



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
Corso di Laurea triennale in Fisica

**FLUTTUAZIONI TERMICHE NELLA TEORIA
DI GINZBURG-LANDAU
PER I SUPERCONDUTTORI**

Relatore:
Prof.
Luca Salasnich

Laureando:
Enrico Maria Fenoaltea
1100945

Anno Accademico 2016-2017

Indice

1	Introduzione	3
2	Formalismo di Ginzburg-Landau	6
2.1	Teoria GL di campo medio	6
2.2	Materiali non omogenei	8
2.3	Cenni di GL con campo magnetico	9
3	Fluttuazioni termodinamiche	12
3.1	Funzione di partizione come integrale funzionale	13
3.2	Approccio I : $\psi = \psi_0 + \eta(r)$	14
3.3	Approccio II : $\psi = \psi_0 e^{i\theta(r)}$	17
3.4	Approccio III : $\psi = (\psi_0 + \sigma(r))e^{i\theta(r)}$	20
4	Calcolo della capacità termica	22
4.1	Capacità termica in assenza di fluttuazioni	22
4.2	Capacità termica 3D	23
4.3	Capacità termica 2D e 1D	25
4.4	Capacità termica "zero-dimensionale"	27
5	Conclusioni	29

Capitolo 1

Introduzione

Per superconduttività si intende quel fenomeno caratterizzato dall'annullamento della resistività elettrica e dall'espulsione del campo magnetico dall'interno di un campione. Questo tipo di comportamento è in qualche modo legato alla superfluidità (dove però è la viscosità ad annullarsi) e alla condensazione di Bose-Einstein (in sistemi di bosoni debolmente interagenti). Queste somiglianze si riscontrano principalmente nell'ambito della descrizione a basse energie piuttosto che nei dettagli microscopici, infatti microscopicamente la superfluidità (per esempio nell' He-3) è strettamente connessa alla superconduttività dal momento che entrambi i fenomeni coinvolgono la condensazione di fermioni, ma non è altrettanto legata alla condensazione di Bose-Einstein in quanto in essa sono i bosoni che condensano [1]. Il primo esperimento in cui fu possibile osservare la superconduttività fu di H. Kamerlingh Onnes nel 1911: egli trovò che il valore della resistività del mercurio cadeva bruscamente a zero alla temperatura critica $T_c = 4.1K$. A confronto, nei metalli normali la resistività decresce con la temperatura ma satura ad un valore finito per $T \rightarrow 0$. Le informazioni sulla resistività possono essere ottenute non con misure dirette, ma dalla decrescita della corrente, o meglio, dalla mancanza di tale decrescita. In un anello superconduttivo si osserva che, dopo aver spento la forza elettromotrice, la corrente scorre senza che si possa misurare un calo di essa. La seconda osservazione fondamentale fu che non solo i superconduttori impediscono al campo magnetico di entrare ma lo espellono completamente dal loro interno. Ciò fu osservato da W. Meibner e R.Ochsenfeld nel 1933 e questo effetto viene appunto denominato con il loro nome [1].

A questo punto è doveroso specificare che esistono superconduttori convenzionali e non convenzionali. I primi (tra cui il mercurio) si possono definire dicendo che essi mostrano uno stato superconduttivo di semplice simmetria o dicendo che sono il risultato di un interazione attrattiva tra elettroni per i quali i fononi giocano un ruolo dominante. La superconduttività convenzionale fu osservata in una vasta gamma di elementi a basse temperature. Il record della temperatura critica per un elemento a pressione ambientale era del Nb con $T_c = 9.3K$. la situazione iniziò a cambiare drasticamente nel 1979 dal momento

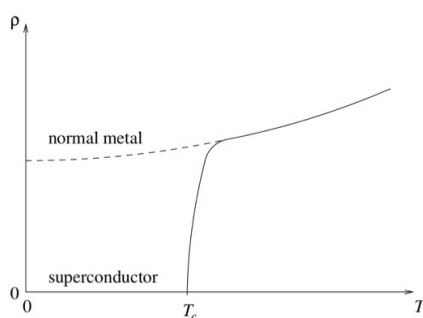


Figura 1.1: Andamento resistività [1]

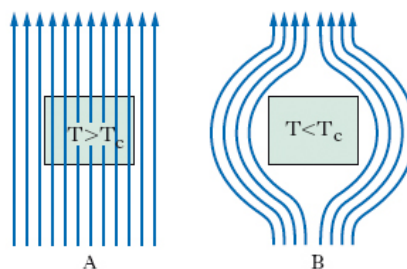


Figura 1.2: Effetto Meissner-Ochsenfeld

che furono osservati materiali con temperature critiche molto più elevate di quelle tipiche conosciute al tempo: furono chiamati superconduttori non convenzionali.

La superfluidità fu scoperta invece nel 1937 da Kapiza, Allen e Misener i quali osservarono che l'elio presentava una transizione a $T_c = 2.17K$ a pressione ambientale. Ovviamente l'analogia con la superconduttività è immediata ma qui è la viscosità del fluido a cadere a 0.

Per spiegare le proprietà elettrodinamiche dei superconduttori i fratelli London proposero nel 1935 la loro teoria fenomenologica: essa si basava su un così detto "two-fluid picture", ovvero sulla coesistenza, all'interno del materiale, di una fase normale di densità n_n e di una fase superconduttiva di densità n_s , dove $n_n + n_s = N/V$ con N numero totale di particelle. Tale costruzione sembrava sensata pensando al concetto di condensato di Bose-Einstein, ma al tempo non si riusciva a capire in che modo gli elettroni (che sono fermioni) potessero condensare. La soluzione arrivò nel 1957 con la teoria BCS la quale prevede che

gli elettroni possono formare delle coppie (dette di Cooper) tali da consentire, per questioni di spin, l'utilizzo della statistica di Bose-Einstein [9]. Non entreremo nei dettagli della BCS in questo lavoro. Tornando alla teoria di London possiamo riassumerla nelle due equazioni (che non deriveremo, ma ritroveremo come limite nella teoria di Ginzburg-Landau):

$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2 \vec{E}}{m} \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \vec{j}_s = \frac{-n_s e^2 \vec{B}}{mc} \quad (1.2)$$

(Con notazione ovvia).

Uno dei problemi di queste equazioni è che bisogna supporre n_s e n_n costanti ed uniformi nel tempo e nello spazio e quindi la teoria non funziona bene per descrizioni dinamiche o vicino alla superficie del superconduttore. Inoltre la densità superconduttiva n_s è data così com'è: non c'è modo, per esempio, di capire la dipendenza di essa dalla temperatura.

Questi problemi sono risolti dalla teoria di Ginzburg-Landau (GL) del 1950 [8], che si presenta come una generalizzazione della teoria di London. Essa è un approccio teorico basato sulla più generale e molto potente teoria di Landau sulle transizioni di fase di cui accenneremo in seguito. Il modello di Ginzburg-Landau spiegò molti fenomeni caratteristici della superconduttività tra cui la discontinuità della capacità termica intorno alla temperatura critica. Inoltre uno dei pregi di questa teoria è che, nonostante essa parta come teoria di campo medio, può includere le fluttuazioni senza particolari complicazioni. Vedremo che queste fluttuazioni causeranno la presenza dello stato superconduttivo anche sopra T_c come segno precursore della fase superconduttiva vera e propria e questo farà sì che la capacità termica cresca considerevolmente nelle vicinanze della temperatura di transizione.

In questo lavoro, dopo aver richiamato brevemente il formalismo GL, cercheremo di calcolare la funzione di partizione per il sistema sopra e sotto T_c utilizzando tre formalismi diversi per indicare le fluttuazioni sul parametro d'ordine (che definiremo a breve), e vedremo che per almeno due di essi bisognerà includere i vortici rendendo il problema molto complicato (e probabilmente ancora aperto). Calcoleremo inoltre, a partire dalla funzione di partizione, la capacità termica in dimensione arbitraria, includendo anche la capacità termica "zero-dimensionale".

Capitolo 2

Formalismo di Ginzburg-Landau

Come si era preannunciato, il punto di partenza della teoria di Ginzburg-Landau è la teoria di Landau sulle transizioni di fase: per descrivere queste ultime egli introdusse il concetto di parametro d'ordine che in questo contesto possiamo definirlo come una variabile termodinamica che vale 0 prima della transizione mentre è non nulla dopo. Nel ferromagnetismo, per esempio, il parametro d'ordine è la magnetizzazione \vec{M} . Continuando a considerare questo esempio possiamo scrivere un appropriato potenziale termodinamico come funzione del parametro d'ordine \vec{M} e chiameremo tale potenziale "energia libera" F , sia che si tratti davvero di un'energia libera, un'entalpia o una qualsiasi altra quantità che dipende da parametri dati. Lo stato di equilibrio ad una temperatura T è quello che minimizza l'energia libera. L'idea di Landau, in questo caso, è quella di espandere F in termini di \vec{M} , includendo soltanto i termini più elementari possibili che possano consentire risultati non banali. Nel caso di un ferromagnete isotropo:

$$F \simeq \alpha \vec{M} \cdot \vec{M} + \frac{\beta}{2} (\vec{M} \cdot \vec{M})^2 + o((\vec{M} \cdot \vec{M})^3) \quad (2.1)$$

Dove α e β sono funzioni della temperatura.

Notiamo quindi che F è invariante sotto rotazioni (perchè \vec{M} è isotropo), inoltre è differenziabile in \vec{M} e la si può così minimizzare come funzione del parametro d'ordine.

Nella prossima sezione espanderemo questo procedimento per i superconduttori o superfluidi partendo (come d'altronde abbiamo già fatto) dalla teoria di campo medio.

2.1 Teoria GL di campo medio

Ginzburg e Landau fecero le proprie assunzioni basandosi sull'analogia con la condensazione di Bose-Einstein in cui la parte superfluida di un sistema è descritta da una funzione d'onda di particella singola $\psi_s(\mathbf{r})$. La condizione di normalizzazione da imporre è:

$$\int dV |\psi_s(\mathbf{r})|^2 = N_s = n_s V \quad (2.2)$$

Dove N_s è il numero totale di particelle nel condensato. In questa teoria si considera come parametro d'ordine il modulo ψ di $\psi_s(\mathbf{r})$ con la ovvia normalizzazione

$$|\psi| \propto n_s \quad (2.3)$$

Bisogna dire a questo punto che la teoria che stiamo descrivendo è per adesso una teoria di campo medio, cioè vengono trascurate le fluttuazioni e il parametro d'ordine viene considerato uniforme su scala atomica. Vediamo ora come deve essere l'energia libera. Innanzi tutto essa non può dipendere dalla fase globale di $\psi_s(\mathbf{r})$ perchè non è osservabile, inoltre deve essere differenziabile ovunque in $|\psi|$:

$$F = \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + o(|\psi|^6) \quad (2.4)$$

Dove α e β dipendono dalla temperatura e possono essere dedotti tramite la teoria microscopica BCS [9, 10]. Inoltre $\beta > 0$ (caso particolare per i superconduttori e superfluidi) in modo tale che F sia limitata da sotto così da poter trascurare termini di ordine superiore. Il segno di α invece può cambiare e notiamo che se $\alpha \geq 0$ allora F ha un minimo in $|\psi| = 0$, mentre se $\alpha < 0$ l'energia libera assume un massimo in $|\psi| = 0$ e un "anello" di minimi per $|\psi| = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ (vedi figura 2.1).

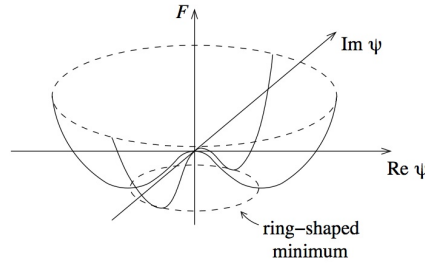


Figura 2.1: Energia libera [1]

A questo punto siamo in grado di identificare la transizione di fase in $\alpha = 0$, infatti per α positivi, dato che il minimo è per $|\psi| = 0$, segue che $n_s = 0$ e quindi $n_n = n$, ovvero avremo un metallo o un fluido normali. Per α negativi invece $n_s \neq 0$ e l'energia libera assume la così detta forma di potenziale a "cappello messicano". Naturalmente quindi varrà $\alpha(T_c) = 0$ e risulta utile espandere α intorno a T_c (anche β ma tanto in T_c è un valore finito):

$$\alpha \simeq \alpha'(T - T_c) \quad (2.5)$$

Con $\alpha' > 0$ che è la derivata di α rispetto a T . Quindi il parametro d'ordine sotto la temperatura critica si può scrivere come:

$$|\psi| = \sqrt{\frac{\alpha'}{\beta}} \sqrt{T - T_c} \quad (2.6)$$

Va notato che l'espansione di F fino al quarto ordine è giustificata solo se ψ è sufficientemente piccolo, quindi i risultati finora esposti sono validi finché si è vicini a T_c . Va sottolineato anche che per $T < T_c$ ($\alpha < 0$) ogni soluzione del tipo $|\psi| = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ minimizza F , in altre parole la fase ϕ è arbitraria. Il problema è che se eseguiamo un esperimento si realizzerà soltanto uno stato di equilibrio corrispondente ad un parametro d'ordine $\psi = |\psi| e^{i\phi_q}$ con una fase fissata ϕ_q , e questo stato non è ovviamente invariante per rotazioni. Questo fenomeno viene detto *rottura spontanea di simmetria* perchè l'energia libera è simmetrica per rotazioni ma non lo è per un determinato stato di equilibrio.

2.2 Materiali non omogenei

Lo scopo di questa sezione sarà quello di dare una descrizione alla Ginzburg-Landau anche per situazioni spazialmente non omogenee. A tal proposito è necessario includere un gradiente e definire una funzione d'onda macroscopica condensata che sarà data dalla funzione di particella singola di cui abbiamo parlato nel paragrafo precedente mediata su una scala di lunghezza grande rispetto alla scala atomica e che denoteremo di nuovo con $\psi(\mathbf{r})$. La nuova energia libera sarà:

$$F[\psi] = \int dV \left[\alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi \right|^2 \right] \quad (2.7)$$

Dove m^* è la massa effettiva delle particelle del condensato. Adesso quindi l'energia è un funzionale di ψ , inoltre α e β sono diversi da quelli precedenti ma tendono ad essi nel limite di spazio omogeneo.

Come prima dobbiamo trovare $\psi(\mathbf{r})$ che minimizzi F e a tal fine va eseguita la derivata funzionale dell'energia libera e va posta uguale a zero con i consueti metodi di analisi. A conti fatti:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (2.8)$$

Questa equazione assomiglia molto all'equazione di Schrödinger ma con un termine non lineare. Supponiamo ora di voler trovare la soluzione in un superfluido che riempie tutta la zona $x > 0$, imponiamo quindi la condizione $\psi(0) = 0$, assumiamo che ci sia dipendenza solo da x e consideriamo il caso $\alpha < 0$. Dal momento che tutti i coefficienti della (2.8) sono reali, anche la soluzione dovrà essere scelta reale e inoltre per $x \rightarrow \infty$ si deve ritrovare la

soluzione derivata in precedenza:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi(x) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \quad (2.9)$$

scrivendo allora $\psi(x) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} f(x)$ e sostituendo nella (2.8) otteniamo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha} f''(x) + f(x) - f(x)^3 = 0 \quad (2.10)$$

la cui soluzione è:

$$f(x) = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi}\right) \quad (2.11)$$

Dove è stata definita la *lunghezza di coerenza di Ginzburg-Landau* come [3]:

$$\xi^2 = -\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha} \simeq -\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha'(T - T_c)} > 0 \quad (2.12)$$

La soluzione (2.11) soddisfa le condizioni al contorno per $x = 0$ e $x \rightarrow \infty$ (vedi figura 2.2). Quindi la nuova soluzione che minimizza l'energia libera nei materiali non omogenei sotto la temperatura critica è data da:

$$\psi(x) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi}\right) \quad (2.13)$$

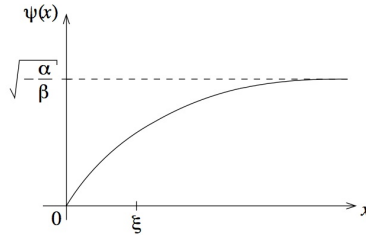


Figura 2.2: Andamento 1D del parametro d'ordine [1]

2.3 Cenni di GL con campo magnetico

Fino ad ora è stato considerato solo il caso in cui le particelle sono neutre e ai fini di questa trattazione ci basterà per poter descrivere le fluttuazioni termodinamiche e l'andamento della capacità termica che vedremo nelle prossime sezioni. Nonostante ciò per completezza,

in questo paragrafo, tratteremo brevemente anche il caso in cui sia presente un campo magnetico e dunque le particelle sono elettricamente cariche.

Per descrivere un superconduttore è necessario considerare la carica q delle particelle che formano il condensato, ovviamente potrebbe anche essere che questa sia diversa dalla carica dell'elettrone $-e$. Ci serve trovare ancora una volta la forma dell'energia libera F , che in questo caso conterrà due termini aggiuntivi. Infatti il *momento canonico* va sostituito col *momento cinetico*:

$$\frac{\hbar}{i}\nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{q}{c}\vec{A} \quad (2.14)$$

Con \vec{A} il potenziale vettore. Inoltre deve essere incluso nell'energia libera anche la densità di energia del campo magnetico $B^2/8\pi$. Quindi si ha:

$$F[\psi, \vec{A}] \simeq \int dV \left[\alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} \right] \quad (2.15)$$

Minimizzando ancora la (2.15) rispetto a ψ si ottiene analogamente al caso precedente:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\vec{A} \right)^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (2.16)$$

Minimizzando nuovamente la (2.15) questa volta però rispetto ad \vec{A} (sempre con il consueto metodo della derivata funzionale) e sfruttando il teorema di Gauss $\nabla \times \vec{A} = \vec{B}$, si ottiene:

$$-\frac{iq\hbar}{2m^*c} [(\nabla\psi^*)\psi - \psi^*\nabla\psi] + \frac{q^2}{m^*c^2} |\psi|^2 \vec{A} + \frac{1}{4\pi} \nabla \times \vec{B} = 0 \quad (2.17)$$

E sfruttando la legge di Ampère si può scrivere:

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi} \nabla \times \vec{B} = \frac{iq\hbar}{2m^*} [(\nabla\psi^*)\psi - \psi^*\nabla\psi] - \frac{q^2}{m^*c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (2.18)$$

Dove non è stato usato il pedice s per \vec{j} in quanto assumiamo che la corrente normale sia trascurabile. Le equazioni (2.16) e (2.18) sono dette *equazioni di Ginzburg-Landau*. Nel limite di $\psi(\vec{r})$ uniforme, come era stato detto nell'introduzione, possiamo riottenere le equazioni di London, in particolare la (2.18) porge:

$$\vec{j} = -\frac{q^2 |\psi|^2 \vec{A}}{m^*c} = -\frac{q^2 n_s \vec{A}}{mc} \quad (2.19)$$

Come accennato in precedenza, possiamo supporre che gli elettroni del materiale si accoppino per formare le così dette *coppie di Cooper* in modo da spiegare la condensazione di fermioni. Quindi dobbiamo imporre $q = -2e$ da cui si vede dalla (2.19) che $m^* \equiv 2m_e$ e di conseguenza la costante di proporzionalità tra n_s ed $|\psi|^2$ è un 2:

$$n_s = 2 |\psi|^2 \quad (2.20)$$

Definiamo a questo punto la profondità di penetrazione la quale in realtà nasce dalla teoria di London, di cui però non abbiamo approfondito:

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{8\pi e^2 |\psi|^2}} \simeq \sqrt{\frac{mc^2}{8\pi e^2 (-\frac{\alpha}{\beta})}} \quad (2.21)$$

Questa grandezza caratteristica va interpretata come la penetrazione del campo magnetico all'interno del superconduttore, la quale, per quanto abbiamo detto all'inizio, decresce con lo spessore del materiale.

La lunghezza di coerenza, data dalla (2.12), e la profondità della penetrazione, data dalla (2.21), sono due lunghezze caratteristiche molto importanti nella teoria dei superconduttori ed entrambe divergono in T_c :

$$\lambda, \xi \propto \frac{1}{\sqrt{T_c - T}} \quad (2.22)$$

Il loro rapporto

$$k \equiv \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2.23)$$

è approssimativamente indipendente dalla temperatura ed è chiamato *parametro di Ginzburg-Landau* [1].

k diventa importante per contraddistinguere il tipo di superconduttore: se $k < 1/\sqrt{2}$, il superconduttore si dice essere di tipo I; se invece $k > 1/\sqrt{2}$, si dice di tipo II. In questa trattazione non discuteremo la distinzione dettagliata appena accennata.

Capitolo 3

Fluttuazioni termodinamiche

Fino ad ora è stato considerato lo stato ψ_0 del sistema che minimizza il funzionale di Landau $F[\psi]$ e tale stato è chiamato *stato di campo medio* in quanto ricavato, appunto, in approssimazione di campo medio. Come già detto però, la teoria di Ginzburg-Landau ha il privilegio di poter includere le fluttuazioni termodinamiche e trattarle come una correzione della teoria di campo medio. Queste fluttuazioni inoltre determinano la spontanea creazione di coppie di cooper fuori dal condensato di Bose-Einstein. Come spiegato nell'introduzione le fluttuazioni termiche portano ad un effetto precursore dello stato superconduttivo sopra la temperatura critica e quindi compare la fase superconduttiva anche quando il sistema è ancora nello stato normale. Come conseguenza di ciò, questi fenomeni correlati con l'energia termica possono causare una crescita considerevole di determinate grandezze fisiche come la conduttività, la suscettibilità diamagnetica, l'attenuazione del suono o la capacità termica (di cui ci occuperemo in dettaglio più avanti) [3]. Una prima stima numerica del contributo delle fluttuazioni alla capacità termica di un superconduttore nelle vicinanze di T_c fu fatta da Ginzburg nel 1960: egli dimostrò che il range di temperatura nel quale la correzione delle fluttuazioni alla capacità termica è rilevante in un super conduttore convenzionale vale:

$$Gi = \frac{\delta T}{T_c} \sim \left(\frac{T_c}{E_F}\right)^4 \sim 10^{-12} \div 10^{-14} \quad (3.1)$$

In cui E_F indica l'energia di Fermi. Comunque la correzione avviene in un intervallo δT molti ordini di grandezza più piccolo di quello accessibile sperimentalmente, perciò all'inizio si pensò che gli effetti delle fluttuazioni non potessero essere misurati e quindi il loro studio fu messo in secondo piano. In realtà si mostrò successivamente che in sistemi non omogenei e con dimensione $D < 3$, come per esempio superfici piane o filamenti, i contributi delle fluttuazioni sono misurabili: si è riuscito infatti a dimostrare che per i materiali con elevata temperatura critica l'intervallo entro cui le fluttuazioni sono rilevanti è dell'ordine di $1 \div 2K$ e ciò è anche conseguenza della geometria planare delle molecole del materiale.

Lo scopo di questa sezione sarà quello di calcolare la funzione di partizione del sistema

sopra e sotto T_c , includendo le fluttuazioni dello stato di campo medio e saranno utilizzati tre approcci differenti:

- $\psi = \psi_0 + \eta(r)$ con $\psi_0 \in \mathbb{R}$ e $\eta \in \mathbb{C}$
- $\psi = \psi_0 e^{i\theta(r)}$ con $\psi_0, \theta \in \mathbb{R}$
- $\psi = (\psi_0 + \sigma(r)) e^{i\theta(r)}$ con $\psi_0, \sigma, \theta \in \mathbb{R}$

Prima però è necessario introdurre il concetto di integrale funzionale al fine di calcolare la funzione di partizione.

3.1 Funzione di partizione come integrale funzionale

Per andare oltre l'approccio di campo medio dobbiamo, come ripetuto già più volte, includere le fluttuazioni di $\psi(r)$ vicino al minimo. Se per esempio introduciamo una piccola variazione in $\psi(r)$ scrivendola come $\psi(r) \rightarrow \psi'(r) = \psi_0 + \eta(r)$ ci aspettiamo che l'energia del sistema, rappresentata da $\psi'(r)$, sia molto simile a quella rappresentata da $\psi(r)$. Se, quindi, la differenza tra le due energie è abbastanza piccola (comunque non più grande di $k_B T$) ci potremmo aspettare che all'equilibrio termico il sistema abbia una probabilità non nulla di trovarsi nello stato $\psi'(r)$. Diventa perciò necessario definire una probabilità effettiva per ogni possibile stato: questa è ovviamente basata sulla distribuzione di probabilità di Boltzmann e quindi ci si aspetta che

$$P[\psi] = \frac{e^{-\beta F[\psi]}}{Z} \quad (3.2)$$

sia la densità di probabilità per il sistema di avere un parametro d'ordine $\psi(r)$. Ovviamente tale densità di probabilità è un funzionale di $\psi(r)$. [2]

La funzione di partizione Z è il fattore di normalizzazione dell'equazione (3.2) ed è formalmente un *integrale funzionale* [6]:

$$Z = \int D[\psi] D[\psi^*] e^{-\beta F[\psi]} \quad (3.3)$$

Possiamo trattare gli integrali su ψ e ψ^* come formalmente separati per lo stesso motivo per cui potremmo svolgere la derivata funzionale della $F[\psi]$ considerando indipendenti ψ e ψ^* [2, 13]. Questo infatti ci è consentito perchè dobbiamo specificare due funzioni reali indipendenti per ogni r : $Re[\psi]$ e $Im[\psi]$. Va sottolineato che in questo esempio abbiamo utilizzato la parte reale e immaginaria di ψ come funzioni indipendenti, ma, in linea di principio, avremmo potuto usare (e lo faremo) il modulo e la fase. Vedremo comunque che in questo ultimo caso il calcolo dell'integrale funzionale si fa molto più delicato.

Ci chiediamo ora quale sia il significato dei simboli $D[\psi]$ nella (3.3). Tecnicamente l'integrazione è effettuata su un infinito numero di variabili, ovvero il valore di $\psi(r)$ per ogni punto

r . Intuitivamente si può pensare di avere un set discreto di punti nello spazio r_1, r_2, \dots, r_N e dunque:

$$Z(N) = \int d\psi(r_1)d\psi^*(r_1)\dots d\psi(r_N)d\psi^*(r_N) e^{-\beta F[\psi]} \quad (3.4)$$

L'integrale funzionale completo è il limite nel quale il set discreto di punti diventa infinitamente denso:

$$Z = \lim_{N \rightarrow \infty} Z(N) \quad (3.5)$$

Nei prossimi paragrafi calcoleremo tale funzione di partizione, risolvendo l'integrale funzionale attraverso la *approssimazione gaussiana*, seguendo i tre approcci precedentemente definiti.

3.2 Approccio I : $\psi = \psi_0 + \eta(r)$

Definiamo un piccolo spostamento dalla posizione di equilibrio ψ_0 come $\psi = \psi_0 + \eta(r)$ dove ψ_0 è reale mentre η è complesso. Volendo essere rigorosi avremmo dovuto scrivere $\psi = \psi_0 e^{i\theta_0} + \eta(r)$ ma, dal momento che l'energia libera dipende solo dal modulo del parametro d'ordine, si sa che la fase dello stato di equilibrio può assumere qualsiasi valore e quindi, senza perdita di generalità, si può porre $\theta_0 = 0$.

Conviene partire dal caso più semplice in cui si è sopra la temperatura critica.

- **T > T_c**: Come primo passo è necessario notare che il calcolo dell'integrale funzionale della funzione di partizione è molto difficile da valutare se non si compiono opportune approssimazioni. Una comune approssimazione è quella gaussiana in cui $F[\psi]$ è ristretta ai termini del secondo ordine, il che è ragionevole per $T > T_c$ poiché il termine del quarto ordine $\frac{\beta}{2} |\psi|^4$ non è necessario per stabilizzare la teoria, ovvero far sì che $F \rightarrow \infty$ se $|\psi| \rightarrow \infty$. Per $T > T_c$ si era visto che $\psi_0 = 0$ e dunque possiamo scrivere $\psi(r) = \eta(r)$ e sostituendo questo valore del parametro d'ordine nell'energia libera, trascurando i termini del quarto ordine, possiamo riscrivere la (2.7) come:

$$F[\eta] \simeq \int dV [\alpha \eta^*(r) \eta(r) + \frac{1}{2m^*} (\frac{\hbar}{i} \nabla \eta(r))^* (\frac{\hbar}{i} \nabla \eta(r))] \quad (3.6)$$

Notiamo inoltre che l'approssimazione gaussiana ci permette di valutare la funzione di partizione Z attraverso la trasformata di Fourier, dunque passando allo spazio reciproco (o dei k):

$$\eta(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} \eta_k \quad (3.7)$$

Sostituendo quest'ultima espressione nella (3.6):

$$F[\eta] \simeq \frac{1}{V} \sum_k \sum_{k'} \int dV e^{-ik \cdot r + ik' \cdot r} [\alpha \eta_k^* \eta_k + \frac{1}{2m^*} (\hbar k \eta_k)^* \cdot (\hbar k' \eta_k')] \quad (3.8)$$

Inoltre notando che $\int dV e^{-ik \cdot r + ik' \cdot r} = V \delta_{kk'}$ si può riscrivere la (3.8) come:

$$F[\eta] \simeq \sum_k \left(\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \eta_k^* \eta_k \quad (3.9)$$

Quindi utilizzando la formula (3.3) possiamo scrivere la funzione di partizione come:

$$Z \simeq \int \prod_k d^2 \eta_k \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_k \left(\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \eta_k^* \eta_k\right) \quad (3.10)$$

da cui

$$Z \simeq \prod_k \left[\int d^2 \eta_k \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left(\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \eta_k^* \eta_k\right) \right] \quad (3.11)$$

L'integrale è ora di tipo gaussiano (da qui deriva il nome di "approssimazione gaussiana") e può essere calcolato esattamente, ottenendo il risultato finale:

$$Z \simeq \prod_k \frac{\pi K_B T}{\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \quad (3.12)$$

- **T < T_c**: Questo caso è un po' più complicato del precedente perché sotto la temperatura critica lo stato di equilibrio ψ_0 non è più nullo. Opereremo ugualmente con l'approssimazione gaussiana mantenendo soltanto i termini fino al secondo ordine e ciò ci è consentito perché stiamo trattando il sistema vicino ad un minimo. Quindi sostituendo l'espressione $\psi(r) = \psi_0 + \eta(r)$ ancora nella (2.7):

$$F[\psi(r)] = \int dV \left(\alpha |\psi_0 + \eta(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi_0 + \eta(r)|^4 + \frac{1}{2m^*} |\nabla(\psi_0 + \eta(r))|^2 \right) \quad (3.13)$$

Sviluppando le rispettive potenze dei moduli e trascurando i termini superiori al secondo ordine in η , quello che si ottiene è la seguente espressione:

$$F[\psi(r)] \simeq F_0 + \int dV \left(\alpha \eta^2 + 2\beta \psi_0^2 |\eta|^2 + \frac{\beta}{2} \psi_0^2 (\eta^2 + (\eta^*)^2) + \frac{1}{2m^*} |\nabla \eta|^2 \right) \quad (3.14)$$

Dove è stata omessa la dipendenza da r di η per non appesantire la notazione. Ovviamente F_0 rappresenta l'energia libera di campo medio già vista in precedenza:

$$F_0 = \int dV \left(\alpha \psi_0^2 + \frac{\beta}{2} \psi_0^4 \right) \quad (3.15)$$

Per convenienza di calcolo riscriviamo la (3.13) in funzione della parte reale ed immaginaria di $\eta(r)$. Notiamo innanzi tutto che $(\eta^2 + (\eta^*)^2) = 2(\text{Re}[\eta]^2 - \text{Im}[\eta]^2)$,

poi scriviamo $|\eta|^2 = Re[\eta]^2 + Im[\eta]^2$ e sostituendo queste espressioni nella (3.13) otteniamo:

$$F[\psi(r)] \simeq F_0 + \int dV (Re[\eta]^2 (\alpha + 3\beta\psi_0^2) + Im[\eta]^2 (\alpha + \beta\psi_0^2) + \frac{1}{2m^*} |\nabla(Re[\eta]^2 + Im[\eta]^2)|)$$

Passiamo ora ancora una volta allo spazio reciproco in questo modo:

$$Re[\eta(r)] = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} Re[\eta_k] \quad (3.16)$$

$$Im[\eta(r)] = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} Im[\eta_k] \quad (3.17)$$

Inseriamo quindi queste equazioni nell'energia libera e notando nuovamente che $\int dV e^{-ik \cdot r + ik' \cdot r} = V \delta_{kk'}$ possiamo scrivere finalmente:

$$F[Re[\eta], Im[\eta]] \simeq F_0 + \sum_k [(\alpha + 3\beta\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}) Re[\eta]^2 + (\alpha + \beta\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}) Im[\eta]^2] \quad (3.18)$$

Ora è possibile calcolare la funzione di partizione utilizzando il funzionale appena calcolato. Con lo stesso procedimento usato sopra la temperatura critica scriviamo Z come:

$$Z = \prod_k \int d(Re[\eta]) d(Im[\eta]) e^{-\frac{1}{k_B T} F} \quad (3.19)$$

Sostituendo ad F l'equazione (3.17), portando F_0 fuori dall'integrale perchè non dipende dalla parte immaginaria e reale di $\eta(r)$, si può scrivere:

$$Z \simeq e^{\frac{1}{k_B T} F_0} \prod_k \int dRe[\eta] \exp[(\frac{1}{k_B T})(\alpha + 3\beta\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}) Re[\eta]^2] \cdot \int dIm[\eta] \exp[(\frac{1}{k_B T})(\alpha + \beta\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}) Im[\eta]^2]$$

Anche in questo caso ci siamo ricondotti a due integrali che si possono risolvere esattamente. Alla fine quello che si ottiene è:

$$Z \simeq e^{\frac{1}{k_B T} F_0} \prod_k (\frac{k_B T \pi}{\alpha + 3\beta\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}})^{\frac{1}{2}} (\frac{k_B T \pi}{\alpha + \beta\psi_0^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}})^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

E ricordando che essendo sotto la temperatura critica vale $\psi_0 = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ possiamo scrivere il risultato finale della funzione di partizione come:

$$Z \simeq e^{\frac{1}{k_B T} F_0} \prod_k \left(\frac{k_B T \pi}{-2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_B T \pi}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

Notiamo che il primo termine rappresenta il contributo delle fluttuazioni sul modulo, mentre il secondo termine rappresenta il contributo delle fluttuazioni sulla fase. Sopra la temperatura critica, abbiamo già visto, questi due contributi sono uguali, infatti in quel caso $\psi_0 = 0$ e le fluttuazioni del modulo e della fase rappresentavano solamente due gradi di libertà equivalenti del parametro d'ordine (scalare e complesso). Sotto T_c invece, la simmetria del sistema diminuisce, come si può osservare dalla funzione di partizione appena derivata.

3.3 Approccio II : $\psi = \psi_0 e^{i\theta(r)}$

Consideriamo ora il caso in cui sono rilevanti solo le fluttuazioni sulla fase e scriviamo il nuovo parametro d'ordine come $\psi = \psi_0 e^{i\theta(r)}$ in cui sia ψ_0 che θ sono reali. Qui la situazione è più delicata della precedente (almeno nel caso in cui $T < T_c$) perché, mentre prima si era integrata la funzione di partizione da $-\infty$ a $+\infty$ ottenendo quindi degli integrali gaussiani, ora abbiamo una variabile angolare che non solo andrà integrata da 0 a 2π ma bisognerà anche includere i vortici dal momento che $\theta(r)$ è una funzione multivalore (*multivalued field*) perchè è la fase di un parametro d'ordine complesso $\psi(r)$. Questo significa che ad ogni punto r è possibile aggiungere un numero intero arbitrario multiplo di 2π senza cambiare il valore di $e^{i\theta(r)}$, e tale numero intero, vedremo, è associato al corrispondente vortice quantistico [4,5]. Effettueremo comunque il calcolo sotto T_c trascurando i vortici e quindi considerando θ come una variabile reale (e ottenendo nuovamente un integrale gaussiano per la funzione di partizione). Questo ci è consentito se supponiamo di trovarci molto vicini a $T = 0$, infatti, come hanno dimostrato Kosterlitz e Thouless nel caso bidimensionale [12], possiamo supporre che il numero dei vortici varia con la temperatura: a $T = 0$ non ci sono vortici ma avvicinandosi a T_c essi iniziano a proliferare e diventano infinitamente densi e, dal momento che ognuno porta con se una componente di fluido normale poiché la grande velocità di rotazione elimina il carattere superfluido, il fluido diventa totalmente normale una volta superata la temperatura critica. Non entreremo nel dettaglio della teoria di Kosterlitz e Thouless in questa trattazione. Partiamo dal caso banale in cui $T > T_c$:

- **T > T_c**: Come già ribadito più volte lo stato di equilibrio del parametro d'ordine si annulla sopra la temperatura critica, dunque se supponiamo che le fluttuazioni siano solo sulla fase, ovviamente vale sempre $\psi(r) = 0$. A questo punto è ovvio che vale anche:

$$F[\psi(r)] = 0 \quad (3.22)$$

E dunque questo caso non è per nulla interessante da trattare.

- $\mathbf{T} < \mathbf{T}_c$: scriviamo ora $\psi(r) = \psi_0 e^{i\theta(r)}$ con $\psi_0 \neq 0$ e quindi $F[\psi(r)] = F[\theta(r)]$. Sostituendo questa espressione nella (2.7), adoperando ancora l'approssimazione gaussiana e supponendo di trovarsi non vicini a T_c e quindi prossimi allo zero assoluto in modo tale da poter trascurare i vortici, si ottiene:

$$F[\theta(r)] = F_0 + \int dV \frac{1}{2m^*} (\hbar\psi_0(\nabla\theta)e^{i\theta})(\hbar\psi_0(\nabla\theta)e^{i\theta})^* \quad (3.23)$$

Ora, dal momento che stiamo trascurando i vortici, possiamo trattare $\theta(r)$ come una variabile reale (e non angolare) in modo da poterla integrare da $-\infty$ a $+\infty$. Per vedere bene come trattare $\theta(r)$ come una variabile reale possiamo per esempio sviluppare $\psi(r)$ fino al primo ordine, infatti essendo $\theta(r)$ una piccola fluttuazione possiamo scrivere:

$$\psi(r) = \psi_0 e^{i\theta(r)} \approx \psi_0 + i(\psi_0\theta)$$

Quindi effettivamente in questo caso possiamo trattare in prima approssimazione $(\psi_0\theta)$ come la parte immaginaria di $\psi(r)$ e quindi come una variabile reale. Notiamo inoltre che la misura sulla quale dovremo integrare la funzione di partizione sarà allora proprio $(\psi_0\theta)$ e non solo θ . Procediamo dunque con il calcolo a partire dalla (3.22); come prima passiamo allo spazio reciproco:

$$\theta = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} \theta_k$$

E sostituendo quest'ultima nell'equazione (3.22) si ottiene:

$$F[\theta] = F_0 + \sum_k \frac{\psi_0^2 \hbar^2 k^2}{2m^*} \theta_k^2 \quad (3.24)$$

Passando alla funzione di partizione analogamente ai casi precedenti:

$$Z = e^{-\frac{1}{k_B T} F_0} \prod_k \int d(\psi_0\theta) \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \frac{\psi_0^2 \hbar^2 k^2}{2m^*} \theta_k^2\right]$$

che è ancora un integrale gaussiano e risolvendo si ha:

$$Z = e^{-\frac{1}{k_B T} F_0} \prod_k \left(\frac{k_B T \pi}{\hbar^2 k^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.25)$$

Questa è la funzione di partizione che si ottiene se si trascurano i vortici.

Se volessimo calcolare Z precisamente avremmo dovuto tenere in considerazione il

fatto che, come accennato poco fa, $\theta(r)$ è una funzione multivalore. Nella trattazione appena svolta abbiamo usato la regola a catena di differenziazione per esprimere:

$$\nabla\psi(r) = i(\nabla\theta(r))\psi_0 e^{i\theta(r)}$$

tuttavia questa regola non può essere applicata: dal momento che θ è una funzione multivalore la corretta regola a catena è:

$$\nabla\psi(r) = i[\nabla\theta(r) - 2\pi n(r)]\psi_0 e^{i\theta(r)} \quad (3.26)$$

Dove $n(r)$ rappresenta in questo caso il numero intero associato al corrispondente vortice quantistico. Quindi si ha:

$$|\psi(r)|^2 = \psi_0^2 [\nabla\theta(r) - \theta^v(r)]^2$$

Dove è stato introdotto il campo:

$$\theta^v(r) \equiv 2\pi n(r)$$

A questo punto possiamo riscrivere la nuova energia libera come:

$$F[\psi(r)] = F_0 + \int dV \frac{\hbar^2 \psi_0^2}{2m^*} [\nabla\theta(r) - \theta^v(r)]^2 \quad (3.27)$$

Ora possiamo calcolare la funzione di partizione: rispetto ai casi precedenti dobbiamo integrare da $-\pi$ a $+\pi$ perchè l'integrazione viene effettuata su una variabile angolare, inoltre bisogna sommare su tutti i vortici ovvero su $n(r)$:

$$Z = \sum_{n(r)} \int D[\theta] e^{-\frac{1}{k_B T} F} \quad (3.28)$$

con la F come nella (3.26). Con lo stesso ragionamento svolto per arrivare alla formula (3.4) possiamo riscrivere la (3.27) come:

$$Z = \sum_{n(r)} \left(\prod_r \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta(r) \right) e^{-\frac{1}{k_B T} F} \quad (3.29)$$

In questa funzione di partizione i valori interi associati ai vortici $n(r)$ sono sommati senza restrizioni [5].

3.4 Approccio III : $\psi = (\psi_0 + \sigma(r))e^{i\theta(r)}$

Anche in questo caso è presente una variabile angolare che implica l'inclusione dei vortici quantizzati e, se tali vortici non si trascurano, è necessario trattare il sistema con il ragionamento appena spiegato nel secondo approccio per arrivare alla formula finale (3.28) e non è interessante ripeterlo nuovamente in dettaglio. L'unica differenza rispetto al caso precedente che potrebbe complicare la trattazione è il fatto che ora si considerano rilevanti anche le fluttuazioni sul modulo del parametro d'ordine, e non solo sulla fase [7, 11]. Le difficoltà aggiuntive che derivano da questo fatto sono sostanzialmente di calcolo, ma concettualmente il procedimento rimane identico a quello svolto nell'approccio II nel caso di $T < T_c$. Gli accorgimenti in più da fare rispetto al caso in cui le fluttuazioni rilevanti sono solo sulla fase sono principalmente due:

1. essendo ora $\psi = (\psi_0 + \sigma(r))e^{i\theta(r)}$ l'energia libera non è più nulla per $T > T_c$ e quindi bisognerà anche qui svolgere i calcoli come prima includendo i vortici. Notiamo inoltre che in questo caso diventa del tutto inesatto trascurare i vortici perchè sopra la temperatura critica non si può supporre di essere vicini allo zero assoluto e dunque i vortici saranno necessariamente presenti.
2. dato che ora anche il modulo di $\psi(r)$ dipende da r bisognerà differenziare nella (3.25) anche $\sigma(r)$, quindi varierà opportunamente la parte cinetica dell'energia libera $\sim |\nabla\psi(r)|^2$ [5]. La differenza sta solo nei conti, come già detto, non nel concetto.

Eseguiamo comunque brevemente i conti per $T < T_c$ trascurando i vortici per far vedere che in tal caso i risultati saranno esattamente identici a quelli trovati nel primo approccio.

- **T < T_c**: Partiamo come al solito dall'energia libera data dalla (2.7). Scriviamo $\psi = (\psi_0 + \sigma(r))e^{i\theta(r)}$ e sostituiamo tale espressione nella (2.7): effettuando i calcoli, ancora una volta in approssimazione gaussiana, si ottiene:

$$F[\sigma(r), \theta(r)] = F_0 + \int dV \left[\alpha\sigma^2 + 3\beta\psi_0^3\sigma^2 + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla\sigma \right) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla\sigma \right)^* + (\hbar\psi_0\nabla\theta) (\hbar\psi_0\nabla\theta)^* \right]$$

Ora analogamente a prima, se trascuriamo i vortici, possiamo supporre che $\psi_0\theta$ sia la parte immaginaria della fluttuazione su ψ_0 e quindi possiamo trattarla come una variabile reale, infatti

$$\begin{aligned} (\psi_0 + \sigma(r))e^{i\theta(r)} &\simeq (\psi_0 + \sigma(r))(1 + i\theta(r)) = \\ &= \psi_0 + \sigma(r) + i\psi_0\theta(r) + i\sigma(r)\theta(r) \simeq \psi_0 + \eta(r) \end{aligned}$$

dove $\eta(r) \equiv \sigma(r) + i(\psi_0\theta(r))$.

Abbiamo quindi ora due integrali da risolvere nelle due variabili reali $\theta(r)$ e $\sigma(r)$.

Passando nuovamente allo spazio reciproco:

$$\theta = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} \theta_k$$

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} \sigma_k$$

E si può quindi riscrivere l'energia libera come:

$$F = F_0 + \sum_k \left(\alpha + 3\beta\psi_0^3 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \sigma^2 + \sum_k \psi_0^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \theta^2$$

Passando alla funzione di partizione, ricordando di usare come misura per il secondo integrale $d(\psi_0 \theta)$ e non solamente θ e scrivendo per il primo integrale $\psi_0 = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$, si ottiene:

$$Z \simeq e^{\frac{1}{k_B T} F_0} \prod_k \left(\frac{k_B T \pi}{-2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_B T \pi}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

che come ci si aspettava è proprio la (3.20).

Capitolo 4

Calcolo della capacità termica

Attraverso la funzione di partizione siamo ora in grado di calcolare diverse quantità fisiche. Ci concentreremo sulla capacità termica che vedremo avere comportamenti molto diversi a seconda che si includano le fluttuazioni oppure no. Infatti abbiamo già ribadito più volte come la presenza delle fluttuazioni riesca a far entrare il sistema nella fase superconduttiva anche sopra la temperatura critica e questo si manifesta come una crescita elevatissima della capacità termica nei pressi della zona di transizione. Questo fu dimostrato per la prima volta da Ginzburg in un suo articolo del 1960: egli mostrò in che modo le fluttuazioni cambiano la dipendenza dalla temperatura della capacità termica nelle vicinanze della temperatura critica, dove secondo la teoria fenomenologica di Ginzburg Landau delle transizioni di fase ci dovrebbe essere un salto di questa. Abbiamo già visto con la (3.1) qual è il range di temperatura in cui il contributo delle fluttuazioni alla capacità termica diventa importante e abbiamo anche visto che questo range lo diventa ancora più per sistemi di bassa dimensione.

In questa sezione calcoleremo l'andamento della capacità termica per sistemi di dimensione $D = 3, 2, 1, 0$, prima però vediamo brevemente il calcolo della capacità nell'ambito della teoria di campo medio di Ginzburg Landau [1].

4.1 Capacità termica in assenza di fluttuazioni

Riprendiamo l'energia libera data dalla (2.4) e utilizziamola per calcolare la capacità termica con la formula:

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (4.1)$$

Ora, dato che per $T > T_c$ il parametro d'ordine di campo medio è sempre nullo, allora $F = 0 \rightarrow C = 0$. Sotto la temperatura critica invece si ha che $|\psi| = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$ e quindi

derivando facilmente la (2.4) per due volte si ottiene dalla (4.1):

$$C = \frac{(\alpha')^2}{\beta} T \quad (4.2)$$

Dunque la capacità termica è discontinua in T_c e tale discontinuità vale:

$$\Delta C = -\frac{(\alpha')^2}{\beta} T_c \quad (4.3)$$

Aggiungendo altri contributi, che sono analitici anche nella temperatura di transizione, è riportato in figura 4.1 l'andamento del calore specifico $c \equiv C/V$.

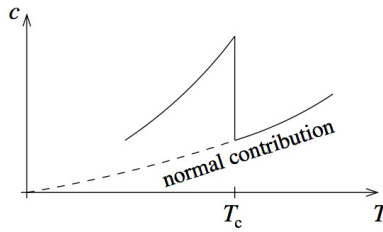


Figura 4.1: Andamento del calore specifico (senza fluttuazioni) [1]

4.2 Capacità termica 3D

Reintroduciamo ora le fluttuazioni e prendiamo in considerazione la funzione di partizione (3.11) per $T > T_c$ e la (3.20) per $T < T_c$ ricavate nel capitolo precedente in merito allo studio del primo approccio. Saranno usate proprio queste due funzioni di partizione (anche nei casi di dimensione 2 e 1) perché, per quanto abbiamo visto finora, si possono derivare esattamente in modo agevole senza complicazioni aggiuntive (come ad esempio l'introduzione dei vortici) e questo fatto renderà più comodi anche i calcoli della capacità termica. Per il calcolo di quest'ultima si utilizzerà la formula:

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = T \frac{\partial^2}{\partial T^2} k_B T \ln Z \quad (4.4)$$

Partiamo dal caso tridimensionale:

- $T > T_c$: Sostituendo dunque la (3.11) nella (4.4), quello che si deve calcolare è:

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

Nel prosieguo conserveremo solo i termini singolari in T_c , ovvero deriveremo solamente rispetto ai termini che divergono in T_c considerando solo la dipendenza di Z da α e trascurandone la dipendenza esplicita da T . Quello che si ottiene derivando due volte è:

$$C \simeq k_B T^2 \sum_k \left(\frac{\alpha'}{\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$$

Dove la sommatoria è su tutti i k della prima zona di Brillouin, ed essendo questo un sistema macroscopico si può passare al limite termodinamico $V \rightarrow \infty$ e quindi compiere la sostituzione $\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^D} \int d^D k$, dove in questo caso la dimensione $D = 3$. A questo punto si può scrivere:

$$C \simeq \frac{k_B T^2 V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \left(\frac{\alpha'}{\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$$

Passiamo dunque in coordinate polari per risolvere l'integrale:

$$\begin{aligned} C &\simeq \frac{k_B T^2 V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{\alpha'}{\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2 = \\ &= \frac{k_B T^2 V \alpha'^2 4m^{*2}}{2\pi^2 \hbar^4} \int_0^\infty dk k^2 \left(\frac{1}{k^2 + \frac{2\alpha m^*}{\hbar^2}} \right)^2 \end{aligned}$$

L'integrale si può risolvere agevolmente ottenendo alla fine:

$$C \simeq \frac{k_B T^2 (m^*)^{3/2} \alpha'^2 V}{2\sqrt{2}\pi \hbar^3} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \quad (4.5)$$

Notiamo quindi che in dimensione 3 sopra la temperatura critica (vedremo a breve che varrà la stessa cosa anche sotto T_c) la capacità termica diverge in T_c come:

$$C \sim \frac{1}{\sqrt{T - T_c}}$$

. Dunque si vede come l'introduzione delle fluttuazioni faccia crescere molto rapidamente la capacità termica nelle vicinanze della temperatura di transizione.

- **T < T_c**: Consideriamo adesso la funzione di partizione data dalla (3.20) e restringiamoci in una regione di temperatura non troppo vicina a T_c , cosicché le fluttuazioni siano abbastanza deboli da poter trascurare effetti di interazione tra di esse [3]. Utilizzando la (4.4) procederemo esattamente come prima. Conservando ancora una volta solo i termini singolari in T_c e derivando due volte il logaritmo di Z si ottiene:

$$C \simeq 2k_B T^2 \alpha'^2 \sum_k \left(\frac{1}{-2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$$

dove non è stato considerato nel calcolo il termine $e^{\frac{1}{k_B T} F_0}$ nella (3.20) perché questo è proprio il termine di campo medio che è già stato studiato (formula (4.2)). Proseguendo dunque nel conto e passando nuovamente al limite termodinamico si ha:

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

E risolvendo analogamente a prima si ottiene:

$$C \simeq \frac{k_B T^2 (m^*)^{3/2} \alpha^2 V}{4\pi \hbar^3} \frac{1}{\sqrt{-\alpha}} \quad (4.6)$$

Che come si vede facilmente è anch'essa divergente in T_c :

$$C \sim \frac{1}{\sqrt{T_c - T}}$$

Mettendo assieme i due risultati e plottando di nuovo il calore specifico, si può osservare dalla figura 4.2 che con le fluttuazioni non vi è più un salto tra $T > T_c$ e $T < T_c$, come in figura 4.1, ma C diverge e quindi subisce una crescita rapidissima nei pressi della temperatura critica:

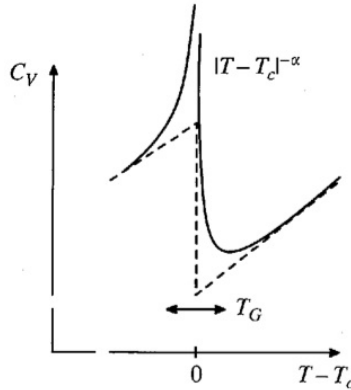


Figura 4.2: Calore specifico di un superconduttore vicino a T_c in approssimazione gaussiana. In questo caso $\alpha = 1/2$ (diversa, ovviamente, dall' α dell'energia libera) [2]

4.3 Capacità termica 2D e 1D

Il calcolo della capacità termica per $1 \leq D < 3$ è analogo a quanto fatto per il caso tridimensionale. Si utilizzano sempre le (3.11) e (3.20) inserite nella (4.4). Svolgendo i

conti si vedrà che anche per $D=1$ e $D=2$ la capacità termica diverge in T_c (sia sopra che sotto), ma tale divergenza diventa sempre più importante col decrescere della dimensione. Per il calcolo eviteremo di ripetere i procedimenti tediosi del caso tridimensionale e, dopo essere passati come al solito al limite termodinamico, utilizzeremo la formula risolutiva generale [3]:

$$\frac{V_D}{V} \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{1}{a + \frac{k^2}{b^2}} = \theta_D \frac{V_D}{V} \frac{b^{D/2}}{a^{2-D/2}} \quad (4.7)$$

Dove $V_D = V, S, L, 1$ per $D = 3, 2, 1, 0$, inoltre il coefficiente θ si deriva dal calcolo del volume D -dimensionale di una sfera (che qui menzioniamo soltanto), dunque in coordinate sferiche si può scrivere:

$$\int \frac{dk^D}{(2\pi)^D} = \mu_D \int k^{D-1} dk$$

in cui μ_D è dato da:

$$\mu_D = \frac{D}{2^D \pi^{D/2} \Gamma(D/2 + 1)}$$

In questo caso $\Gamma(x)$ è la funzione gamma e il coefficiente θ_D può essere espresso proprio attraverso la funzione gamma:

$$\theta_D = \frac{\Gamma(2 - D/2)}{2^D \pi^{D/2}}$$

E si trova che vale $\theta_1 = 1/4$, $\theta_2 = 1/4\pi$ e $\theta_3 = 1/8\pi$. Procediamo ora con il calcolo:

- **$T > T_c$:** Si usa ovviamente la formula (3.11) che va inserita nella (4.4), derivando due volte e passando al limite termodinamico $k_B T^2 \sum_k \left(\frac{\alpha'^2}{\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2 \rightarrow k_B T^2 \frac{V^D \alpha'^2}{(2\pi)^D} \int d^D k \left(\frac{1}{\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$, quello che si ottiene utilizzando la (4.7) sostituendo i coefficienti in maniera opportuna è:

$$D = 2 \rightarrow C \simeq \frac{k_B T^2 \alpha'^2 S (m^*)^{3/2}}{\sqrt{8\pi} \hbar^3} \frac{1}{\alpha} \sim \frac{1}{|T - T_c|} \quad (4.8)$$

$$D = 1 \rightarrow C \simeq \frac{k_B T^2 \alpha'^2 L \sqrt{2m^*}}{4\hbar} \frac{1}{(\alpha)^{3/2}} \sim \frac{1}{|T - T_c|^{3/2}} \quad (4.9)$$

Dunque, come già evidenziato, i contributi delle fluttuazioni alla capacità termica vicino alla temperatura di transizione diventano più importanti con il decrescere della dimensione e sarà così anche per $T < T_c$.

- **$T < T_c$:** Anche questa volta restringiamoci in una regione non troppo vicina alla temperatura critica in modo da poter trascurare effetti di interazione tra le fluttuazioni. Analogamente a prima passiamo al limite termodinamico $2k_B T^2 \alpha'^2 \sum_k \left(\frac{1}{-2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2 \rightarrow 2k_B T^2 \alpha'^2 \frac{V_D}{(2\pi)^D} \int d^D k \left(\frac{1}{-2\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \right)^2$ e usando di nuovo la (4.7) si ha:

$$D = 2 \rightarrow C \simeq \frac{k_B T^2 \alpha'^2 S 2m^*}{\hbar^2 \pi} \frac{1}{-\alpha} \sim \frac{1}{|T_c - T|} \quad (4.10)$$

$$D = 1 \rightarrow C \simeq \frac{2k_B T^2 \alpha'^2 L \sqrt{2m^*}}{4\hbar 2^{3/2}} \frac{1}{(-\alpha)^{3/2}} \sim \frac{1}{|T_c - T|^{3/2}} \quad (4.11)$$

4.4 Capacità termica "zero-dimensionale"

Consideriamo un granulo di superconduttore con una grandezza caratteristica $d \ll \xi(T)$, dove $\xi(T)$ rappresenta la lunghezza di coerenza vista nella (2.12). Sotto questa condizione possiamo considerare il sistema di dimensione zero: ovviamente questo significa che il parametro d'ordine non può dipendere da r e ciò vale anche per le sue fluttuazioni. Dal momento che le fluttuazioni non dipendono dalla posizione, si ha $\psi = \psi_0 + \eta \neq \psi(r)$ e quindi nel calcolo dell'energia libera e della capacità termica scriveremo per convenienza $\psi \equiv \Psi\sqrt{V}$ dove Ψ è costante e non si farà distinzione tra il parametro d'ordine d'equilibrio e le sue fluttuazioni. Nonostante ψ non dipenda da r , nella funzione di partizione bisogna integrare su tutti i possibili valori che ψ può assumere perché comunque dentro ψ stiamo includendo delle fluttuazioni che, seppur indipendenti dalla posizione, variano il valore del parametro d'ordine. Si può dunque scrivere la funzione di partizione come:

$$Z_{(0)} = \int d^2\psi \exp\left(-\frac{1}{T}F[\psi]\right) \quad (4.12)$$

Dove è stato posto per semplicità $k_B = 1$. L'energia libera vale:

$$F_{(0)}[\psi] = \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2V} |\psi|^4 \quad (4.13)$$

Essendo tutto indipendente da r si può integrare la (4.12) sul modulo e sulla fase di ψ separatamente e quindi la funzione di partizione si può riscrivere, a meno di una costante, come:

$$Z_{(0)} = \pi \int d|\psi|^2 \exp\left(-\frac{1}{T}F[\psi]\right)$$

E sostituendoci la (4.13) si ottiene:

$$Z_{(0)} = \sqrt{\frac{\pi^3 VT}{2\beta}} \exp\left(\alpha^2 \frac{V}{2\beta T}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\alpha \sqrt{\frac{V}{2\beta T}}\right)\right) \quad (4.14)$$

Calcolando la derivata seconda rispetto alla temperatura di quest'ultima equazione si ottiene l'andamento della capacità termica in funzione di T di un granulo superconduttivo.

Osservando la figura 4.3 si nota che non c'è differenza tra $T < T_c$ e $T > T_c$, nel senso che non vi è nessuna divergenza o discontinuità nella regione di transizione nel caso zero-dimensionale, infatti abbiamo trattato il sistema senza fare distinzioni tra le regioni sopra e sotto la temperatura critica. Va precisato inoltre che la soluzione trovata è una soluzione

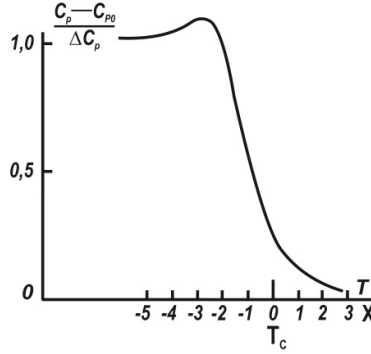


Figura 4.3: Dipendenza dalla temperatura della capacità termica di un granulo superconduttivo. [3]

esatta, infatti, contrariamente a quanto fatto per i casi precedenti, non abbiamo dovuto ricorrere a nessun tipo di approssimazione.

Nonostante il caso zero-dimensionale possa sembrare esotico e poco fisico, si può mostrare con un esperimento mentale che in realtà, attraverso i conti appena svolti, si può riderivare con buona precisione l'andamento delle capacità termiche per $D > 0$ [3]:

Consideriamo il caso di $T > T_c$ in cui $(T - T_c) \ll 1$: si può usare nella (4.14) l'espressione asintotica della error-function ottenendo (sempre con $k_B = 1$):

$$F_{(0)} \simeq -T \ln Z_{(0)} \simeq -T \ln \left(\frac{\pi}{\alpha'(T - T_c)} \right)$$

Ora, si può immaginare di dividere il volume D-dimensionale di un campione superconduttivo in piccoli granuli dell'ordine della lunghezza di coerenza $\xi(T)$, i quali sono debolmente correlati tra di loro. A questo punto l'energia libera in dimensione D può essere stimata come l'energia libera di un granulo zero-dimensionale moltiplicata per il numero di granuli $n_D = V \xi^{-D}$, Ovvero:

$$F_D = -TV \xi^{-D} \ln \left(\frac{\pi}{\alpha'(T - T_c)} \right) \quad (4.15)$$

Derivando due volte questo risultato con $D=2$ si ritrova l'andamento della capacità termica già visto nella (4.8), per $D=1, 3$ bisognerebbe eliminare la dipendenza logaritmica dell'energia libera per ottenere l'andamento corretto.

Capitolo 5

Conclusioni

Nella prima parte di questo lavoro sono stati confrontati tre formalismi differenti per rappresentare le fluttuazioni sul parametro d'ordine nella teoria di Ginzburg-Landau. Nonostante questi tre approcci vengano usati indifferentemente in letteratura, in realtà abbiamo visto che sono identici (formalmente) solo nel limite in cui si trascurano i vortici. Infatti, per esempio, la (3.20) e la (3.29) risultano essere la stessa equazione e questo perchè trascurare i vortici significa, in buona sostanza, considerare le fluttuazioni sulla fase molto più piccole rispetto a quelle sul modulo: ciò rende equivalenti il primo e il terzo approccio. Come è già stato spiegato, questa approssimazione può essere eseguita solo per temperature molto piccole e dunque è necessario tener conto dei vortici quando si svolgono i calcoli per $T > T_c$. Questo fatto rende i tre formalismi qui descritti profondamente differenti, in particolare, il secondo e il terzo hanno il vantaggio di far comparire esplicitamente i vortici, allo stesso tempo però il primo è più facile da trattare ed è per questo che è il maggiormente usato tra i fisici.

Un naturale sviluppo di questa trattazione potrebbe essere quello di calcolare la funzione di partizione esplicita per $T < T_c$ nel caso dell'approccio II, utilizzando come base di partenza la (3.28) ed utilizzare i risultati ottenuti per far vedere che con gli approcci I e III nel caso di $T > T_c$ si ottengono gli stessi risultati, come ci si dovrebbe aspettare dal momento che in questo caso il parametro d'ordine di campo medio è nullo.

Nella seconda parte di questo lavoro invece è stata stimata la capacità termica per un superconduttore in dimensioni $D \leq 3$ mostrando che il contributo delle fluttuazioni risulta sempre meno trascurabile per basse dimensioni e mostrando dunque che la divergenza in T_c della capacità termica si fa sempre più importante scendendo di dimensione fino a $D = 1$. Il caso zero-dimensionale invece risulta differente in quanto non è presente alcuna divergenza e la capacità termica è continua nei pressi della temperatura critica.

E' opportuno ricordare che per ottenere tali risultati teorici per $D=1,2,3$ sono state utilizzate l'approssimazione gaussiana e l'approssimazione di temperature non troppo vicine a T_c , mentre per $D=0$ i risultati sono esatti.

Bibliografia

- [1] C. Timm, Theory of Superconductivity, Lecture Notes, Dresden (2011).
- [2] J. F. Annett, Superconductivity, Superfluids and Condensates, Oxford University Press, U.S.A. (2005).
- [3] A. Larkin and A. Varlamov, Theory of Fluctuations in Superconductors, Oxford University Press, Oxford (2005)
- [4] A. Atland and B. Simons, Condensed Matter Field Theory, Cambridge University Press, Cambridge (2010)
- [5] H. Kleinert, Multivalued Fields in Condensed Matter, Electromagnetism and Gravitation, World Scientific, Singapore (2008)
- [6] H. Kleinert, Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics and Financial Market, World Scientific, Singapore (2006)
- [7] R. B. Diener, R. Sensarma and M. Randeria Physical Review A 77, 023626 (2008)
- [8] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, Zh. Exp. & Teor. Fiz., 20, 1064 (1950).
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Physics Review 106, 162 (1957).
- [10] L.P. Gorkov, Sov. Phys. JEPT 36, 1364 (1959).
- [11] N. Nagaosa, Quantum Field Theory in Condensed Matter Physics, Springer (1999)
- [12] J.M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 1181 (1973)
- [13] K. Huang, Meccanica Statistica, Zanichelli (1997).