

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Fisica e Astronomia 'Galileo Galilei'  
Corso di Laurea in Fisica

**Equazione di Ginzburg-Landau per i  
superconduttori ed i superfluidi, contributo  
delle fluttuazioni alla stima della  
capacità termica.**

Laureando:  
Ivan Di terlizzi  
Matricola:  
1075536

Relatore:  
Prof. Luca Salasnich

Anno accademico 2015/2016



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Cenni di superconduttività</b>	<b>5</b>
2.1	Fenomenologia . . . . .	5
2.2	Superconduttori di tipo I e II . . . . .	6
2.3	Teoria di London . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Teoria di Ginzburg-Landau</b>	<b>9</b>
3.1	Introduzione . . . . .	9
3.2	Parametro d'ordine . . . . .	9
3.3	Energia Libera . . . . .	9
3.4	Materiali non omogenei . . . . .	12
3.5	Interazione con i campi magnetici . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Fluttuazioni termiche</b>	<b>15</b>
4.1	$T \geq T_c$ . . . . .	16
4.2	$T \leq T_c$ . . . . .	18
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>22</b>
<b>6</b>	<b>Referenze</b>	<b>23</b>

# 1 Introduzione

Da quando furono osservati per la prima volta, lo studio sia teorico che sperimentale dei superconduttori e dei superfluidi non si è mai fermato. Oltre ad essere fenomeni quantistici macroscopici estremamente interessanti da un punto di vista puramente scientifico, si sono fin da subito intuite le grandi potenzialità di questi strani materiali. Uno dei primi problemi fu però dato dalle temperature molto difficili da raggiungere per ottenere lo stato superfluido o superconduttivo, si parla al massimo di  $10K$  per gli elementi, si ricercarono quindi materiali di diversa natura che necessitassero di temperature più accessibili per manifestare lo stato 'super'. Parallelamente anche gli studi teorici procedevano finché nel 1950 Ginzburg e Landau non proposero il loro modello fenomenologico, che rientra nella categoria delle teorie di campo medio, e che spiegava molto bene i fenomeni superconduttivi alle basse temperature. Al fenomeno delle fluttuazioni termiche, che fu successivamente inserito nell'ambito della suddetta teoria, non fu dato inizialmente importanza poiché si riteneva che fossero osservabili solo in un range di temperature veramente risicato. Nei materiali più moderni invece, quelli che necessitano di temperature relativamente alte ( $\sim 100K$ ), le fluttuazioni termiche possono dare un contributo sostanziale e vanno quindi prese in considerazione. La trattazione di questi fenomeni è l'obiettivo di questo lavoro. Si procederà quindi esponendo brevemente le basi fenomenologiche della superconduttività e della superfluidità, procedendo con una introduzione alla teoria di London e a quella di Ginzburg e Landau. Tramite quest'ultima, ci si propone di trattare i fenomeni termici in un caso semplificato e si studierà la loro influenza sul comportamento della capacità termica dei materiali superconduttivi e superfluidi. A tal fine si utilizzerà inoltre un approccio statistico: tramite l'ensamble canonico si procederà con il calcolo della funzione di partizione a partire dal cosiddetto funzionale di Landau, ricavato tramite l'omonimo modello. Saranno infine presentati dei grafici al fine di visualizzare l'andamento della capacità termica di un generico superconduttore.

## 2 Cenni di superconduttività

### 2.1 Fenomenologia

La superfluidità e la superconduttività sono stati della materia contraddistinti da determinate proprietà quali l'assenza di viscosità per la prima e l'assenza di resistività elettrica per la seconda. Furono rispettivamente osservate per la prima volta dal fisico olandese Heike Kammerlingh Onnes nel 1908 con  $^4\text{He}$  raffreddato sotto i 4K e nel 1911 studiando le proprietà elettriche del mercurio a temperature inferiori ai 4.1K<sup>[1]</sup>. Caratteristica importante di questi fenomeni, è che le proprietà di questo stato si manifestano molto bruscamente sotto una ben determinata temperatura, caratteristica del materiale, detta Temperatura critica. Per quanto riguarda la superconduttività l'elemento con temperatura critica più alta è il Niobio che (9.2K), mentre materiali composti più recenti raggiungono il record di (165K).

Tale netto cambio delle proprietà fisiche del materiale (per lo meno nei superconduttori tradizionali a basse  $T_c$ ) ad una ben precisa temperatura è caratteristica delle transizioni di fase, si utilizzerà infatti la teoria delle transizioni di fase di Landau per trattare tali fenomeni in maniera teorica, in particolare non essendoci calore latente si utilizzerà la teoria delle transizioni di fase del secondo ordine. Ovviamente trattandosi di queste ultime bisogna considerare anche le altre variabili termodinamiche intensive, la temperatura critica dipende infatti per esempio anche dalla pressione.

Una caratteristica molto importante dei superconduttori è quella di avere campo elettrico al loro interno  $\varepsilon$  nullo. Infatti ricordando la relazione tra campo elettrico e corrente:

$$J = \sigma \varepsilon$$

ed essendo la corrente elettrica una quantità finita e misurabile (le correnti persistenti sono state osservate) e la conducibilità  $\sigma$  infinita, in quanto l'inverso della resistività, se ne deduce che il campo elettrico  $\varepsilon$  deve essere nullo. Usando la seconda equazione di Maxwell:

$$\nabla \times \varepsilon = -\frac{\partial B}{\partial t}$$

si deduce che all'interno di un superconduttore il valore del campo magnetico non cambia nel tempo.

Questa proprietà è alla base dell'effetto Meissner-Ochsenfeld<sup>[2]</sup>, importante anche perché usato al giorno d'oggi come criterio per dire se un materiale

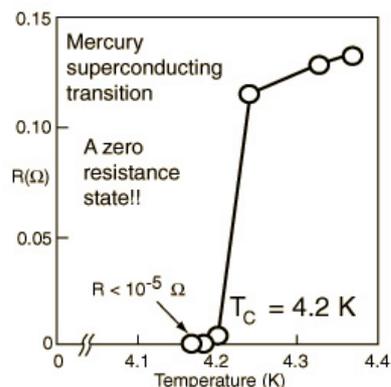


Figura 1: Andamento resistività in Hg

è nello stato superconduttivo o meno, piuttosto che l'assenza della resistività. Se si prende un superconduttore alla temperatura  $T < T_c$  e ad un certo punto si accende un campo magnetico esterno non troppo intenso  $B_{ext} \neq 0$ , tale campo non penetra il campione in quanto il suo valore non può cambiare, ed essendo il campo magnetico iniziale nullo, il campo magnetico esterno viene quindi espulso. Tale fenomeno non si manifesta ovviamente a temperature  $T > T_c$ . L'effetto Meissner-Ochsenfeld ha inoltre la pregevole proprietà di essere una proprietà dell'equilibrio termico a differenza della resistività nulla che è una proprietà di trasporto e coinvolge quindi grandezze dinamiche. Affrontando il problema da un punto di vista leggermente diverso, poiché all'interno del superconduttore il valore del campo magnetico deve essere nullo e sussiste-

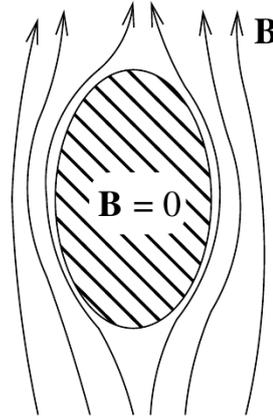


Figura 2: Visualizzazione dell'effetto Meissner-Ochsenfeld

do la relazione  $B = \mu_0 (H + M)$ , con  $H$  il campo in cui il campione è immerso, non può essere che  $H = -M$ , ovvero si generano delle

correnti all'interno del superconduttore tali che il campo di magnetizzazione  $M$  generate da queste ultime annulli il campo di induzione magnetica  $H$ . La suscettività magnetica, definita come  $\chi = \frac{dM}{dH}|_{H=0}$  è dunque pari a -1, tale caratteristica prende il nome di diamagnetismo perfetto.

## 2.2 Superconduttori di tipo I e II

Lo studio delle iterazioni di questi materiali nello stato superconduttivo con i campi magnetici ha portato alla scoperta di due classi distinte di materiali. Nella sezione precedente non a caso si era detto che l'effetto Meissner-Ochsenfeld si manifesta se il campione è immerso in un campo magnetico non troppo intenso. Se infatti si aumenta il campo di induzione  $H$ , il diamagnetismo perfetto che permette al campo magnetico  $B$  di rimanere nullo resiste fino ad una certa soglia  $H_c(T)$ , superata la quale la superconduttività cessa di sussistere ed il campo magnetico può penetrare liberamente. Le sostanze con questo comportamento sono i superconduttori di tipo I. Altri materiali nella stato superconduttivo invece, detti di tipo II, superata la soglia  $H_{c1}(T)$ , lasciano penetrare il campo magnetico ma solo parzialmente, di conseguenza  $B_{int} \neq 0$ , ovvero si osserva una diminuzione del valore di  $M$  rispetto al valore iniziale pari a  $-H$ , finché l'intensità del campo non raggiunge una nuova soglia  $H_{c2}(T)$  dove  $M = 0$ . Tali transizioni sono eloquentemente esplicate dai loro diagrammi di fase con le variabili termodinamiche  $H, T$ , si parte con  $H = 0$  e ad una temperatura  $T^* < T_c$ , si procede ad aumentare  $H$  a  $T^*$  costante. Lo stato che si osserva per i superconduttori di Tipo II per  $H_{c1}(T) < H < H_{c2}(T)$ , è uno stato in cui si osservano dei vortici microscopici di supercorrenti che contengono un

nucleo di materiale nello stato normale, che permette il campo magnetico di penetrare, e che isolano il resto del campione. La cosa sorprendente è che questi vortici non solo hanno un flusso quantizzato pari a  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ , ma che si distribuiscono formando una struttura reticolare estremamente ordinata, detta reticolo di Abrikosov.

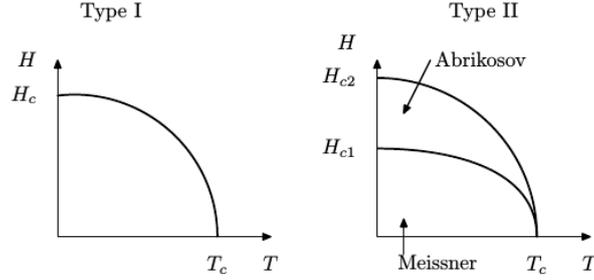


Figura 3: Diagramma di fase per i superconduttori di Tipo I e II

### 2.3 Teoria di London

Una prima teoria fenomenologica fu sviluppata dai fratelli London nel 1935<sup>[3]</sup>. L'ipotesi principale era che all'intero del materiale coesistessero le due fasi, normale di densità  $n_n$  e superconduttiva di densità  $n_s$ , tali che  $n_n + n_s = \frac{N_{tot}}{V}$ . Tale idea sembrava plausibile basandosi sul concetto di condensato di Bose-Einstein, nonostante all'epoca non si riuscisse a capire come si potesse ottenere tale condensato a partire da elettroni che sono ovviamente fermioni. Per una teoria microscopica che potesse giustificare questo approccio si dovette aspettare il 1957, anno in cui Bardeen, Cooper e Schriffer formularono la famosa teoria BCS<sup>[8]</sup> la quale prevedeva che gli elettroni si potessero accoppiare nelle cosiddette coppie di Cooper, le quali per motivo di accoppiamenti di spin sono bosoni e possono quindi essere trattati con la statistica di Bose-Einstein.

Nel superconduttore la corrente totale è quindi pari a  $\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_s$ , la corrente associata allo stato normale si ricava tramite la teoria di Drude la cui ipotesi principale era quella per cui gli elettroni scatterassero a causa del reticolo cristallino del conduttore ricavando quindi la famosa formula per la conduttività  $\sigma_n = \frac{e^2 n_n \tau}{m}$ . Per quanto riguarda la supercorrente invece, l'ipotesi dello scattering va ovviamente abbandonata, si può però scrivere  $J_s = -en_s \vec{v}_s$ , inoltre poiché  $\frac{d}{dt} \vec{v}_s = \frac{\vec{F}}{m} = -\frac{e\vec{E}}{m}$ , si ottiene :

$$\frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} = \frac{e^2 n_s}{m} \vec{E}$$

detta prima equazione di London. Il punto debole di questa equazione è che bisogna supporre che  $n_n$  e  $n_s$  siano costanti ed uniformi nello spazio e nel tempo, non funziona infatti molto bene quando si tenta di descrivere situazioni dinamiche. A questo punto si consideri il rotore di entrambi i termini dell'equazione:

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \vec{J}_s = \frac{e^2 n_s}{m} \vec{\nabla} \times E = -\frac{e^2 n_s}{mc} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

ed integrando rispetto al tempo si ottiene

$$\nabla \times \vec{J}_s = -\frac{e^2 n_s}{mc} \vec{B} + C(\vec{r})$$

Il termine  $C(\vec{r})$  va determinato a partire dalle condizioni al contorno, se si suppone che  $J_s(0, \vec{r}) = B(0, \vec{r}) = 0$  allora  $C(\vec{r}) = 0$ . Ma per dare conto dell'effetto Meissner-Ochsenfeld bisogna considerare una situazione dinamica con grandezze variabili, ma ciò non è possibile in quanto sussiste ancora l'ipotesi di  $n_n$  e  $n_s$  costanti. Si postulò allora che  $C = 0$  sempre a prescindere dalla storia del materiale, ottenendo così la seconda equazione di London:

$$\nabla \times \vec{J}_s = -\frac{e^2 n_s}{mc} \vec{B}$$

Combinando quest'ultima con la legge di Ampère  $\nabla \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} (j_n + j_s)$  ed eseguendo un po' di calcoli otteniamo:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{4\pi e^2 n_s}{mc^2} \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$$

Il parametro  $\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi e^2 n_s}}$  è detto lunghezza di penetrazione. Proviamo a risolvere quest'ultima equazione considerando il semispazio  $x > 0$  riempito di materiale superconduttivo. Applicando un campo magnetico parallelo al piano  $x = 0$ , quindi  $\vec{B}_{ext} = B\hat{y}$  la soluzione

$$\vec{B}(x) = B\hat{y} e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$$

risolve l'equazione. Questo andamento ci mostra quindi un nuovo aspetto dell'effetto Meissner-Ochsenfeld, ovvero il campo magnetico non diventa immediatamente 0 all'interno del superconduttore ma decresce esponenzialmente con lunghezza di penetrazione tipica appunto  $\lambda_L$ .

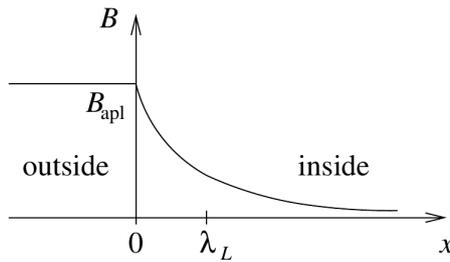


Figura 4: Andamento del campo magnetico all'interno di un superconduttore

## 3 Teoria di Ginzburg-Landau

### 3.1 Introduzione

La teoria di Ginzburg-Landau<sup>[4]</sup> è il primo approccio teorico al problema che fa uso della termodinamica e risale ai primi anni cinquanta. Basato fondamentalmente sulla teoria delle transizioni di fase sviluppata qualche anno prima da Landau per i motivi già citati in precedenza, si tratta di una teoria fenomenologica basata su delle assunzioni di partenza che tra poco esplicheremo. Il modello riuscì a spiegare molti aspetti dei fenomeni superconduttivi quali la discontinuità della capacità termica intorno alla temperatura critica o la natura del reticolo di Abrikosov. La teoria di Ginzburg-Landau è inoltre una teoria di campo medio ed in partenza non considera eventuali fluttuazioni che a livello termico e quantistico esistono e possono dare contributi anche molto importanti. In realtà uno dei grandi punti di forza del modello è che si possono implementare le fluttuazioni in maniera relativamente semplice. Su questo argomento verterà buona parte del lavoro qui esposto.

### 3.2 Parametro d'ordine

Landau notò che c'erano molti punti in comune con le transizioni di fase del second'ordine come la transizione ferromagnetica. In particolare gli era noto ad esempio che al di sopra della  $T_{Curie}$  i materiali ferromagnetici non presentano alcun momento magnetico intrinseco mentre, al di sotto di tale temperatura, si verifica una rottura della simmetria ed i domini di Weiss si allineano lungo una direzione casuale dando al materiale le ben note proprietà magnetiche che non stiamo qui ad elencare<sup>[6]</sup>. Di tale cambiamento nella simmetria del problema è caratteristico un parametro d'ordine, che nel caso della transizione appena discussa è la magnetizzazione  $M$ , il quale è 0 nella fase più simmetrica mentre è diverso da 0 nella fase a minore simmetria. La magnetizzazione è infatti 0 a  $T > T_{Curie}$  e diversa da 0 a  $T < T_{Curie}$ . Per similitudine, Landau postulò che anche per i superconduttori esistesse un parametro d'ordine complesso denominato  $\psi$ <sup>[5]</sup> che corrispondesse ad una qualche rottura di simmetria (le coppie di Cooper infatti sono tra di loro coerenti, ovvero sotto la temperatura critica le loro funzioni d'onda hanno tutte la stessa fase, similmente a come i dipoli magnetici nei materiali ferromagnetici si allineano tutti secondo una direzione). Tramite questo parametro d'ordine, di cui all'inizio non si conosceva il senso fisico ( $\psi^2$  è in realtà proporzionale alla densità di coppie di Cooper), si possono esprimere le funzioni di stato del sistema tra cui l'energia libera di  $F[\psi, T]$  che ci sarà molto utile fin da subito.

### 3.3 Energia Libera

Un'altra assunzione che Ginzburg e Landau fecero è che questa energia libera dipendesse in maniera continua da parametro d'ordine. Inoltre, considerando temperature prossime a quella critica, dove il parametro d'ordine è molto piccolo o addirittura 0 per  $T > T_c$ , si può pensare di fare un'espansione di Taylor intorno a  $T_c$  dove l'energia libera può essere scritta come:

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

A rigor di logica l'espressione qui sopra dovrebbe contenere anche termini del tipo  $C\psi|\psi|^2$  o  $D\psi$ , ovvero potenze dispari del parametro d'ordine. L'energia libera deve però essere reale, e quindi questa è l'unica scrittura possibile se non consideriamo gli ordini superiori. Partiamo dal caso semplificato di un campione omogeneo e di trattare solo la parte interna del superconduttore. Il parametro d'ordine  $\psi$  non dipende allora dalla posizione, e poiché gli stati di equilibrio presentano un minimo dell'energia libera, ci ricaviamo quest'ultima condizione differenziano:

$$\frac{\partial f_s[\psi, T]}{\partial \psi} = 0$$

Resta solo da capire quanto valgano i coefficienti  $a$  e  $b$ . Il secondo deve essere preso positivo in quanto se fosse negativo l'energia libera non presenterebbe minimi. Il coefficiente  $a$  invece può variare, ci sono di conseguenza due casi:

- $a \geq 0$ , allora si ottiene un minimo per  $\psi = 0$ ;
- $a < 0$ , allora  $\frac{\partial f_s[\psi, T]}{\partial \psi} = a\psi + b|\psi|^3 = 0 \rightarrow \psi = \sqrt{-\frac{a}{b}}$  è un minimo.

Da ciò se ne deduce che:

- $a \geq 0$  se  $T \geq T_c$ ;
- $a < 0$  se  $T < T_c$ .

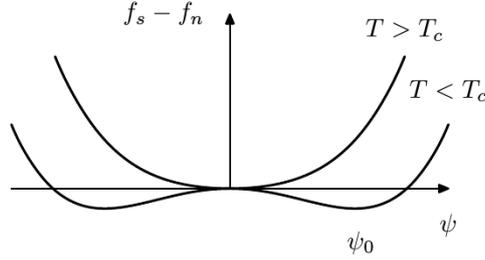


Figura 5: Andamento dell'energia libera per diversi valori di  $a$

Si può quindi dire che la transizione di fase avviene quando il coefficiente  $a$  passa dall'essere positivo a negativo, poiché ciò avviene alla temperatura critica caratteristica del materiale, si può espandere  $a(T) = \alpha(T - T_c + \dots)$  e  $b(T) = b + \dots$  ottenendo così una dipendenza dalla temperatura per  $|\psi| = \sqrt{-\frac{\alpha(T - T_c)}{b}}$ .

Si può a questo punto procedere con un primo calcolo di capacità termica, o meglio della differenza tra le capacità termiche tra stato normale o superconduttivo. Ricordando che

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

e notando che  $f_{super} = f_{norm} + (a(T)|\psi|^2 + \frac{b}{2}(T)|\psi|^4) |_{\sqrt{-\frac{a}{b}}}$ , basta calcolare il contributo del secondo pezzo dell'espressione a destra dell'uguale. Ovvero, per  $T < T_c$ ,

$$\frac{C_{super}(T_c) - C_{norm}(T_c)}{V} = \frac{\partial^2 (a(T)|\sqrt{-\frac{a}{b}}|^2 + \frac{b}{2}(T)|\sqrt{-\frac{a}{b}}|^4)}{\partial T^2} = -\frac{\alpha^2}{b} T$$

ovvero si osserva una discontinuità. Tale comportamento è di nuovo tipico delle transizioni di fase.

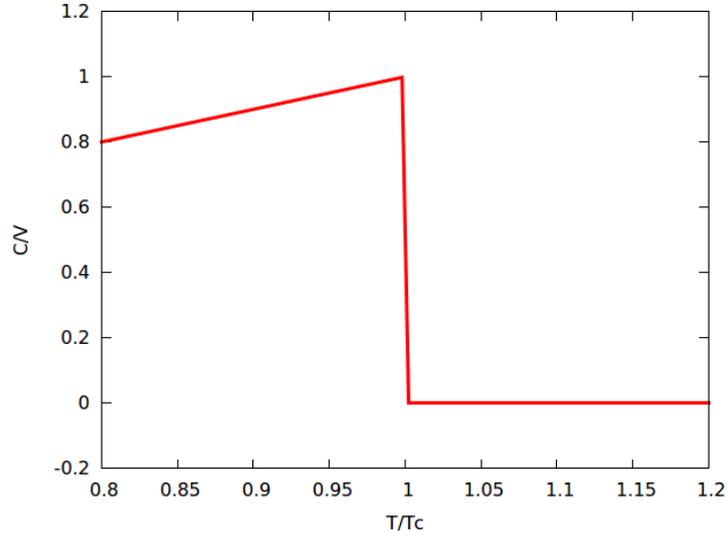


Figura 6: Andamento di  $\frac{C_{super}-C_{norm}}{V}$  termica all'intorno di  $T_c$ . Sono stati per semplicità posti  $\alpha = b = 1$ .

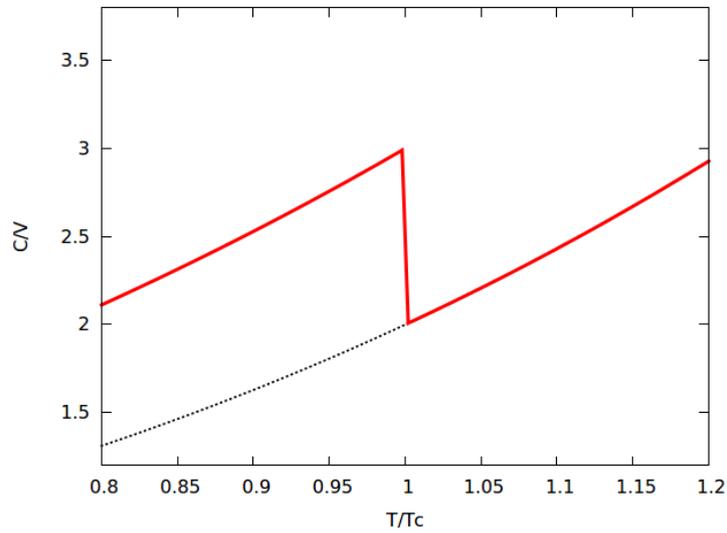


Figura 7: Andamento complessivo di  $\frac{C_{super}}{V}$  all'intorno di  $T_c$  (linea continua), si è supposto un andamento della capacità termica non superconduttiva della forma  $\gamma T + \xi T^3$  (teoria di Debye) essendo solitamente  $T_c$  a basse temperature (Linea tratteggiata). Di nuovo si sono posti tutti i coefficienti pari a 1, ovvero  $\alpha = b = \gamma = \xi = 1$

Inn tutto questo ragionamento si è trascurato il fatto che  $\psi$  è in realtà una quantità complessa, in linea di principio avremmo dovuto differenziare anche rispetto al complesso coniugato  $\psi^*$ . Ci viene in aiuto allora la teoria BCS la quale ci dice che in realtà il parametro d'ordine può essere scritto nella forma  $\psi = |\psi|e^{i\phi}$ , di conseguenza esistono un numero infinito di minimi per ogni scelta arbitraria di  $\phi$ . Tale tipo di potenziale presentato in figura è detto Mexican Hat-potential. Il passaggio quindi di stato determina una rottura della simmetria globale  $U(1)$  in quanto il parametro d'onda del sistema sceglie casualmente una fase. Da un punto di vista microscopico ciò significa, come accennato prima, che le coppie di Cooper presenti nel condensato hanno funzioni d'onda coerenti, ovvero con la stessa fase.

### 3.4 Materiali non omogenei

Le cose si complicano quando si vogliono trattare materiali disomogenei o anche solo di estensione finita. La prima difficoltà è dovuta al fatto che il parametro d'ordine  $\psi$  dipende adesso dalla coordinata spaziale  $\vec{r}$ , ovvero si dovrà scrivere  $\psi(\vec{r})$ . Inoltre dovrà essere aggiunto all'interno dell'espressione dell'energia libera un termine che coinvolge le derivate spaziali del parametro d'ordine, il termine più semplice che abbia queste caratteristiche è ovviamente  $\nabla\psi$ , ma dovendo avere a che fare con quantità reali si utilizzerà il suo modulo quadro. Una volta identificato questo elemento come un termine cinetico Landau riscrisse l'energia libera nella seguente maniera:

$$F_s[\psi] = F_n[\psi] + \int d^3r \left[ a\psi^2 + \frac{b}{2}\psi^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla\psi \right|^2 \right]$$

Tale espressione prende il nome di Funzionale di Landau. In realtà questo funzionale descrive la fisica di un superfluido in quanto non è incluso il termine di accoppiamento con il campo elettromagnetico, esso verrà aggiunto in seguito. Procediamo in maniera simile alla sottosezione precedente, solo che adesso ci si ritrova a dover minimizzare un funzionale. Operativamente tale operazione non è molto diversa dal fare una ordinaria derivata parziale. Si può infatti riscrivere il funzionale di Landau nella seguente maniera:

$$dF_s = \int d^3r \left[ \frac{\partial F_s[\psi]}{\partial \psi(\vec{r})} d\psi(\vec{r}) + \frac{\partial F_s[\psi]}{\partial \psi^*(\vec{r})} d\psi^*(\vec{r}) \right]$$

il calcolo delle derivate funzionali non è difficile, risulta:

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

Di conseguenza tale condizione è equivalente alla seguente:

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

Si noti che nelle ultime formule si è omessa la dipendenza da  $\vec{r}$  di  $\psi$  per comodità di scrittura. L'ultima espressione è in realtà una equazione simil-Schrodinger indipendente dal tempo, con la non banale differenza che questa presenta un termine non lineare. Si può provare a risolvere questa equazione in corrispondenza della superficie di un superfluido, immaginando di riempire il semispazio

con  $x > 0$  con materiale superfluido e di svuotare il restante semispazio. Si può quindi innanzitutto supporre di avere solo la dipendenza da  $x$  per il parametro d'ordine, ovvero  $\psi(\vec{r}) = \psi(x)$  ed inoltre che  $\lim_{x \rightarrow +\infty} \psi(x) = \sqrt{-\frac{a}{b}}$ , poiché all'infinito bisogna ritrovare la soluzione per un materiale uniforme. Un'ultima ragionevole ipotesi è che si possa scrivere

$$\psi(x) = \sqrt{-\frac{a}{b}} f(x)$$

con  $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 1$ . Bisogna infine imporre le condizioni di raccordo, ovvero  $\psi(0) = 0$ . Scritta con questi accorgimenti, l'equazione può essere scritta nella seguente maniera:

$$-\frac{\hbar^2}{2am^*} f''(x) + f(x) - f(x)^3$$

il termine  $\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2am^*}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\alpha(T-T_c)m^*}}$  è detta lunghezza di coerenza di Ginzburg-Landau. La soluzione dell'equazione sopra può essere calcolata analiticamente, il risultato è:

$$f(x) = \tanh \frac{x}{\sqrt{2}\xi}$$

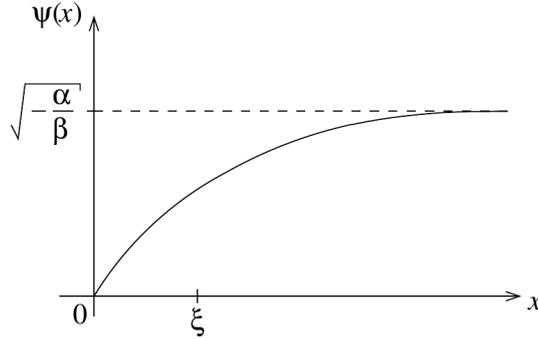


Figura 8:  $\psi(x) = \tanh \frac{x}{\sqrt{2}\xi}$

### 3.5 Interazione con i campi magnetici

Nella sottosezione precedente si è trattato con il formalismo di Ginzburg e Landau un materiale superfluido, ovvero un materiale neutro che non interagisce con i campi elettromagnetici. La vera potenza di questo modello nasce però dalla sua capacità di trattare le interazioni dei materiali nello stato superconduttivo con i campi magnetici. A tal fine, supponendo che il parametro d'ordine  $\psi(\vec{r})$  sia la funzione d'onda delle particelle cariche, si procede effettuando la trasformazione canonica in meccanica quantistica,  $\frac{\hbar}{i}\nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}A$ , dove  $A$  è il potenziale vettore e  $q$  la carica delle particelle che si stanno trattando. Sperimentalmente, tramite la quantizzazione del flusso, si sa che questa carica è pari a  $-2e$ . Il funzionale di Landau diventa pertanto:

$$F_s[\psi] = F_n[\psi] + \int d^3r \left[ a\psi^2 + \frac{b}{2}\psi^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}A \right|^2 \psi \right] + \frac{1}{2\mu_0} \int B(\vec{r})^2 d^3r$$

Il minimo di quest'ultimo si trova nuovamente differenziando in maniera funzionale rispetto a  $\psi$  e  $\psi^*$ , analogamente a quanto fatto prima. Ciò che si ottiene è:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \nabla + \frac{iq\vec{A}}{\hbar c} \right) \psi(\vec{r}) + (a + b|\psi|^2) \psi(\vec{r}) = 0$$

che è nuovamente un'equazione differenziale simil-Schroedinger non lineare in  $\psi(\vec{r})$ . La supercorrente si calcola invece differenziando rispetto al potenziale vettore

$$\vec{J}_s = -\frac{\partial F_s}{\partial A(r)} = -\frac{q\hbar i}{2m^*c} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q^2}{c^2 m^*} |\psi|^2 \vec{A}$$

queste ultime due espressioni sono un sistema completo di equazioni di Ginzburg - Landau. Ognuna delle due equazioni ci permette di ricavare un parametro che caratterizzi il sistema, dalla prima come già visto otteniamo la lunghezza di coerenza di Ginzburg -Landau

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\alpha(T - T_c) m^*}}$$

che ci da l'ordine di grandezza della lunghezza di coerenza delle coppie di Cooper. Per quanto riguarda la seconda notiamo innanzitutto che nel limite in cui  $\psi(\vec{r})$  sia uniforme nello spazio la supercorrente sarebbe  $\vec{J}_s = -\frac{q^2 |\psi|^2}{m^* c}$ , questa deve essere consistente con la prima equazione di London per cui  $\vec{J}_s = -\frac{e^2 n_s}{mc} \vec{A}$ , giungendo dunque alla seguente eguaglianza:

$$\frac{e^2 n_s}{mc} = \frac{q^2 |\psi|^2}{m^* c}$$

Poiché, per quanto detto prima,  $q = -2e$ , e ponendo di conseguenza  $m^* = 2m_e$  pensando alla massa efficace delle coppie di Cooper come la somma delle masse degli elettroni che le compongono, si giunge alla conclusione che deve essere  $n_s = 2|\psi|^2$ . Si può dunque riscrivere la lunghezza di penetrazione  $\lambda_L$  come

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi e^2 n_s}} = \sqrt{\frac{mc^2}{8\pi e^2 |\psi|^2}} = \sqrt{\frac{mc^2}{8\pi e^2 \left(\frac{-a}{b}\right)}} = \sqrt{\frac{mc^2}{8\pi e^2 \left(\frac{-\alpha(T - T_c)}{b}\right)}}$$

dove si è usata il risultato per cui  $|\psi|^2 = -\frac{a}{b}$ . Singolarmente queste due quantità  $\xi(T)$  e  $\lambda_L(T)$  dipendono fortemente dalla temperatura, addirittura divergono per  $T \rightarrow T_c$ . Si usa quindi considerare il loro rapporto

$$\kappa = \frac{\xi(T)}{\lambda_L(T)}$$

che risulta essere adimensionale e che ha un ruolo importantissimo nel distinguere i superconduttori di tipo I da quello di tipo II. Si può infatti dimostrare che se  $0 \leq \kappa \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$  allora si ha allora a che fare con un superconduttore del primo tipo, con uno del secondo invece se  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ . A tale condizione infatti ,per certe coordinate  $(H, T)$  del diagramma di fase, è favorita energeticamente la creazione di interfacce N-S di tipo filamentare : il campo magnetico penetra tramite delle strutture cilindriche di materiale nello stato normale ,con diametro circa la lunghezza di coerenza.

## 4 Fluttuazioni termiche

Come già detto precedentemente, il modello di Ginzburg-Landau come descritto fino ad ora è puramente una teoria di campo medio, ma ha tra i suoi punti di forza la possibilità di includere anche le fluttuazioni termiche. Queste determinano lo spontanea creazione di coppie di cooper al di fuori del condensato di Bose-Einstein, il cui contenuto è invece trattato con la teoria di campo medio. Tali fenomeni legati all'energia termica possono determinare un variazione di determinate grandezze fisiche come la suscettività diamagnetica o la resistività anche al di sopra di  $T_c$ , sono effetti precursori della fase superconduttiva. Una prima stima numerica del Range entro cui il contributo delle fluttuazioni termiche alla capacità termica è rilevante è stata fornita da Landau per il bulk di un superconduttore omogeneo ed è:

$$Gi = \frac{\delta T}{T_c} \sim \left( \frac{T_c}{E_F} \right)^4 \sim 10^{-12} \div 10^{-14}$$

quindi inizialmente si ritenne che questi effetti non fossero misurabili. Successivi studi mostrarono invece che per i sistemi non omogenei e a bassa dimensionalità (come le superfici o geometrie filamentari) certi effetti sono più che presenti e misurabili. Ad esempio, i materiali più moderni ad alta  $T_c$  risultano avere un range entro cui non sono trascurabili gli effetti delle fluttuazioni dell'ordine dei  $1 \div 2K$ , questo è dovuto in parte alla geometria planare delle molecole del materiale ed in parte alla bassa densità delle coppie di Cooper nel condensato[7].

Nelle sezioni precedenti si sono ricercate sostanzialmente le funzioni  $\psi(\vec{r})$  che minimizzassero il funzionale di Landau  $F[\psi(\vec{r}), \vec{A}]$ . Il passo successivo consiste nel considerare piccole variazioni rispetto al valore di equilibrio e di lavorare di conseguenza con funzioni del tipo  $\psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) + \delta\psi(\vec{r})$ , dove appunto  $\delta\psi(\vec{r})$  rappresenta la variazione. Essendo quest'ultima piccola, allora ci si aspetta che anche la differenza tra le  $F[\psi(\vec{r}), \vec{A}]$  e  $F[\psi(\vec{r}) + \delta\psi(\vec{r}), \vec{A}]$  sia piccola e che, se essa è minore di  $k_B T$ , ci sia una certa probabilità di essere nello stato  $\psi'(\vec{r})$ . Ovviamente una tale situazione è descritta dalla distribuzione di Boltzman, che in questo caso ha la forma:

$$P = \frac{1}{Z} e^{-\beta F[\psi(\vec{r})]}$$

abbiamo quindi di nuovo a che fare con un funzionale.  $Z$  è invece la funzione di partizione dell'ensamble canonico, che formalmente è un integrale funzionale:

$$Z = \int D[\psi] D[\psi^*] e^{-\beta F[\psi(\vec{r})]}$$

Il significato di questa scrittura può essere compreso pensando di avere un numero discreto di punti  $r_i$  con  $1 \leq i \leq N$ , di calcolare  $\psi$  e  $\psi^*$  in ognuno di questi punti e di ricondurre l'integrale sopra ad un integrale multidimensionale, ovvero di scrivere:

$$Z(N) = \int d\psi(r_1) d\psi^*(r_1) \int d\psi(r_2) d\psi^*(r_2) \dots \int d\psi(r_3) d\psi^*(r_3) e^{-\beta F[\psi(\vec{r})]}$$

A questo punto non resta che far tendere  $N \rightarrow \infty$ . Una strategia a volte efficace è quella di considerare l'espansione in serie di Fourier della funzione rispetto a

cui andremo ad integrare. Ricordiamo infatti che una generica funzione  $\psi(\vec{r})$  può essere scritta come

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_k$$

#### 4.1 $T \geq T_c$

Il caso più semplice che si può trattare per iniziare è quello a temperature  $T \geq T_c$ , per cui  $\psi(\vec{r}) = \psi_0 + \delta\psi(\vec{r}) = \delta\psi(\vec{r})$  essendo  $\psi_0$ , valore all'equilibrio del parametro d'ordine, nullo al di sopra della temperatura critica. Il funzionale di Landau diventa quindi:

$$F[\psi(\vec{r})] = F[\delta\psi(\vec{r})] = \int \left( a|\delta\psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\delta\psi(\vec{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*}|\nabla\delta\psi(\vec{r})|^2 \right) d^3r$$

Solitamente, essendo  $|\delta\psi(\vec{r})|$  piccolo per ipotesi, si usa trascurare il termine alla quarta operando la cosiddetta approssimazione Gaussiana, in questo modo anche il funzionale di Landau può essere riscritto:

$$F[\psi(\vec{r})] \approx F[\delta\psi(\vec{r})] = \int \left( (a + |\delta\psi(\vec{r})|^2) + \frac{\hbar^2}{2m^*}|\nabla\delta\psi(\vec{r})|^2 \right) d^3r$$

Usiamo l'espansione in serie di Fourier di  $\delta\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \delta\psi_k$  per riscrivere nuovamente l'energia libera:

$$F[\delta\psi(\vec{r})] \approx \frac{1}{V} \sum_k \sum_{k'} \left( \int d^3r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \right) \left[ a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right] \psi_k \psi_{k'}^*$$

ed essendo  $\int d^3r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} = V \delta_{kk'}$ , si ottiene:

$$F[\delta\psi(\vec{r})] \approx \sum_k \left[ a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right] \psi_k \psi_k^*$$

si può a questo punto procedere con il calcolo vero e proprio della funzione di partizione:

$$Z \approx \int \prod_k d^2\psi_k \exp \left[ -\frac{1}{k_B T_c} \sum_k \left( a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \psi_k^* \psi_k \right] =$$

$$\prod_k \int d^2\psi_k \exp \left[ -\frac{1}{k_B T_c} \left( a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \psi_k^* \psi_k \right]$$

Essendo l'integrale di tipo gaussiano (da qui il nome dell'approssimazione) il risultato è:

$$Z \approx \prod_k \frac{\pi k_B T}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}}$$

A questo punto, ottenuta la funzione di partizione, si può procedere con il calcolo della capacità termica dovuta alle fluttuazioni termiche a temperature superiori a quella critica. Ricordando la formula per la Capacità termica:

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

Riesprimendo l'energia libera in termini della funzione di partizione,

$$F = -k_B T \ln Z$$

ci si ritrova a valutare la seguente espressione:

$$C \approx k_B T \frac{\partial^2}{\partial T^2} T \sum_k \ln \left( \frac{\pi k_B T}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)$$

Ci limitiamo adesso al derivare solo rispetto ai termini cosiddetti singolari in  $T_c$  trascurando quindi la dipendenza esplicita da  $T$  di  $Z$  e limitandoci a considerare la dipendenza da  $T$  data da  $a$ . Non ci resta che valutare quindi:

$$\begin{aligned} C_{crit} &\approx k_B T^2 \sum_k \frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln \left( \frac{\pi k_B T_c}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) = \\ &-k_B T^2 \sum_k \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\alpha}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) = k_B T^2 \sum_k \left( \frac{\alpha}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2 \end{aligned}$$

La sommatoria nell'ultima espressione è eseguita rispetto a tutti i  $\vec{k}$  della prima zona di Brillouin, ed avendo a che fare con un sistema macroscopico, essa può essere sostituita con un integrale  $\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^D} \int d^D k$ , con  $D$  dimensionalità del campione. Noi ci limiteremo solamente alla soluzione con  $D=3$ . Con questo accorgimento ci si riconduce quindi al calcolo di un'integrale.

$$\begin{aligned} C_{crit} &\approx \frac{k_B T^2 V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \left( \frac{\alpha}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2 = \\ &\frac{k_B T^2 V}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} k^2 dk \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi \left( \frac{\alpha}{a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2 = \\ &\frac{k_B T^2 V \alpha^2}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^{+\infty} k^2 dk \left( \frac{1}{k^2 + \frac{2am^*}{\hbar^2}} \right)^2 = \frac{k_B T^2 V \alpha^2}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^2 \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2am^*}} \\ &= \frac{k_B T^2 V \alpha^2}{2\sqrt{2}\pi} \frac{(m^*)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \sqrt{\frac{1}{a}} \propto \frac{1}{|T - T_c|^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

ovvero

$$\frac{C_{crit}}{V} \approx \frac{k_B T^2 \alpha^2}{2\sqrt{2}\pi} \frac{(m^*)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \sqrt{\frac{1}{a}}$$

dove nel primo passaggio si è passati in coordinate sferico polari. Da tutto questo calcolo si evince che la capacità termica diverge per  $T \rightarrow T_c$ , ciò è dovuto al fatto che abbiamo fatto uso dell'ipotesi per cui le fluttuazioni sono piccole, ma questa non è valida in prossimità di  $T_c$  dove le reciproche iterazioni delle fluttuazioni non possono essere trascurate.

## 4.2 $T \leq T_c$

Consideriamo adesso il caso leggermente più complicato di  $T \leq T_c$ . La principale difficoltà è dovuta al fatto che nell'espressione  $\psi(\vec{r}) = \psi_0 + \delta\psi(\vec{r})$  il valore d'equilibrio  $\psi_0$  non è più nullo. Come al solito, il punto di partenza è il calcolo del funzionale di Landau:

$$F[\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})] = \int \left( a|\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*}|\nabla(\psi_0 + \delta\psi(\vec{r}))|^2 \right) d^3r$$

Sviluppando le varie potenze, ciò che si ottiene è la seguente:

$$F[\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})] = \int \left( a(\psi_0^2 + \psi_0(\delta\psi^* + \delta\psi) + |\delta\psi|^2) + \frac{b}{2}(\psi_0^4 + 2\psi_0^3(\delta\psi^* + \delta\psi) + 4\psi_0^2|\delta\psi|^2 + 2\psi_0|\delta\psi|^2(\delta\psi^* + \delta\psi) + \psi_0^2(\delta\psi\delta\psi + \delta\psi^*\delta\psi^*) + |\delta\psi|^4) + \frac{1}{2m^*}|\nabla\delta\psi|^2 \right) d^3r$$

Si noti che abbiamo ommesso la dipendenza da  $\vec{r}$  di  $\delta\psi$  per non appesantire troppo la notazione. Riarrangiando un po' i termini:

$$F[\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})] = \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 + a\delta\psi^2 + \frac{b}{2}\delta\psi^4 + \delta\psi(a + b|\psi_0|^2)(\delta\psi^* + \delta\psi) + 2b\psi_0^2|\delta\psi|^2 + b\psi_0|\delta\psi|^2(\delta\psi^* + \delta\psi) + \frac{b}{2}\psi_0^2(\delta\psi\delta\psi + \delta\psi^*\delta\psi^*) + \frac{1}{2m^*}|\nabla\delta\psi|^2 \right) d^3r$$

Poichè tutte queste considerazioni vengono fatte all'intorno di un minimo, si riopera come in precedenza l'approssimazione Gaussiana, scartando i termini di ordine superiore al secondo in  $\delta\psi$ :

$$F[\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})] = \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 + a\delta\psi^2 + 2b\psi_0^2|\delta\psi|^2 + \frac{b}{2}\psi_0^2(\delta\psi\delta\psi + \delta\psi^*\delta\psi^*) + \frac{1}{2m^*}|\nabla\delta\psi|^2 \right) d^3r$$

Notiamo adesso che il termine  $\delta\psi\delta\psi + \delta\psi^*\delta\psi^*$  è equivalente a  $2(\Re^2\delta\psi - \Im^2\delta\psi)$ . Con questo accorgimento, ed esprimendo  $|\delta\psi|^2$  in termini della sua parte reale ed immaginaria, il funzionale di Landau diventa:

$$F[\psi_0 + \delta\psi(\vec{r})] = \int \left[ \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) + \Re^2\delta\psi [a + 3b\psi_0^2] + \Im^2\delta\psi [a + b\psi_0^2] + \frac{1}{2m^*}|\nabla(\Re^2\delta\psi + \Im^2\delta\psi)| \right] d^3r$$

Ricorriamo adesso nuovamente alle espansioni in serie di Fourier, questa volta però delle funzioni  $\Re\delta\psi$  e  $\Im\delta\psi$ .

$$\Re\delta\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Re\delta\psi_k \quad \Im\delta\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Im\delta\psi_k$$

Utilizziamo dunque queste espressioni per ottenere il funzionale di Landau in funzione delle componenti di Fourier  $Re\delta\psi_k$  e  $Im\delta\psi_k$ . Dunque:

$$F[\Re\delta\psi_k \Im\delta\psi_k] = \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r + \frac{1}{V} \left( \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \right) \cdot \sum_k \sum_{k'} \left[ \left( a + 3b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Re\delta\psi_k \Re\delta\psi_{k'} + \left( a + b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Im\delta\psi_k \Im\delta\psi_{k'} \right]$$

Di nuovo notiamo che il termine  $\int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} = V\delta_{kk'}$ , giungendo dunque alla scrittura finale del funzionale di Landau:

$$F[\Re\delta\psi_k \Im\delta\psi_k] = \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r + \sum_k \left[ \left( a + 3b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Re^2\delta\psi_k + \left( a + b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Im^2\delta\psi_k \right]$$

A questo punto non resta che calcolare la funzione di partizione, che come prima, è un integrale funzionale. Procediamo come sopra e scriviamo tale integrale nella seguente forma:

$$Z = \prod_k \int d\Re(\delta\psi) d\Im(\delta\psi) \exp[-\beta_c F[\psi_0, \delta\psi]]$$

ovvero:

$$Z = \int \prod_k d\Re(\delta\psi) d\Im(\delta\psi) \exp \left\{ \beta_c \left[ \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r + \sum_k \left[ \left( a + 3b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Re^2\delta\psi_k + \left( a + b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Im^2\delta\psi_k \right] \right] \right\}$$

Il primo termine all'interno dell'integrale è indipendente rispetto a  $Re\delta\psi$  e  $Im\delta\psi$  quindi può essere portato fuori. È possibile inoltre ricondursi a due integrali rispettivamente dipendenti da  $Re\delta\psi$  e da  $Im\delta\psi$ . Ciò che si ottiene è:

$$Z = \exp \left\{ \beta \left[ \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r \right] \right\} \prod_k \int d\Re(\delta\psi) \exp \left\{ \beta \left[ \left( a + 3b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Re^2\delta\psi_k \right] \right\} \cdot \int d\Im(\delta\psi) \exp \left\{ \beta \left[ \left( a + b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \Im^2\delta\psi_k \right] \right\}$$

Ognuno dei 2 integrali dopo la produttoria è adesso un integrale Gaussiano, la cui soluzione è nota. Otteniamo di conseguenza:

$$Z = \exp \left\{ \beta \left[ \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r \right] \prod_k \left[ \left( \frac{k_B T \pi}{a + 3b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) \left( \frac{k_B T \pi}{a + b\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Si noti che prendendo  $\psi_0 = 0$  ci si riconduce all'espressione della funzione di partizione per  $T \geq T_c$ , condizione per cui infatti il valor medio del parametro d'ordine è nullo. Nel caso  $T < T_c$  invece il parametro d'ordine assume il suo valore d'equilibrio in  $\psi_0^2 = -\frac{a}{b}$ , per cui la funzione di partizione può essere riscritta come:

$$Z = \exp \left\{ \beta \left[ \int \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r \right] \prod_k \left[ \left( \frac{k_B T \pi}{-2a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) \left( \frac{k_B T \pi}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Procediamo adesso al calcolo della capacità termica per il caso  $T \leq T_c$ .

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \approx$$

$$k_B T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[ \int \beta \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r + \sum_k \frac{T}{2} \left[ \ln \left( \frac{k_B T \pi}{-2a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) + \ln \left( \frac{k_B T \pi}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) \right] \right]$$

Il termine  $\int \beta \left( a\psi_0^2 + \frac{b}{2}\psi_0^4 \right) d^3r$  è quello relativo al campo medio e lo abbiamo già trattato. Inoltre l'ultimo termine all'interno del logaritmo è indipendente dalla temperatura, di conseguenza può essere eliminato. Considerando nuovamente solo i termini singolari in  $T_c$ :

$$C_{crit} \approx \frac{k_B T^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[ \sum_k \ln \left( \frac{k_B T_c \pi}{-2a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right) \right] =$$

$$2k_B T^2 \alpha^2 \sum_k \left( \frac{1}{-2a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$$

Ricordandoci della sostituzione  $\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^D} \int d^D k$  e limitandoci al caso  $D = 3$  si ottiene:

$$C_{crit} \approx \frac{2k_B T^2 V \alpha^2}{(2\pi)^3} \int d^3 k \left( \frac{1}{-2a + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$$

Questo integrale si risolve in maniera analoga a quello della precedente sezione, con qualche piccola accortezza in più. Il risultato che si ottiene è:

$$C_{crit} \approx \frac{k_B T^2 V \alpha^2}{4\pi} \frac{(m^*)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \left( \sqrt{\frac{1}{-a}} \right)$$

$$\frac{C_{crit}}{V} \approx \frac{k_B T^2 \alpha^2}{4\pi} \frac{(m^*)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \left( \sqrt{\frac{1}{-a}} \right)$$

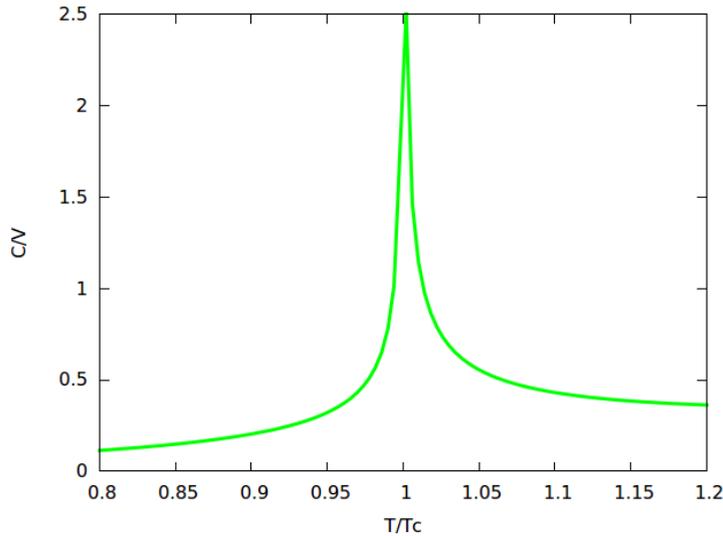


Figura 9: Andamento capacità termica dovuto alle fluttuazioni diviso il volume. Di nuovo le costanti sono state poste pari a 1,  $k_b = m^* = \hbar = 1$ .

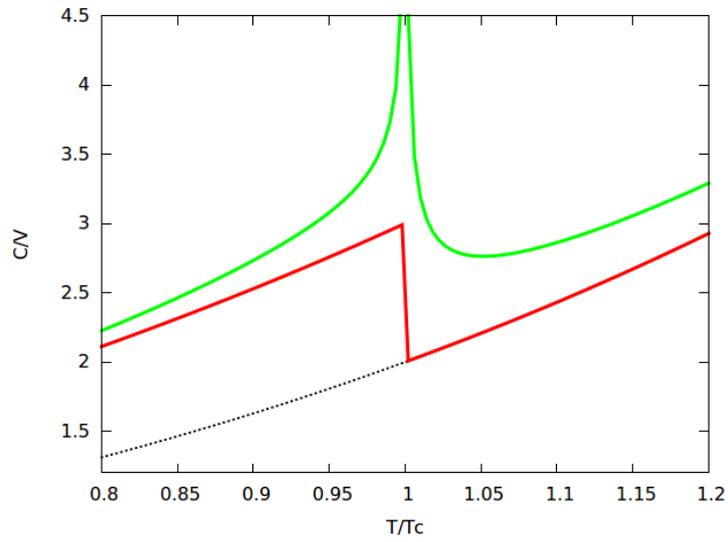


Figura 10: Somma di tutti i contributi alla capacità termica per unità di volume (Linea verde continua). le linee in rosso e tratteggiata rappresentano gli stessi visibili in Figura 7. Si noti che il contributo dovuto alle fluttuazioni, ovvero quello che determina la divergenza, è in realtà molto meno vistoso. Esso è infatti visibile sperimentalmente in un range molto piccolo, al massimo circa  $10^{-2}$  unità di  $\frac{T}{T_c}$ . La ragione per cui esso è visibile nel grafico qui sopra è ovviamente dovuto al fatto che le costanti sono state poste pari ad 1.

## 5 Conclusioni

Il lavoro svolto fino ad ora si è concluso con la trattazione del fenomeno delle fluttuazioni termiche, un fenomeno che nella prima metà del XX secolo è stato sostanzialmente trascurato poiché ritenuto praticamente impossibile da osservare. La trattazione teorica di questo argomento, basata su considerazioni statistiche, ha permesso di ricavare una formula che potesse stimare la capacità termica di un generico superconduttore o superfluido. Si è quindi deciso di visualizzare l'andamento della capacità termica ponendo tutte le costanti  $k_B = m^* = \hbar = 1$ , oltre che quelle fenomenologiche come  $\alpha$  e  $b$ . Il vantaggio di questo approccio consiste appunto nel poter visualizzare un comportamento difficilmente osservabile in laboratorio, specialmente per quanto riguarda i superconduttori a basse  $T_c$ . Ciò che si ottiene è presentato nei grafici dell'ultimo paragrafo, si evince nuovamente un comportamento caratteristico delle transizioni di fase, ovvero la divergenza della capacità termica, come avviene per esempio nel caso dell' $^4\text{He}$ . Per ottenere i risultati teorici qui utilizzati sono state utilizzate alcune approssimazioni come quella Gaussiana e l'ipotesi delle piccole fluttuazioni attorno al valor medio del parametro d'ordine. Queste limitano ovviamente l'applicabilità della teoria, un naturale proseguo di questo lavoro potrebbe quindi essere una trattazione del problema che faccia a meno di queste semplificazioni.

## 6 Referenze

1. H. K. Onnes, research notebooks 56, Kammerlingh Onnes Archive, Boerhaave Museum, Leiden, Leiden, the Netherlands, (1911).
2. W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 78 (1933).
3. H. London, F. London, *Proceedings of the Royal Society A* **149**, 71 (1935).
4. V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zh. Exp. & Teor. Fiz.*, **20**, 1064 (1950).
5. L. D. Landau, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **4**, 675 (1933)
6. P. Weiss, *J. de Physique*, **6**, 667 (1907); **1**.
7. V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Nature*, **374**, 434 (1995).
8. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physics Review* **106**, 162 (1957).
9. J. F. Annett, *Superconductivity, Superfluids and Condensates*, Oxford University Press, U.S.A. (2005).
10. C. Timm, *Theory of Superconductivity, Lecture Notes*, Dresden (2011).
11. A. Larkin, A. A. Varlamov, *Superconductivity* (Eds K. H. Bennemann, J. B. Ketterson), 369-458, Springer (2008).
12. A. A. Varlamov, G. Balestrino, E. Milani, D. V. Livanov, *Advances in Physics* **48**, 655 (1999).
13. C. Kittel, *Introduction to solid State Physics*, 7th Edition, John Wiley & Sons (1996).