessario fare un'ipotesi forte sulla forma di  $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ . Si può dimostrare che l'interazione tra i due elettroni può essere attrattiva solo per elettroni con  $E_k < E_F + \hbar\omega_D$ , dove  $\omega_D$  si chiama frequenza di Debye. Essa è correlata con la frequenza tipica di vibrazione del reticolo cristallino e generalmente si ha  $\hbar\omega_D \ll E_F$ . Per semplicità assumiamo che gli elettroni possano muoversi solo entro l'intervallo energetico  $[E_F, E_F + \hbar\omega_D]$  e che  $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  sia indipendente dal momento, ovvero  $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -U_0$  all'interno dell'intervallo. Sommando la precedente equazione su  $\mathbf{k}'$  abbiamo

$$\sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} - \left( \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \right) U_0 \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{(2E_{\mathbf{k}'} - E_p)} = 0, \quad (3.1.9)$$

che viene risolta per  $\sum g_{\mathbf{k}} = 0$  oppure se

$$U_0 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(2E_{\mathbf{k}} - E_p)} = 1. \quad (3.1.10)$$

Nel primo caso avremmo che  $g_{\mathbf{k}}$  è dispari rispetto a  $\mathbf{k}$ , quindi la parte di spin sarebbe un tripletto; in questo caso  $U_0$  non avrebbe alcun effetto, scomparendo il termine di interazione. La seconda soluzione è infatti più interessante per diversi motivi: innanzitutto abbiamo un'equazione per determinare  $E$ ; inoltre scegliendo  $\psi$  con simmetria pari abbiamo che il termine esponenziale nell'Eq. (3.1.4) diventa un coseno [10], che è massimizzato quando le due particelle si trovano vicine. Quindi prendiamo in considerazione solo il caso in cui gli spin sono opposti, nella configurazione  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ . Nei superconduttori in cui la coppia di elettroni ha spin  $S = 1$  è necessario ipotizzare un altro tipo di interazione  $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ . Ritornando all'Eq. (3.1.10), passando al limite termodinamico  $V \rightarrow \infty$  la somma diventa un integrale in  $\mathcal{D}(E)dE$ , dove  $\mathcal{D}$  è la densità degli stati. Integrando su una shell piccola si può approssimare la densità degli stati ad un valore costante  $\mathcal{D}(E_F)$ , ottenendo

$$1 \simeq U_0 \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{\mathcal{D}(E)}{2E - E_p} dE \simeq \frac{U_0 \mathcal{D}(E_F)}{2} \ln \frac{2(E_F + \hbar\omega_D) - E_p}{2E_F - E_p}. \quad (3.1.11)$$

Questo dimostra che  $E_P < 2E_F$ ; infatti, poiché  $U_0$  e  $\mathcal{D}(E_F)$  sono quantità positive, deve essere che

$$\frac{2E_F - E_p + 2\hbar\omega_D}{2E_F - E_p} > 1 \iff \frac{2\hbar\omega_D}{2E_F - E_p} > 0. \quad (3.1.12)$$

Questo risultato resta valido qualsiasi sia il valore di  $U_0$ , purché positivo. Portando a termine i calcoli e definendo  $\Delta E = 2E_F - E_p > 0$  abbiamo

$$\Delta E = \hbar\omega_D \frac{e^{-1/U_0\mathcal{D}(E_F)}}{\sinh(-1/U_0\mathcal{D}(E_F))}. \quad (3.1.13)$$

Nel cosiddetto *weak coupling limit* prendiamo  $U_0\mathcal{D}(E_F) \ll 1$ , da cui otteniamo

$$\Delta E \simeq -2\hbar\omega_D e^{-2/U_0\mathcal{D}(E_F)}. \quad (3.1.14)$$

In primo luogo notiamo che questa espressione non è sviluppabile attorno a  $U_0 = 0$ . Questo fatto rende la teoria perturbativa inutilizzabile, perché non esiste un ordine in cui troncare che restituisce questo risultato. In secondo luogo si nota che  $\Delta E$  è maggiore nei materiali che hanno un valore di  $U_0$  grande. Questo accade per cattivi conduttori, in quanto – come vedremo in seguito – la parte attrattiva di  $U_0$  indica l'intensità del contributo alla diffusione degli elettroni da parte del reticolo. Nel modello di Drude, gli ioni del reticolo diffondono in una direzione casuale l'elettrone: la resistività è inversamente proporzionale al tempo di rilassamento, definito come il tempo medio tra un urto e il successivo. La resistività è così proporzionale all'intensità dell'interazione tra gli ioni del reticolo e gli elettroni. Nei superconduttori la stessa interazione favorisce l'attrazione tra due elettroni: non a caso, ottimi conduttori come rame e oro non possiedono la fase superconduttiva.

Il contributo degli altri elettroni, seppur non interagenti, è necessario per produrre questo effetto. Considerando due singoli elettroni isolati, si può ripetere lo stesso ragionamento fino all'Eq. (3.1.11). Il "nuovo" livello di Fermi è nullo, quindi l'integrale è da svolgere per energie prossime allo zero, in cui  $\mathcal{D}(E) \sim E^{1/2}$

$$1 = V_0 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{E^{1/2} dE}{2E - E_P}. \quad (3.1.15)$$

Questo integrale converge per ogni valore di  $E_P$ , compreso  $E_P = 0$ ; quindi per valori di  $V_0 \sim U_0$  piccoli, l'equazione può non essere soddisfatta.

## 3.2 Origine dell'interazione attrattiva

Nella precedente sezione abbiamo fatto una specifica ipotesi nella scelta di  $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , ora si cercherà di giustificarla. La tipica interazione elettrone-elettrone è data dal potenziale coulombiano, di origine repulsiva. Risulta quantomeno inaspettato che una coppia di



elettroni a distanze dell'ordine dei nanometri possa sviluppare un'interazione attrattiva. Il contributo fondamentale deriva dalla presenza del reticolo cristallino, che svolge una doppia azione: 1) scherma il potenziale coulombiano, rendendolo a corto raggio; 2) oscilla con un certo ritardo e una certa frequenza al passaggio di un elettrone, sviluppando un eccesso di carica positiva nei pressi della sua traiettoria. L'eccesso di carica è così capace di attrarre un secondo elettrone che si trova ad avere lo stesso momento in direzione opposta. È conveniente calcolare la trasformata del potenziale coulombiano. Dato che questo potenziale non appartiene a  $L^1$ , è necessario calcolare la trasformata di un potenziale sommabile che al limite tende al potenziale di Coulomb. Questo potenziale è il seguente:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e}{r} e^{-k_0 r}. \quad (3.2.1)$$

Applicando la trasformata

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[V/e] &= \int d^3r \frac{e^{-k_0 r}}{r} e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r dr e^{-k_0 r} e^{-ikr \cos \theta} \\ &= 2\pi \int_0^\infty r dr e^{-k_0 r} \int_{-1}^1 dx e^{-ikrx} \\ &= 2\pi \int_0^\infty r dr e^{-k_0 r} \left[ -\frac{1}{ikr} e^{ikr} + \frac{1}{ikr} e^{-ikr} \right] \\ &= \frac{2\pi i}{k} \left[ \frac{1}{-k_0 + ik} - \frac{1}{-k_0 - ik} \right] \\ &= \frac{4\pi}{k_0^2 + k^2}, \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

per cui la trasformata del potenziale in Eq. (3.2.1) è

$$V_k = \frac{4\pi e}{k_0^2 + k^2}. \quad (3.2.3)$$

Nel limite  $k_0 \rightarrow 0$  otteniamo la forma del potenziale di Coulomb nello spazio delle  $k$

$$V_k = \frac{4\pi e}{k^2}. \quad (3.2.4)$$

Il potenziale diverge per  $k \rightarrow 0$ , ovvero è un potenziale a raggio infinito. La forma che abbiamo ottenuto elimina la divergenza, rendendo il potenziale a corto raggio; in effetti, il potenziale schermato che cerchiamo è proprio della forma di Eq. (3.2.3). Possiamo intuirlo con il ragionamento seguente: se fissiamo uno ione positivo in un mare di elettroni,

questi verranno attratti e si addenseranno attorno allo ione, schermando parzialmente la carica positiva. Definendo  $V^{ext}(r) = e/r$  e  $\rho^{ext}$  rispettivamente potenziale e densità di carica in assenza degli elettroni, deve essere rispettata l'equazione di Poisson [11]:

$$-\nabla^2 V^{ext} = 4\pi\rho^{ext}. \quad (3.2.5)$$

Allo stesso modo definiamo con  $V$  e  $\rho$  potenziale e carica effettivi, che soddisfano sempre l'equazione di Poisson. Le componenti di Fourier delle due equazioni di Poisson sono:

$$k^2 V_k^{ext} = 4\pi\rho_k^{ext} \quad (3.2.6)$$

$$k^2 V_k = 4\pi\rho_k \quad (3.2.7)$$

Nell'approssimazione di Thomas-Fermi [12] possiamo stimare la dipendenza della carica indotta  $\rho_k - \rho_k^{ext}$  dal potenziale effettivo  $V_k$ . La densità degli elettroni è nota una volta determinate le funzioni d'onda dei singoli elettroni, che seguono l'equazione di Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - eV(\mathbf{r})\psi = \epsilon\psi. \quad (3.2.8)$$

L'approssimazione consiste nel determinare l'energia di ciascun elettrone come

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - eV(\mathbf{r}) = \epsilon_0 - eV(\mathbf{r}). \quad (3.2.9)$$

Chiaramente questa approssimazione non è più valida se il potenziale varia apprezzabilmente entro l'indeterminazione spaziale dell'elettrone. Gli elettroni si dispongono secondo la distribuzione di Fermi-Dirac dell'Eq. (3.1.1), quindi la maggior parte di essi ha un vettore d'onda di modulo minore di  $k_F$ . Dobbiamo quindi richiedere che  $k \ll k_F$ . La densità di elettroni viene stimata attraverso l'integrale

$$n = \int \mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon f(\epsilon, \mu) = n(\mu). \quad (3.2.10)$$

Una volta acceso il potenziale, la distribuzione di Fermi-Dirac assume la forma

$$f(\epsilon, \mu) = \frac{1}{\exp\beta(\epsilon_0 - eV(\mathbf{r}) - \mu) + 1} = f(\epsilon_0, \mu + eV(\mathbf{r})), \quad (3.2.11)$$

quindi in presenza del campo  $V^{ext}$  la nuova densità è  $n(\mu + eV(\mathbf{r}))$ ; da cui la densità di carica indotta è

$$\rho(\mathbf{r}) - \rho^{ext}(\mathbf{r}) = -e[n(\mu + eV(\mathbf{r})) - n(\mu)] \simeq -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} V(\mathbf{r}). \quad (3.2.12)$$

Il rapporto di proporzionalità rimane anche nello spazio delle  $k$ , sottraendo quindi l'Eq. (3.2.7) dall'Eq. (3.2.6) si ha

$$k^2(V_k - V_k^{ext}) = -4\pi e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} V_k := -k_0^2 V_k. \quad (3.2.13)$$

da cui il potenziale schermato è

$$V_k = \frac{k^2}{k_0^2 + k^2} V_k^{ext} = \frac{4\pi e}{k_0^2 + k^2}. \quad (3.2.14)$$

Il meccanismo che guida l'interazione elettrone-elettrone è lo stesso. Infatti, attorno ad ogni elettrone, a causa della sua repulsione con i restanti elettroni e dell'attrazione con gli ioni del reticolo, viene indotta una densità positiva schermante. Questa scherma quasi completamente l'elettrone a grandi distanze, mentre entro la distanza caratteristica  $1/k_0$  rimane preponderante la repulsione coulombiana classica.

Lo schermaggio tuttavia non è sufficiente a giustificare l'interazione attrattiva, necessaria per la superconduttività. All'interno del reticolo cristallino è presente un altro tipo di interazione elettrone-elettrone: quella mediata da fononi. Questi sono quanti di vibrazione del reticolo cristallino e si propagano attraverso il reticolo con una frequenza e vettore d'onda definiti. All'equilibrio, il reticolo è periodico e le posizioni di ciascuno ione possono essere descritte facilmente conoscendo la struttura della singola cella del reticolo. A causa della presenza degli elettroni, gli ioni possono subire piccoli spostamenti attorno alla posizione di equilibrio. Sviluppando il potenziale attorno al punto di equilibrio di ciascuno ione abbiamo una hamiltoniana di tipo armonico, dove ogni ione percepisce l'attrazione o la repulsione degli ioni vicini come in un sistema di corpi collegati da molle. Il caso più semplice da analizzare è una catena di lunghezza  $L$  di  $N$  corpi di massa  $M$  collegati da molle di costante elastica  $k$ . All'equilibrio la distanza tra un corpo e il successivo è costante e uguale ad  $a$ . Per mantenere periodica la struttura della catena, si può far coincidere il primo corpo con l' $(N + 1)$ -esimo, così da avere la completa periodicità e  $a = L/N$ . L'hamiltoniana è

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_i (x_i - x_{i+1})^2, \quad (3.2.15)$$

dove  $k = M\omega^2$ . È possibile separare l'hamiltoniana scrivendo gli operatori di posizione e momento in funzione delle componenti di Fourier

$$x_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n x_n e^{ikan} \quad (3.2.16)$$

$$p_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n p_n e^{-ikan}. \quad (3.2.17)$$

Da un calcolo diretto si dimostra che per la parte cinetica vale

$$\sum_n p_n^2 = \sum_k p_k p_{-k}. \quad (3.2.18)$$

Per la parte potenziale calcoliamo prima

$$\sum_n x_n x_{n+m} = \frac{1}{N} \sum_{kk'} x_k x_{k'} e^{ik'am} \sum_n e^{i(k+k')an} = \sum_k x_k x_{-k} e^{ikam}, \quad (3.2.19)$$

sfruttando

$$\sum_n e^{i(k+k')an} = N \delta_{k+k',0}. \quad (3.2.20)$$

Esplicitando il quadrato nel potenziale abbiamo

$$\sum_n x_n^2 - x_n x_{n+1} - x_{n+1} x_n + x_{n+1}^2 = 2 \sum_k x_k x_{-k} (1 - \cos ka). \quad (3.2.21)$$

Definendo

$$\omega_k = \sqrt{2\omega^2(1 - \cos ka)} = 2\omega |\sin ka/2|, \quad (3.2.22)$$

l'hamiltoniana si separa in

$$H = \sum_k \left[ \frac{1}{2M} p_k p_{-k} + \frac{1}{2} M \omega_k^2 x_k x_{-k} \right]. \quad (3.2.23)$$

L'hamiltoniana può essere ulteriormente semplificata costruendo operatori del tipo

$$a_k = X_k + iP_{-k} \quad (3.2.24)$$

$$a_k^\dagger = X_{-k} - iP_k \quad (3.2.25)$$

cosicché con i corretti fattori moltiplicativi l'hamiltoniana finale è

$$\sum_k \hbar \omega_k \left( a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right). \quad (3.2.26)$$

Gli operatori  $a_k$  e  $a_k^\dagger$  sono rispettivamente detti operatori di distruzione e creazione. Si può dimostrare che essi seguono le stesse regole di commutazione degli operatori bosonici definiti nel formalismo della seconda quantizzazione. Ad esempio, da una comparazione con gli autovalori dell'oscillatore quantistico  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ , la combinazione  $a_k^\dagger a_k$  restituisce il numero di eccitazioni alla frequenza  $\omega_k$ . I quanti di eccitazione con energia

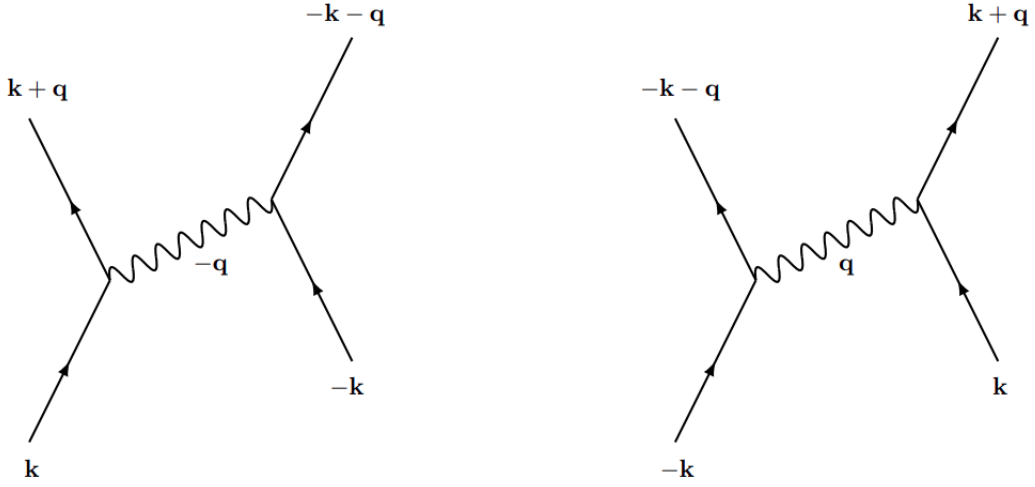


Figura 5: Diagrammi di Feynman delle due modalità di scattering elettrone-elettrone  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{k} - \mathbf{q})$  mediato da fonone. Nello stato intermedio del diagramma a sinistra gli elettroni hanno momento  $(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{k})$  e il fonone  $(-\mathbf{q})$ ; nel diagramma a destra gli elettroni hanno momento  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k} - \mathbf{q})$  e il fonone ha momento  $(\mathbf{q})$ . La freccia del tempo è orientata dal basso verso l'alto.

$\hbar\omega_k$  a cui questi operatori si riferiscono sono i fononi. Nel caso studiato essi seguono la relazione di dispersione data dall'Eq. (3.2.22), in cui si nota una dipendenza della frequenza da  $M^{-1/2}$ , dove  $M$  è la massa dello ione. Se l'interazione attrattiva è mediata da fononi, allora dovremmo notare una dipendenza dell'intensità dell'interazione dalla massa. L'effetto è stato studiato prendendo due isotopi dello stesso elemento e prende il nome di effetto isotopico [13] [14].

Il meccanismo di polarizzazione del reticolo che porta all'attrazione tra i due elettroni con momenti opposti viene descritta a livello fondamentale dai diagrammi di Feynmann in Fig. (5). In seconda quantizzazione l'hamiltoniana del sistema elettrone fonone è del tipo  $H = H_0 + H_{eph}$ . Il primo termine è

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda} \left( a_{\mathbf{q}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{q}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (3.2.27)$$

Gli operatori  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  e  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  sono riferiti alla creazione e distruzione di elettroni di momento  $\hbar\mathbf{k}$  e spin  $\sigma$ ; il secondo termine è analogo all'Eq. (3.2.26) con l'aggiunta dell'indice  $\lambda$ , che somma su tutti i modi normali di polarizzazione. Il termine di interazione elettrone-fonone si dimostra essere [8]

$$H_{eph} = \sum_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{q}\lambda} W_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{\mathbf{q}\lambda} + a_{-\mathbf{q}\lambda}^\dagger), \quad (3.2.28)$$

dove  $W_{\mathbf{q}}$  è l'intensità di interazione al vertice. Vogliamo trasformare l'hamiltoniana in modo da disaccoppiare il termine misto  $H_{eph}$ , compiendo una trasformazione canonica del tipo

$$H' = e^{-S} H e^S \quad (3.2.29)$$

con lo scopo di eliminare  $H_{eph}$  almeno al prim'ordine. Sviluppando in serie i due esponenziali abbiamo fino al second'ordine in  $S$

$$H' = H + [H, S] + \frac{1}{2}[[H, S], S] \quad (3.2.30)$$

e sostituendo con  $H = H_0 + H_{eph}$ :

$$H' = H_0 + H_{eph} + [H_0, S] + [H_{eph}, S] + \frac{1}{2}[[H_0, S], S] + \frac{1}{2}[[H_{eph}, S], S]. \quad (3.2.31)$$

L'unica condizione che deve soddisfare l'operatore  $S$  è quella di essere antihermitiano, rendendo l'esponenziale unitario e quindi la trasformazione canonica. Scegliamo quindi un  $S$  che annulli  $H_{eph}$  al prim'ordine, ovvero:

$$H_{eph} + [H_0, S] = 0, \quad (3.2.32)$$

ne consegue che l'ultimo termine in Eq. (3.2.31) è al terz'ordine in  $H_{eph}$ , essendo  $S$  lineare in  $H_{eph}$ . La nuova hamiltoniana si riduce così a

$$H' = H_0 + \frac{1}{2}[H_{eph}, S]. \quad (3.2.33)$$

Il termine al second'ordine è l'hamiltoniana di interazione elettrone-elettrone  $H_{ee}$ . Prendiamo con riferimento alla Fig. (5) come stato iniziale  $|I\rangle$  due elettroni negli stati  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$  e come stato finale  $|II\rangle$  due elettroni  $(\mathbf{k} + \mathbf{q} \uparrow, -\mathbf{k} - \mathbf{q} \downarrow)$  e calcoliamo l'elemento di matrice

$$\langle I | H_{ee} | II \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \left[ \langle I | H_{eph} | i \rangle \langle i | S | II \rangle - \langle I | S | i \rangle \langle i | H_{eph} | II \rangle \right] \quad (3.2.34)$$

in cui la somma in  $i$  è da svolgere sui due stati intermedi mostrati nella figura.  $S$  è determinata univocamente dall'Eq. (3.2.32); infatti

$$\begin{aligned} 0 &= \langle n | H_{eph} + [H_0, S] | m \rangle \\ &= \langle n | H_{eph} | m \rangle + \langle n | H_0 S | m \rangle - \langle n | S H_0 | m \rangle \\ &= \langle n | H_{eph} | m \rangle + (E_n - E_m) \langle n | S | m \rangle, \end{aligned} \quad (3.2.35)$$

dove l'ultimo passaggio è valido se  $|n\rangle$  e  $|m\rangle$  sono autostati di  $H_0$ . Si ottiene così

$$\langle n|S|m\rangle = \frac{\langle n|H_{eph}|m\rangle}{E_m - E_n} \quad (3.2.36)$$

e l'Eq. (3.2.34) diventa

$$\langle I|H_{ee}|II\rangle = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{1}{E_{II} - E_i} - \frac{1}{E_i - E_I} \right) \langle I|H_{eph}|i\rangle \langle i|H_{eph}|II\rangle. \quad (3.2.37)$$

I due elementi di matrice rappresentano l'intensità di interazione al vertice: essi sono uguali a  $W_{\mathbf{q}}$  quando l'elettrone nello stato finale acquista un momento  $\hbar\mathbf{q}$  e uguali a  $W_{\mathbf{q}}^*$  quando l'elettrone acquista un momento  $-\hbar\mathbf{q}$ . Poiché in entrambi i casi in considerazione il fonone viene prima emesso da un elettrone e poi assorbito dall'altro, il prodotto  $\langle I|H_{eph}|i\rangle \langle i|H_{eph}|II\rangle$  restituisce in ogni caso  $|W_{\mathbf{q}}|^2$ . Così come le energie degli elettroni  $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ , assumiamo che l'energia del fonone dipenda solo dal modulo di  $\mathbf{q}$ . In questo modo per entrambi i diagrammi le energie nello stato intermedio sono le stesse e

$$E_i = E_k + E_{k'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (3.2.38)$$

$$E_I = 2E_k \quad (3.2.39)$$

$$E_{II} = 2E_{k'}, \quad (3.2.40)$$

dove  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ . Sostituendo nell'Eq. (3.2.37) e definendo  $\hbar\omega = E_{k'} - E_k$  l'elemento di matrice diventa infine

$$\langle I|H_{ee}|II\rangle = \frac{|W_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}, \quad (3.2.41)$$

a cui dobbiamo aggiungere l'interazione coulombiana schermata per ottenere l'interazione effettiva. Il denominatore può diventare negativo per piccoli scambi di energia tra i due elettroni, ovvero l'interazione può essere attrattiva in queste circostanze. Nel modello *jellium*, dove gli ioni vengono trattati come un fluido, l'interazione efficace assume la forma

$$\langle I|H_{eff}|II\rangle = \frac{4\pi e^2}{k_0^2 + q^2} \left( \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \right) \quad (3.2.42)$$

attrattiva con la sola condizione  $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$ . La tipica frequenza di vibrazione del reticolo cristallino  $\omega_{\mathbf{q}}$  è dell'ordine della frequenza di Debye, cosicché l'approssimazione del potenziale utilizzata nella precedente sezione risulta giustificata.

### 3.3 Equazione della gap per $T = 0$

Per studiare gli effetti collettivi dell'instabilità di Cooper su tutti gli elettroni che compongono il sistema dobbiamo fare un'ipotesi sulla struttura dell'hamiltoniana e sullo stato fondamentale. Vogliamo costruire coppie di stati  $|\mathbf{k} \uparrow\rangle$  e  $|\mathbf{-k} \downarrow\rangle$  con lo stesso numero di occupazione, che vanno a formare lo stato fondamentale a  $T = 0$ . Una possibile ipotesi per la fusione d'onda dello stato fondamentale è

$$\Psi_{BCS} = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad (3.3.1)$$

dove  $|0\rangle$  è lo stato di vuoto. I coefficienti  $|v_{\mathbf{k}}|^2$  e  $|u_{\mathbf{k}}|^2$  sono interpretabili rispettivamente come la probabilità di trovare o meno la coppia di elettroni nello stato  $\mathbf{k}$ , infatti la normalizzazione richiede

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle \\ &= \langle 0 | \prod_{\mathbf{k}'} (u_{\mathbf{k}'}^* + v_{\mathbf{k}'}^* c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}) \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \\ &= \langle 0 | \prod_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 + u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) |0\rangle \\ &= \prod_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2). \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Il modo più semplice per soddisfare questa relazione è imporre  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  per ogni  $\mathbf{k}$ . Denotiamo da ora in poi con  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  l'energia dell'elettrone riferita all'energia di Fermi, ovvero  $\epsilon_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} - E_F$ ; a meno di costanti l'hamiltoniana effettiva si scrive come

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}. \quad (3.3.3)$$

Avendo fatto l'ipotesi  $n_{\mathbf{k}\uparrow} = n_{-\mathbf{k}\downarrow}$  possiamo riscrivere l'hamiltoniana in una forma più concisa, definendo gli operatori di creazione e distruzione della coppia

$$b_{\mathbf{k}}^{\dagger} = c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \quad (3.3.4)$$

$$b_{\mathbf{k}} = c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}. \quad (3.3.5)$$

L'hamiltoniana dello stato fondamentale diventa così

$$\sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}'}. \quad (3.3.6)$$

Calcolando le relazioni di commutazione e di anticommutazione degli operatori di coppia si può mostrare che essi seguono la statistica di Bose-Einstein per  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$  e soddisfano



invece il principio di esclusione di Pauli per  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ . I corretti valori di  $v_{\mathbf{k}}$  e  $u_{\mathbf{k}}$  si ottengono minimizzando  $\langle H - \mu N \rangle$ . Infatti, il potenziale da minimizzare è il potenziale gran-canonical dato che la  $|\Psi_{BCS}\rangle$  non specifica il numero totale di particelle  $N$ .  $\mu$  ora rappresenta lo shift del potenziale chimico al passaggio dello stato superconduttivo poiché le energie sono tutte riferite al livello di Fermi; in generale si può approssimare  $\mu \approx 0$ . La parte cinetica contribuisce come

$$\begin{aligned}
\langle H_{cin} \rangle &= \langle \Psi_{BCS} | \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} | \Psi_{BCS} \rangle \\
&= \langle 0 | \prod_{\mathbf{q}'} (u_{\mathbf{q}'}^* + v_{\mathbf{q}'}^* b_{\mathbf{q}'}) \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{q}} (u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger}) | 0 \rangle \\
&= 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) | 0 \rangle \\
&= 2 \sum_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 \epsilon_{\mathbf{k}} \langle 0 | b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} | 0 \rangle \\
&= 2 \sum_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 \epsilon_{\mathbf{k}}, \tag{3.3.7}
\end{aligned}$$

dove è stata sfruttata più volte la proprietà di ortonormalità degli stati. Procedendo allo stesso modo, la parte di interazione è

$$\begin{aligned}
\langle H_{int} \rangle &= \langle \Psi_{BCS} | \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}'} | \Psi_{BCS} \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) (u_{\mathbf{k}'}^* + v_{\mathbf{k}'}^* b_{\mathbf{k}'}) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}'} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger}) (u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'}^{\dagger}) | 0 \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}. \tag{3.3.8}
\end{aligned}$$

Questo risultato è giustificabile anche nel seguente modo:  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  diffonde una coppia dallo stato  $\mathbf{k}'$  allo stato  $\mathbf{k}$ , all'inizio lo stato  $\mathbf{k}$  deve essere libero e  $\mathbf{k}'$  occupato mentre alla fine abbiamo una situazione opposta. L'ampiezza di probabilità relativa a questo evento è quindi  $v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}$  per avere il corretto stato iniziale e  $v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'}^*$  per il corretto stato finale. Dobbiamo infine richiedere che  $\langle H \rangle$  sia reale e affinché ciò sia possibile,  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  devono avere la stessa fase. Possiamo supporre questi coefficienti reali e

$$u_{\mathbf{k}} = \cos \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}, \quad v_{\mathbf{k}} = \sin \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2} \tag{3.3.9}$$

per soddisfare la relazione di ortonormalità. L'energia diventa così

$$E_{BCS} := \langle H \rangle = \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} \sin^2 \frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2} + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}'}. \tag{3.3.10}$$

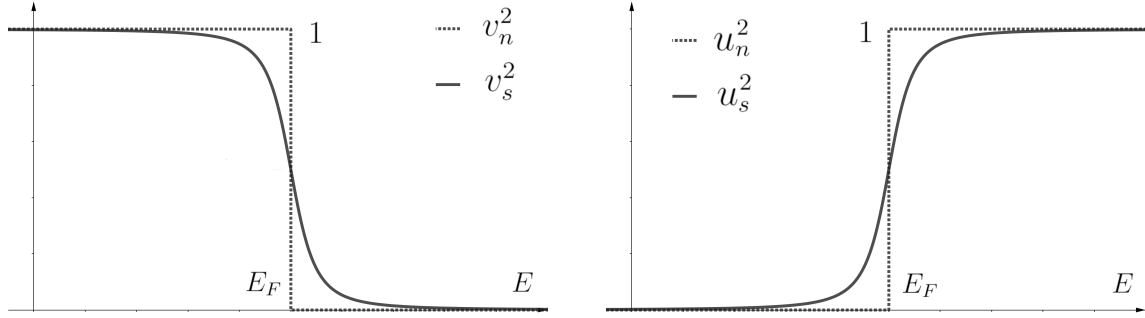


Figura 6: Confronto delle distribuzioni tra lo stato normale  $n$  e lo stato superconduttivo  $s$  a  $T = 0$ . La figura a sinistra indica la probabilità che lo stato sia occupato, la figura a destra la probabilità che lo stato sia vuoto. La distribuzione, al passaggio nello stato superconduttivo, viene modificata in un intervallo energetico proporzionale a  $\Delta$ , centrato in  $E_F$ .

Imponendo la condizione di minimo si ha che

$$0 = \frac{\partial E_{BCS}}{\partial \theta_q} = \epsilon_q \sin \theta_q + \frac{1}{2} \sum_{k'} V_{qk'} \cos \theta_q \sin \theta_{k'}. \quad (3.3.11)$$

Definiamo un nuovo parametro  $\Delta_{\mathbf{k}}$  per il quale

$$\cos \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}}, \quad \sin \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}}; \quad (3.3.12)$$

la condizione di minimo si trasforma nella cosiddetta equazione della gap:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2\sqrt{\epsilon_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}}. \quad (3.3.13)$$

Prendiamo in considerazione la soluzione triviale  $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$  per ogni  $\mathbf{k}$ . Abbiamo

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1 - \cos \theta_{\mathbf{k}}}{2} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{|\epsilon_{\mathbf{k}}|} \right) = \Theta(-\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (3.3.14)$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1 + \cos \theta_{\mathbf{k}}}{2} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{|\epsilon_{\mathbf{k}}|} \right) = \Theta(\epsilon_{\mathbf{k}}), \quad (3.3.15)$$

dove  $\Theta$  è la funzione a gradino di Heaviside (Fig. (6)). Questa soluzione corrisponde allo stato normale, in quanto gli elettroni si dispongono secondo la statistica di Fermi-Dirac a  $T = 0$ . Richiediamo ora  $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$  per lo stato superconduttivo. Sappiamo che  $V_{kk'}$  è negativo solo se  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D$ ; per semplicità prendiamo  $|\epsilon_{\mathbf{k}}|$  e  $|\epsilon_{\mathbf{k}'}|$  minori di  $\hbar\omega_D$  e approssimiamo in questo intervallo  $V_{kk'} = -V_0$  e  $V_{kk'} = 0$  altrimenti. In questa approssimazione per l'equazione della gap notiamo che  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$  è indipendente da  $\mathbf{k}$  per

$|\epsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D$  e  $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$  altrimenti. Nel primo caso  $\Delta$  può essere semplificato da entrambe le parti e l'equazione della gap diventa

$$1 = \frac{V_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}. \quad (3.3.16)$$

Sostituendo la sommatoria con un integrale in  $\mathcal{D}(\epsilon + E_F)d\epsilon$ :

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\mathcal{D}(\epsilon + E_F)d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \simeq V_0 \mathcal{D}(E_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \\ &= V_0 \mathcal{D}(E_F) \arcsin \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

da cui isolando la  $\Delta$  e passando al weak coupling limit come nella precedente sezione

$$\Delta = \hbar\omega_D \sinh^{-1} \left( \frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} \right) \rightarrow 2\hbar\omega_D \exp \left( -\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} \right) \quad (3.3.18)$$

Calcoliamo ora l'energia di condensazione, ovvero la differenza di energia tra lo stato normale e quello superconduttivo  $E_N - E_{BCS}$ . Dall'Eq. (3.3.13) e sfruttando  $\sin \theta_{\mathbf{k}} = 2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}$  si ha che il potenziale a due corpi può essere trasformato in

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}} \left( - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \right) v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}. \quad (3.3.19)$$

$\Delta_{\mathbf{k}}$  ha il ruolo di mediare l'interazione a due corpi, trasformandola in una forma che coinvolge un solo stato alla volta. Grazie all'Eq. (3.3.14) la parte cinetica diventa

$$2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right) \epsilon_{\mathbf{k}}. \quad (3.3.20)$$

Nello stato normale, a  $T = 0$  gli stati sono doppiamente occupati fino al livello di Fermi:

$$E_N = \sum_{\mathbf{k} < k_F} 2\epsilon_{\mathbf{k}} \quad (3.3.21)$$

In funzione dei soli parametri  $\Delta_{\mathbf{k}}$  e  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  [15],

$$E_N - E_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} - |\epsilon_{\mathbf{k}}|, \quad (3.3.22)$$

e come in precedenza si integra sull'intervallo  $|\epsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D$ , cosicch 

$$\begin{aligned}
E_N - E_{BCS} &= \mathcal{D}(E_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\epsilon \left( \frac{\epsilon^2 + \frac{1}{2}\Delta^2}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} - |\epsilon| \right) \\
&= -\mathcal{D}(E_F) \hbar^2 \omega_D^2 \left( 1 - \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta}{\hbar\omega_D} \right)^2} \right) \\
&\simeq \frac{1}{2} \mathcal{D}(E_F) \Delta^2,
\end{aligned} \tag{3.3.23}$$

dove l'ultimo passaggio   valido per  $\Delta \ll \hbar\omega_D$ , giustificabile nel *weak coupling limit* grazie all'Eq. (3.3.18). L'energia di condensazione bilancia la differenza di energia  $H_c^2/8\pi$  dovuta all'espulsione del campo magnetico; la stessa relazione   valida anche per  $T > 0$ , quindi gli andamenti di  $\Delta(T)$  e  $H_c(T)$  sono simili. Dalla forma dei  $v_{\mathbf{k}}^2$  e  $u_{\mathbf{k}}^2$  in Eq. (3.3.14)-(3.3.15) e con riferimento alla Fig. (6) notiamo che  $\Delta$  indica la larghezza nell'asse delle energie nella quale si concentra il meccanismo di pairing. Cos  in media abbiamo  $\mathcal{D}(E_F)\Delta$  stati che partecipano all'interazione. Nel confronto con l'energia di condensazione, abbiamo che  $\Delta$  indica anche l'energia media guadagnata da ciascuno stato in seguito alla transizione.

### 3.4 Equazione della gap per $T > 0$

Vogliamo studiare ora gli effetti termodinamici sulla specie superconduttiva, tra cui: la dipendenza del parametro  $\Delta$  dalla temperatura e una sua pi  spontanea interpretazione fisica come gap energetico; l'andamento del calore specifico nella regione superconduttiva. Risulta conveniente in questo ambito utilizzare una teoria di campo medio, che, come gi  introdotto in precedenza (p. 10), consiste nel trascurare al second'ordine le fluttuazioni degli operatori di campo. Vogliamo quindi disaccoppiare il potenziale a due corpi, scritto mediante gli operatori di coppia come

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} \tag{3.4.1}$$

approssimando i due operatori nel seguente modo:

$$\begin{aligned}
b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'} &= \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle b_{\mathbf{k}'} + b_{\mathbf{k}}^\dagger \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle + [b_{\mathbf{k}}^\dagger - \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle][b_{\mathbf{k}'} - \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle] \\
&\simeq \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle b_{\mathbf{k}'} + b_{\mathbf{k}}^\dagger \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle.
\end{aligned} \tag{3.4.2}$$

Definiamo le grandezze complesse

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle \tag{3.4.3}$$

$$\Delta_{\mathbf{k}}^* = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle b_{\mathbf{k}'}^\dagger \rangle. \tag{3.4.4}$$

Seppur diverse dal parametro  $\Delta$  della precedente sezione ( $\Delta$  è per definizione una funzione reale), essi svolgono il medesimo ruolo, come si può notare in Eq. (3.3.19); ovvero quello di mediare l'interazione a due corpi su tutti gli stati coinvolti dall'interazione. Sotto la trasformazione  $b_{\mathbf{k}}^\dagger \rightarrow e^{i\alpha} b_{\mathbf{k}}^\dagger$  lo stato fondamentale diventa

$$|\Psi_{BCS}\rangle \longrightarrow |\alpha\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + e^{i\alpha} v_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger) |0\rangle \quad (3.4.5)$$

e i  $\Delta$  appena definiti acquisiscono una fase; tuttavia l'energia  $E_{BCS}$  è invariante sotto questa trasformazione, quindi gli stati  $|\alpha\rangle$  sono autostati degeneri ugualmente validi. Nella precedente trattazione abbiamo assunto  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  reali, mentre nel caso più generico questi coefficienti possono differire per una fase fissata; da  $\langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle = v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}}$  nel caso di coefficienti reali ritorniamo all'equazione della gap, ovvero le due definizioni coincidono.

Ritornando all'approccio di Ginzburg-Landau,  $\Delta e^{i\alpha}$  diventa un valido parametro d'ordine della teoria; infatti è complesso e non nullo solo nella fase superconduttiva. Riscriviamo ora l'hamiltoniana di campo medio in funzione dei parametri appena definiti, ottenendo

$$\begin{aligned} H_m &= \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (\langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle b_{\mathbf{k}'} + b_{\mathbf{k}}^\dagger \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

Anche in questo contesto assumiamo  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  indipendente dal momento, così che anche  $\Delta$  e  $\Delta^*$  abbiano questa proprietà. Il nuovo potenziale non sembra conservare il numero di particelle a causa della presenza dei singoli termini  $b_{\mathbf{k}}$  e  $b_{\mathbf{k}}^\dagger$ ; tuttavia, alla luce delle considerazioni descritte finora, è naturale interpretare il parametro  $\Delta$  complesso come il condensato macroscopico, in modo tale che  $\Delta^* b_{\mathbf{k}} + \Delta b_{\mathbf{k}}^\dagger$  descriva lo scambio tra elettroni e condensato. Introduciamo al fine di riscrivere l'hamiltoniana in una maniera più concisa i seguenti operatori, chiamati spinori di Nambu:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ h_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = (c_{\mathbf{k}}^\dagger, c_{-\mathbf{k}}) = (c_{\mathbf{k}}^\dagger, h_{\mathbf{k}}^\dagger), \quad (3.4.7)$$

dove l'operatore  $h$  è riferito alle lacune. Essi per definizione seguono la stessa algebra di anticommutazione degli operatori che li compongono. Sfruttando le relazioni di anticommutazione degli operatori elettronici,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}) = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + 1 - c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -\epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \Psi + \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

mentre il termine di potenziale

$$\sum_{\mathbf{k}} (\Delta^* c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + \Delta c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta_{\mathbf{k}} \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle) = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta^* & 0 \end{pmatrix} \Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle. \quad (3.4.9)$$

Il secondo termine, nel caso di coefficienti reali, diventa

$$\sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{2E_{\mathbf{k}}}. \quad (3.4.10)$$

Definendo il vettore  $\mathbf{h}_{\mathbf{k}} = (\Delta_1, \Delta_2, \epsilon_{\mathbf{k}})$  con  $\Delta = \Delta_1 - i\Delta_2$  e utilizzando le matrici di Pauli  $\boldsymbol{\tau} = (\tau_1, \tau_2, \tau_3)$ , l'hamiltoniana viene riscritta come

$$H_m = \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger (\mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau}) \Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{2E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (3.4.11)$$

L'utilizzo delle matrici di Pauli rende evidente la similarità degli spinori di Nambu con i vettori nello spazio degli spin; questo nuovo spazio viene chiamato spazio di isospin. Le somiglianze non terminano solo qui, infatti [8]:

$$\tau_{3\mathbf{k}} := \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} = n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{-\mathbf{k}\downarrow} - 1. \quad (3.4.12)$$

Lo stato  $\mathbf{k}$  può essere doppiamente occupato oppure vuoto. Nel primo caso  $\tau_{3\mathbf{k}} = 1$  e quindi la proiezione sull'asse  $z$  dell'isospin è "up", mentre nel secondo caso  $\tau_{3\mathbf{k}} = -1$  e l'isospin punta "down".

Analizziamo prima lo stato normale, con riferimento alla Fig. (7). L'obiettivo è cercare una visualizzazione nello spazio di isospin di questo stato. Poiché  $\Delta = 0$ , l'unica componente non nulla è la terza componente dell'isospin:  $\tau_{\mathbf{k}}$  punta in alto per  $\epsilon_{\mathbf{k}} < 0$  e in basso per  $\epsilon_{\mathbf{k}} > 0$ . Eccitare uno stato occupandolo con una coppia significa invertire l'isospin; l'energia di eccitazione è quindi  $2|\epsilon_{\mathbf{k}}|$ . Passiamo ora allo stato superconduttivo, supponendo  $\Delta$  reale per poter visualizzare il vettore  $\mathbf{h}_{\mathbf{k}}$  nel piano. In seguito alla presenza di una seconda componente i vettori vengono deviati di un angolo  $\theta_{\mathbf{k}}$  tale che  $\cos \theta_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}/E_{\mathbf{k}}$ , dove  $E_{\mathbf{k}} := \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$ . Seguendo l'interpretazione precedente, l'energia di eccitazione è pari a  $2E_{\mathbf{k}}$ , quindi l'energia di eccitazione minima ora è non nulla anche al livello di Fermi e pari a  $2\Delta$ ; abbiamo così un primo indizio sull'interpretazione di  $\Delta$  come l'energia della gap.  $\boldsymbol{\tau}_{\mathbf{k}}$  punta sempre in direzione opposta rispetto a  $\mathbf{h}_{\mathbf{k}}$  e quindi è uguale a  $-(\sin \theta_{\mathbf{k}}, 0, \cos \theta_{\mathbf{k}})$ .

Nello stato di vuoto tutti i vettori puntano in basso e per costruire lo stato fondamentale BCS dobbiamo ruotare rispetto all'asse  $y$  del rispettivo angolo  $\theta_{\mathbf{k}}$ :

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} |\theta_{\mathbf{k}}\rangle, \quad |\theta_{\mathbf{k}}\rangle = \exp\left(-i\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\tau_{2\mathbf{k}}\right) |0\rangle. \quad (3.4.13)$$

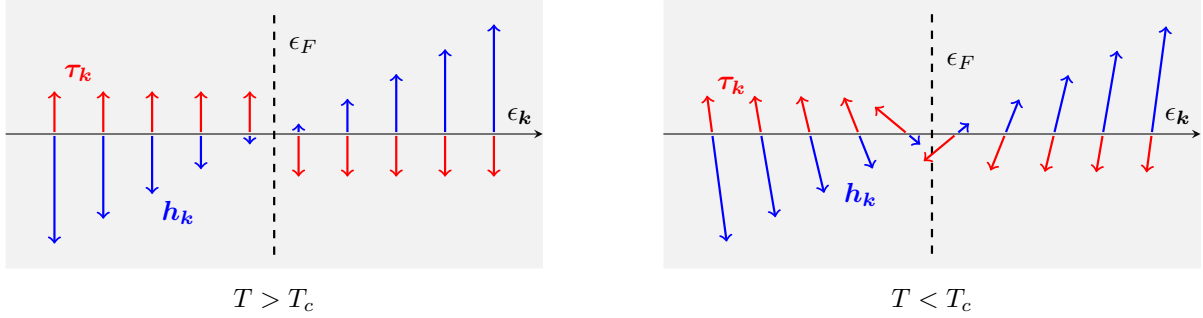


Figura 7: Rappresentazione nel piano di isospin dei vettori  $\mathbf{h}_k$  e  $\boldsymbol{\tau}_k$  rispetto all'energia di Fermi  $\epsilon_F$ .

Notando che  $\tau_2^2 = \mathbb{I}$ , dalla formula di Eulero e dagli sviluppi in serie di Taylor

$$\begin{aligned}
& \exp\left(-i\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\tau_{2\mathbf{k}}\right) \\
&= \cos\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger\tau_2\Psi_{\mathbf{k}}\right) - i\sin\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger\tau_2\Psi_{\mathbf{k}}\right) \\
&= \sum_n \frac{(-1)^n}{(2n)!}\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\right)^{2n}(\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger\tau_2\Psi_{\mathbf{k}})^{2n} - i\sum_n \frac{(-1)^n}{(2n+1)!}\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\right)^{2n+1}(\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger\tau_2\Psi_{\mathbf{k}})^{2n+1} \\
&= \mathbb{I}_{\mathbf{k}}\cos\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\right) - i\tau_{2\mathbf{k}}\sin\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\right). \tag{3.4.14}
\end{aligned}$$

Questo operatore agisce sullo stato di vuoto e dobbiamo quindi calcolare

$$\mathbb{I}_{\mathbf{k}}|0\rangle = (n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{-\mathbf{k}\downarrow})|0\rangle = |0\rangle \tag{3.4.15}$$

$$\tau_{2\mathbf{k}}|0\rangle = (-ic_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + ic_{-\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}})|0\rangle = -ib_{\mathbf{k}}^\dagger|0\rangle. \tag{3.4.16}$$

Ricordando le definizioni di  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  di Eq. (3.3.9) ritroviamo così lo stato fondamentale BCS ipotizzato nell'Eq (3.3.1). Infatti, sostituendo le ultime relazioni otteniamo:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left( \cos\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\right) + b_{\mathbf{k}}^\dagger \sin\left(\frac{\theta_{\mathbf{k}}}{2}\right) \right) |0\rangle. \tag{3.4.17}$$

Gli spinori di Nambu esplicitano la simmetria elettrone-lacuna, esistendo in uno spazio complesso bidimensionale in cui la prima componente è riferita ai soli elettroni e la seconda alle sole lacune. Una rotazione in questo spazio è un elemento di  $SU(2)$ , ovvero è generata dalle tre matrici di Pauli e ha il ruolo di mischiare le due componenti dello spinore. Nel caso di  $\Delta$  reale abbiamo ottenuto che rotazioni di un angolo  $\theta_{\mathbf{k}}$  trasformano lo stato di vuoto nello stato fondamentale ipotizzato da Bardeen-Cooper-Schrieffer.

Studiamo ora le eccitazioni di singola particella rispetto allo stato fondamentale, presenti per  $T > 0$ . Vogliamo separare nell'hamiltoniana scritta in forma matriciale il contributo dello stato fondamentale dal contributo delle eccitazioni, ovvero ridefinire nuovi operatori che la diagonalizzino, forzando i termini di potenziale fuori dalla diagonale ad entrare nel termine cinetico. Calcoliamo prima l'energia dello stato fondamentale  $E_{BCS}^m$  a  $T = 0$ , per l'hamiltoniana di campo medio in Eq. (3.4.6). Poiché  $\langle \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle b_{\mathbf{k}'} + b_{\mathbf{k}}^\dagger \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle \rangle = \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \langle b_{\mathbf{k}'} \rangle = v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'}^*$ , con riferimento all'Eq. (3.3.8), notiamo che la media del termine di interazione per l'hamiltoniana di campo medio coincide con  $\langle H_{int} \rangle$ . Il termine cinetico non viene modificato dall'ipotesi di campo medio, quindi  $E_{BCS}^m = E_{BCS}$ . Abbiamo infine

$$E_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} - \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{2E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (3.4.18)$$

Diagonalizzando ora la matrice  $\mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau}$ , gli autovettori e autovalori sono i seguenti

$$\mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau} \begin{pmatrix} -v_{\mathbf{k}}^* \\ u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} = -E_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} -v_{\mathbf{k}}^* \\ u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix}. \quad (3.4.19)$$

Introduciamo la matrice  $U_{\mathbf{k}}$  che ha per colonne i due autovettori. Abbiamo utilizzato i simboli  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  per identificare le componenti degli autovettori perché essendo ortonormali, le componenti soddisfano la proprietà  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  richiesta subito dopo aver formulato l'ipotesi dello stato fondamentale.  $U_{\mathbf{k}}$  è così una matrice unitaria; definiamo il vettore  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  con la proprietà  $\Psi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ . Poiché  $\mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau} U_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}} \tau_3 E_{\mathbf{k}}$ ,

$$\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger (\mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau}) \Psi_{\mathbf{k}} = \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^\dagger U_{\mathbf{k}}^\dagger (\mathbf{h}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\tau}) U_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^\dagger U_{\mathbf{k}}^\dagger U_{\mathbf{k}} \tau_3 E_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_3 \mathbf{a}_{\mathbf{k}}. \quad (3.4.20)$$

Per determinare le componenti del vettore  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  è sufficiente invertire la definizione, moltiplicando a sinistra per  $U_{\mathbf{k}}^\dagger$  e ottenendo

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}}^* \\ v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} + u_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow} \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (3.4.21)$$

Similmente si ottengono le componenti di  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ :

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^\dagger = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger u_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}\downarrow} v_{\mathbf{k}} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} u_{\mathbf{k}}^* - c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger v_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix}. \quad (3.4.22)$$

Conservando la notazione spinoriale la prima componente è riferita all'elettrone, ovvero è indicizzata con  $\mathbf{k} \uparrow$ , mentre la seconda è indicizzata come  $-\mathbf{k} \downarrow$  se vogliamo scrivere



tutte le relazioni in funzione degli operatori elettronici. Alla luce di queste considerazioni l'hamiltoniana matriciale di campo medio in Eq. (3.4.11) diventa

$$\begin{aligned}
H_m &= \sum_{\mathbf{k}} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{2E_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{2E_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - 1 + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}) \\
&= E_{BCS} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}.
\end{aligned} \tag{3.4.23}$$

In questa forma risulta chiaro che il nuovo operatore è riferito alle eccitazioni: in assenza di queste, il secondo termine scompare e rimane solo l'energia dello stato fondamentale  $E_{BCS}$ . Gli  $a_{\mathbf{k}}$  vengono chiamati operatori di Bogoljubov.

È naturale aspettarsi che la distribuzione energetica del numero di eccitazioni sia massima nei pressi dell'energia di Fermi, dove  $\epsilon_{\mathbf{k}} = 0$  e l'energia di eccitazione è minima. Per conservare il numero di particelle richiediamo  $N_s dE = N_n |d\epsilon|$ , che si traduce in

$$N_s(E) = N_n \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \Theta(E - \Delta). \tag{3.4.24}$$

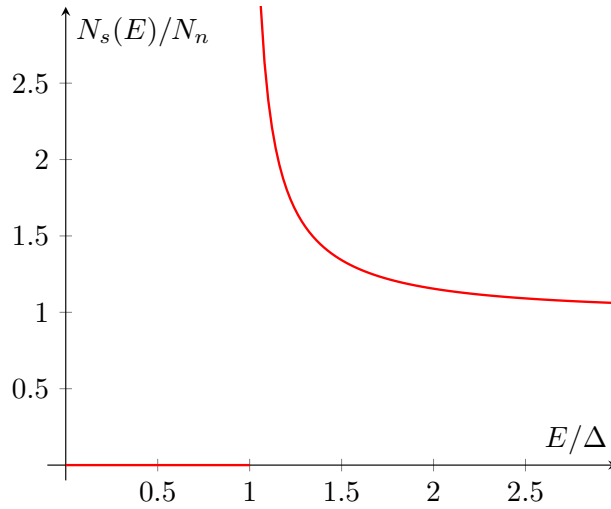


Figura 8: Grafico del numero di eccitazioni di singola particella  $N_s$  in funzione dell'energia nello stato superconduttivo (Eq. (3.4.24)); supponendo costante il numero di eccitazioni nello stato normale  $N_n$  in un intorno dell'energia di Fermi.

Per determinare il comportamento di  $\Delta$  in funzione della temperatura dobbiamo esprimere l'equazione della gap in funzione degli operatori di Bogoljubov,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle (v_{\mathbf{k}'}^* a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger + u_{\mathbf{k}'} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}) (u_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'\uparrow} - v_{\mathbf{k}'}^* a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger) \rangle. \tag{3.4.25}$$

Poiché gli operatori di Bogoljubov sono fermionici, il valor medio dell'operatore numero è dato dalla distribuzione di Fermi-Dirac  $f$ . Gli unici termini non nulli sono  $\langle a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle = f(E_{\mathbf{k}'})$  e  $\langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle = 1 - f(E_{\mathbf{k}'})$ , l'equazione della gap diventa così

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} (2f(E_{\mathbf{k}'}) - 1). \quad (3.4.26)$$

Per  $T = 0$  la distribuzione di Fermi si annulla sopra  $E_F$  e ritorniamo in questo caso limite all'Eq. (3.3.13). A temperatura finita, la soluzione si ottiene con le stesse ipotesi discusse in precedenza in Eq. (3.3.17), aggiungendo nell'integrale il termine di Fermi-Dirac:

$$1 \simeq V_0 \mathcal{D}(E_F) \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{1 - 2f(\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2})}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \simeq \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh(\frac{\beta}{2}\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2})}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}. \quad (3.4.27)$$

Prima di discutere un approccio numerico alla soluzione della gap, studiamo il caso limite  $T \rightarrow T_c$ , in cui  $\Delta \rightarrow 0$ . Integrando per parti e definendo  $t = \frac{\beta_c}{2}\hbar\omega_D$

$$\int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{\tanh \frac{\beta_c}{2}\epsilon}{\epsilon} = \int_0^t dx \frac{\tanh x}{x} = \ln t \tanh t - \int_0^t dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x}. \quad (3.4.28)$$

In generale la temperatura di Debye è dell'ordine delle centinaia di Kelvin, molto maggiore della temperatura critica; abbiamo quindi nel limite  $t \gg 1$

$$\ln t - \int_0^\infty dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} = \ln t + \gamma - \ln \frac{\pi}{4} = \ln \frac{2\beta_c \hbar\omega_D e^\gamma}{\pi}, \quad (3.4.29)$$

dove  $\gamma$  è la costante di Eulero. Sostituendo all'integrale abbiamo

$$k_B T_c \simeq 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)}\right) \frac{e^\gamma}{\pi} \simeq \frac{e^\gamma}{\pi} \Delta, \quad (3.4.30)$$

estremamente in accordo con le misure del fattore esponenziale presente nel calore specifico, infatti  $\pi/e^\gamma \simeq 1.76$ .

### 3.5 Risoluzione numerica

Una soluzione numerica si può ottenere fissando un parametro. Supponiamo quindi di conoscere il rapporto tra temperatura di Debye e temperatura critica. Per la maggior parte dei superconduttori classici questo parametro è molto maggiore dell'unità. In seguito a sostituzioni dobbiamo riportare l'integrale in una forma in cui sono presenti

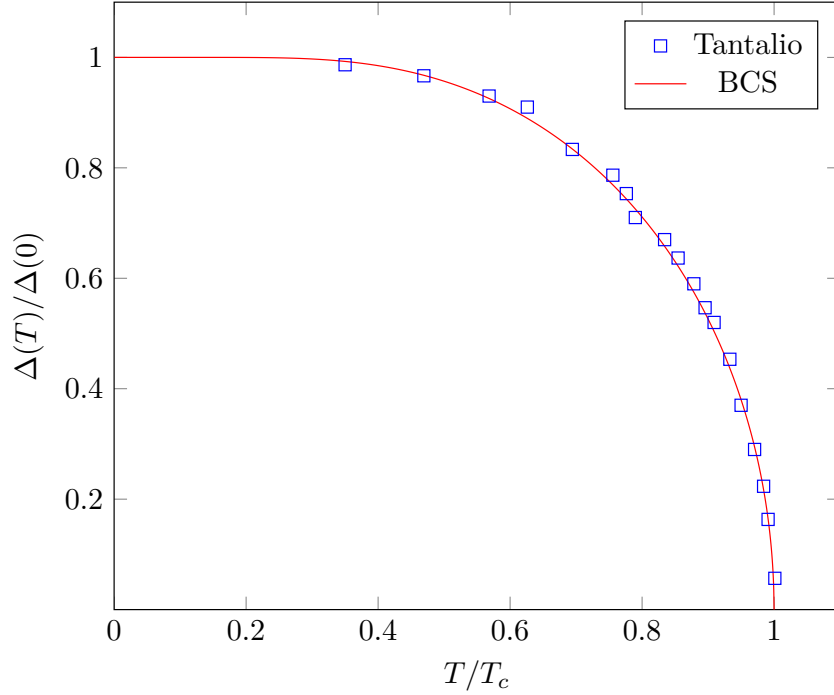


Figura 9: Confronto tra l'andamento teorico e sperimentale del gap energetico in funzione della temperatura per il tantalio. Ulteriori dettagli sono riportati in Appendice.

solo i parametri  $\delta := \Delta(T)/\Delta(0)$ ,  $\tau := T/T_c$  e  $p := e^\gamma T_D/\pi T_C \simeq T_D/1.76T_C$ . Sfruttando tutti i precedenti risultati l'equazione si presenta come

$$\operatorname{arcsinh}(p) = \int_0^1 dx \frac{\tanh \frac{1.76p}{2\tau} \sqrt{x^2 + \frac{\delta^2}{p^2}}}{\sqrt{x^2 + \frac{\delta^2}{p^2}}} \quad (3.5.1)$$

Ora è sufficiente per ogni valore di  $\tau \in [0, 1]$  trovare il valore di  $\delta$  che risolve al meglio questa equazione. Il grafico in Fig. (9) mostra il risultato, ottenuto con un codice in Python (vedere Appendice).

Passiamo ora al calore specifico, definito come  $C = d\langle E \rangle/dT$ . Ricordando che  $\Delta$  indica la differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato, per  $k_B T \ll \Delta$  deve esserci uno smorzamento delle eccitazioni, in quanto le fluttuazioni statistiche non sono sufficientemente energetiche per poter creare eccitazioni. Considerando solo lo stato fondamentale e il primo livello eccitato, l'energia del sistema a due livelli è

$$\langle E \rangle = \frac{\Delta e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}} = \frac{\Delta}{1 + e^{\beta\Delta}} \quad (3.5.2)$$

da cui il calore specifico, per  $T \ll T_c$

$$C = k_B \beta^2 \Delta^2 \frac{e^{\beta\Delta}}{(1 + e^{\beta\Delta})^2} \simeq k_B \beta^2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta} \quad (3.5.3)$$

mostra il tipico andamento esponenziale, con esponente  $-1.76T_c/T$ . Un calcolo più accurato prevede di determinare l'entropia del gas di Fermi

$$S = -2k_B \sum_{\mathbf{k}} [(1 - f(E_{\mathbf{k}})) \ln(1 - f(E_{\mathbf{k}})) + f(E_{\mathbf{k}}) \ln f(E_{\mathbf{k}})] \quad (3.5.4)$$

e in seguito derivare il calore specifico da  $C = -\beta \frac{dS}{d\beta}$ . Per  $T \ll T_c$  l'andamento ottenuto è lo stesso.

## Appendice

Il codice utilizzato per riprodurre la curva teorica in Fig. (9) è il seguente:

```
import scipy.integrate as integrate
from numpy import tanh, sqrt, arcsinh, pi, exp
from scipy.optimize import minimize_scalar

gamma = 0.5772156649
b_t = pi/exp(gamma)/2

p = 246/4.48
t = 0.0005
delta = 1.

def integrale(delta, t):
    return abs(integrate.quad(lambda x:
        tanh(sqrt(x**2+(delta/p)**2)/t*b_t*p)/sqrt(x**2+(delta/p)**2),
        0, 1)[0]-arcsinh(p))

f = open("nome_file.txt", 'w')

while t<=(1+1e-8):
    x0 = delta
    res = minimize_scalar(integrale, bounds=(0.0, 1.0), args=(t),
        method="bounded", options={'xatol': 1e-9, 'disp': False})
    delta = res.x
    print(t, delta)
    f.write(str(t))
    f.write("\t")
    f.write(str(delta))
    f.write("\n")
    t += 0.0005
f.close()
```

Il codice si riferisce all'elemento tantalio, con temperatura di Debye di 246 K [16] e temperatura critica di 4.48 K [17]. I dati sperimentali sono stati importati mediante il software g3data dal grafico in Fig. (10) [18]. Nel grafico è riportata una sola curva teorica poiché per valori del parametro  $p := T_D/T_c \gg 1$ , le curve con  $p$  diversi risultano pressoché indistinguibili. Con riferimento al codice, la funzione `integrale` restituisce il valore assoluto della differenza tra i due termini in Eq. (3.5.1). La funzione `minimize_scalar` ha il ruolo

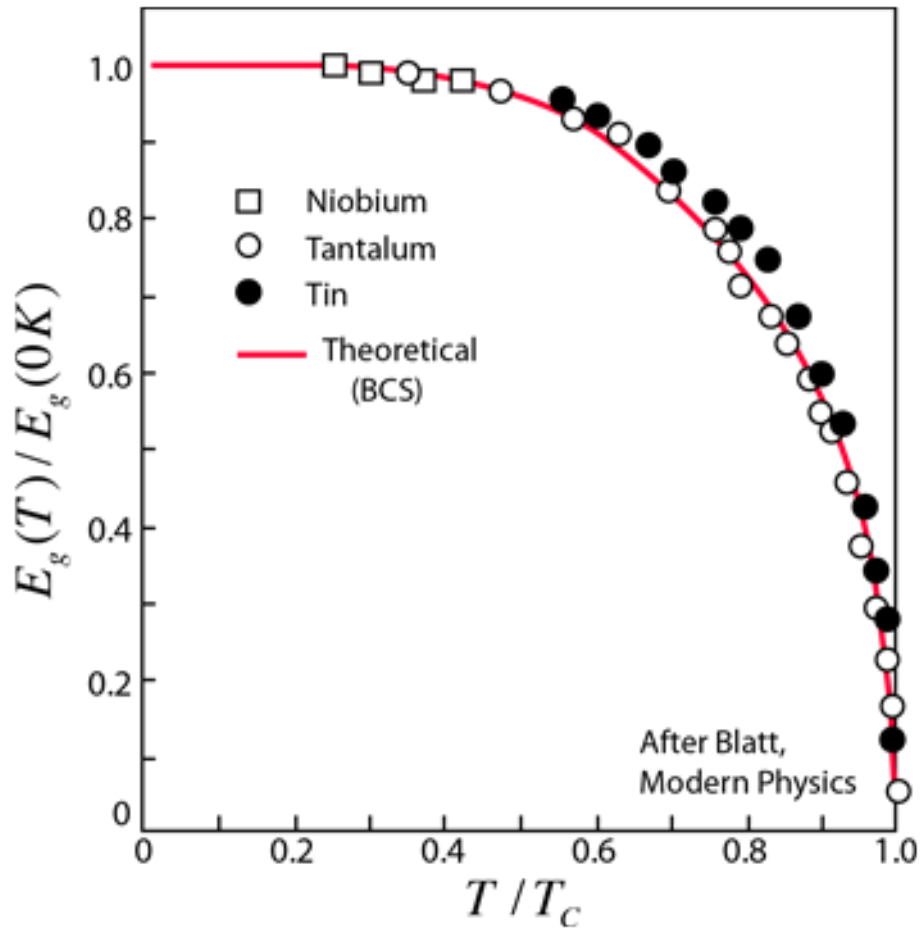


Figura 10: Confronto tra la curva teorica e i dati sperimentali dell'andamento della gap in funzione della temperatura. I dati sono stati ottenuti da un esperimento di tunneling elettronico [19].

di minimizzare al variare di  $\delta := \Delta(T)/\Delta(0)$  il risultato della funzione [integrale](#); forzando la variabile  $\delta$  ad assumere un valore compreso nell'intervallo  $[0, 1]$  e commettendo un errore di  $10^{-9}$ . Il metodo utilizzato per la minimizzazione è l'algoritmo di Brent.

## Riferimenti bibliografici

- [1] W. Meissner e R. Ochsenfeld. “Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit”. In: *Naturwissenschaften* 21.44 (nov. 1933), pp. 787–788. DOI: 10.1007/BF01504252.
- [2] A.M. Boring e James Smith. “Plutonium condensed-matter physics - A survey of theory and experiment”. In: *Los Alamos Sci.* 26 (gen. 2000).
- [3] H Kamerlingh Onnes. “research notebooks 56, 57”. In: *Kamerlingh Onnes Archive, Boerhaave Museum, Leiden, the Netherlands* (1911).
- [4] F. London e H. London. “The Electromagnetic Equations of the Supraconductor”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 149.866 (1935), pp. 71–88. ISSN: 00804630. URL: <http://www.jstor.org/stable/96265>.
- [5] P. G. de Gennes. *Superconductivity of Metals and Alloys*. New York: Benjamin, 1966.
- [6] J.R. Schrieffer. *Theory Of Superconductivity*. Advanced Books Classics. Avalon Publishing, 1999. ISBN: 9780738201207. URL: <https://books.google.it/books?id=let7wRir74MC>.
- [7] Lev Davidovich Landau e V L Ginzburg. “On the theory of superconductivity”. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20 (1950), p. 1064. URL: <http://cds.cern.ch/record/486430>.
- [8] Domenico di Sante. *Lecture notes in Theory of Superconductivity*.
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer. “Theory of Superconductivity”. In: *Phys. Rev.* 108 (5 dic. 1957), pp. 1175–1204. DOI: 10.1103/PhysRev.108.1175. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>.
- [10] Michael Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. 2<sup>a</sup> ed. Dover Publications, giu. 2004. ISBN: 0486435032. URL: <http://www.worldcat.org/isbn/0486435032>.
- [11] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976.
- [12] L. H. Thomas. “The calculation of atomic fields”. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (1927). DOI: 10.1017/S0305004100011683.
- [13] Emanuel Maxwell. “Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury”. In: *Phys. Rev.* 78 (4 mag. 1950), p. 477. DOI: 10.1103/PhysRev.78.477. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.477>.
- [14] C. A. Reynolds et al. “Superconductivity of Isotopes of Mercury”. In: *Phys. Rev.* 78 (4 mag. 1950), p. 487. DOI: 10.1103/PhysRev.78.487. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.487>.

- [15] “Fundamentals of Condensed Matter Physics Marvin L. Cohen and Steven G. Louie”. In: *MRS Bulletin* 42.6 (2017), pp. 470–471. DOI: 10.1557/mrs.2017.134.
- [16] G. R. Stewart. “Measurement of low-temperature specific heat”. In: *Review of Scientific Instruments* 54.1 (1983), pp. 1–11. DOI: 10.1063/1.1137207. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1137207>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1137207>.
- [17] B. T. Matthias, T. H. Geballe e V. B. Compton. “Superconductivity”. In: *Reviews of Modern Physics* 35.1 (gen. 1963), pp. 1–22. DOI: 10.1103/RevModPhys.35.1.
- [18] F.J. Blatt. *Modern Physics*. McGraw-Hill physics series. McGraw-Hill, 1992. ISBN: 9780070058774. URL: <https://books.google.it/books?id=NN5qQgAACAAJ>.
- [19] P. Townsend e J. Sutton. “Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb”. In: *Phys. Rev.* 128 (2 ott. 1962), pp. 591–595. DOI: 10.1103/PhysRev.128.591. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.128.591>.