Fasi esotiche della materia quantistica: superconduttori

Roberto Raimondi

Accademia dei Lincei, 5 aprile 2022, Roma

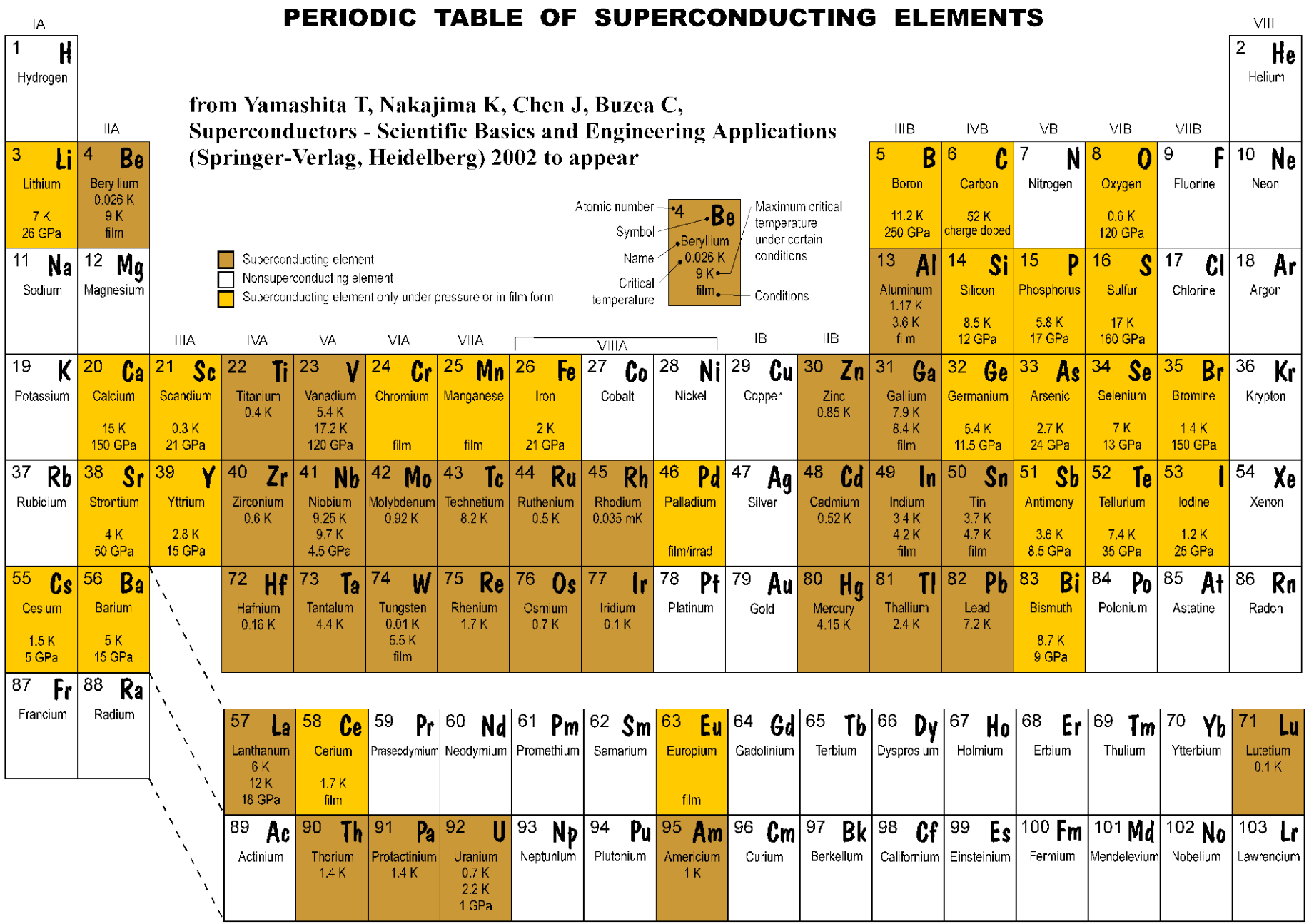
Di cosa parliamo oggi?

1. Aspetti fondamentali della superconduttività: assenza di resistenza e diamagnetismo
2. La superconduttività come fenomeno di coerenza quantistica su scala macroscopica
3. Lo stato superconduttivo BCS e l’emergenza di nuove quasiparticelle

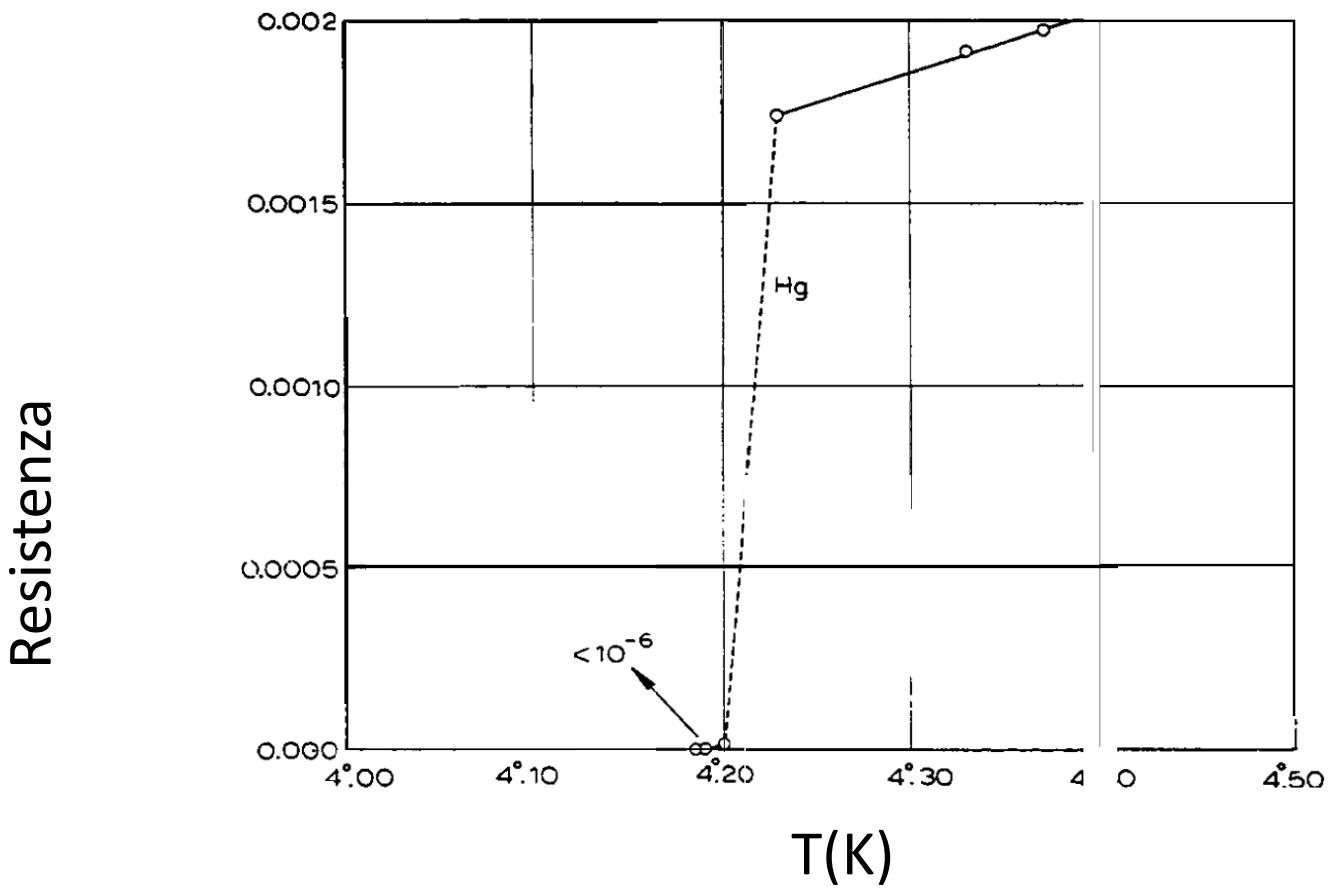
La storia della superconduttività inizia ben prima della Meccanica Quantistica, e continua a riservare sorprese in materiali con caratteristiche diverse

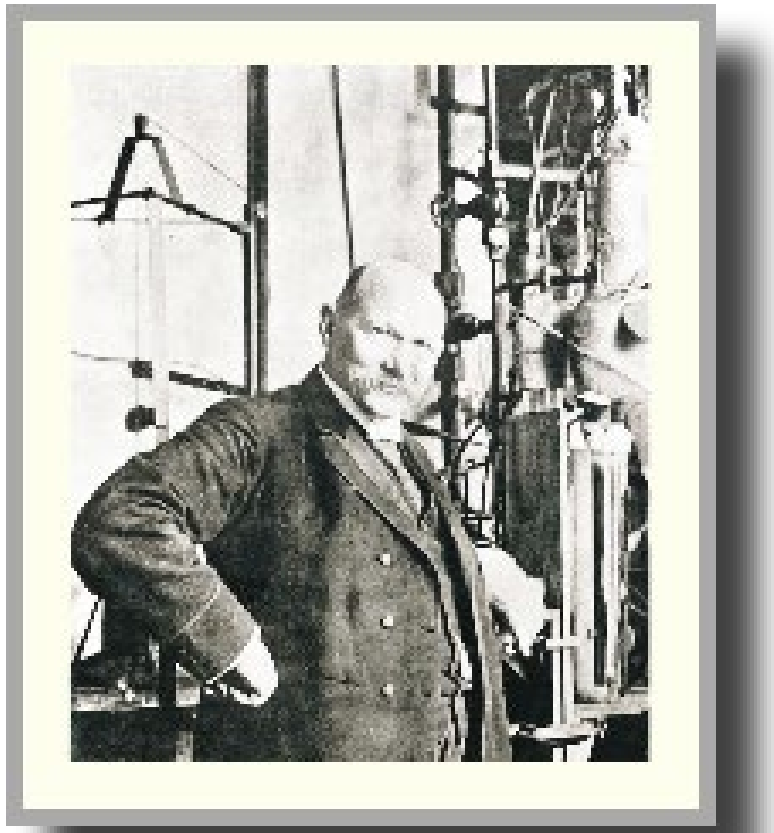
- 1911: Kamerling-Onnes osserva la superconduttività nel mercurio
- 1933: Meissner e Ochsenfeld osservano l'espulsione del flusso magnetico da un superconduttore
- 1935: i fratelli London presentano la prima interpretazione teorica del fenomeno
- 1941: Landau propone il suo criterio per il comportamento superfluido
- 1950: Landau e Ginzburg presentano la superconduttività come una transizione di fase
- 1957: Bardeen, Cooper e Schrieffer pubblicano la teoria microscopica della superconduttività (BCS) che avrà il Nobel nel 1970
- 1987: Bednorz e Müller osservano la superconduttività ad alta temperatura nei cuprati
- 2006: materiali ferrosi
- 2015: idruri

Più della metà degli elementi sono superconduttori



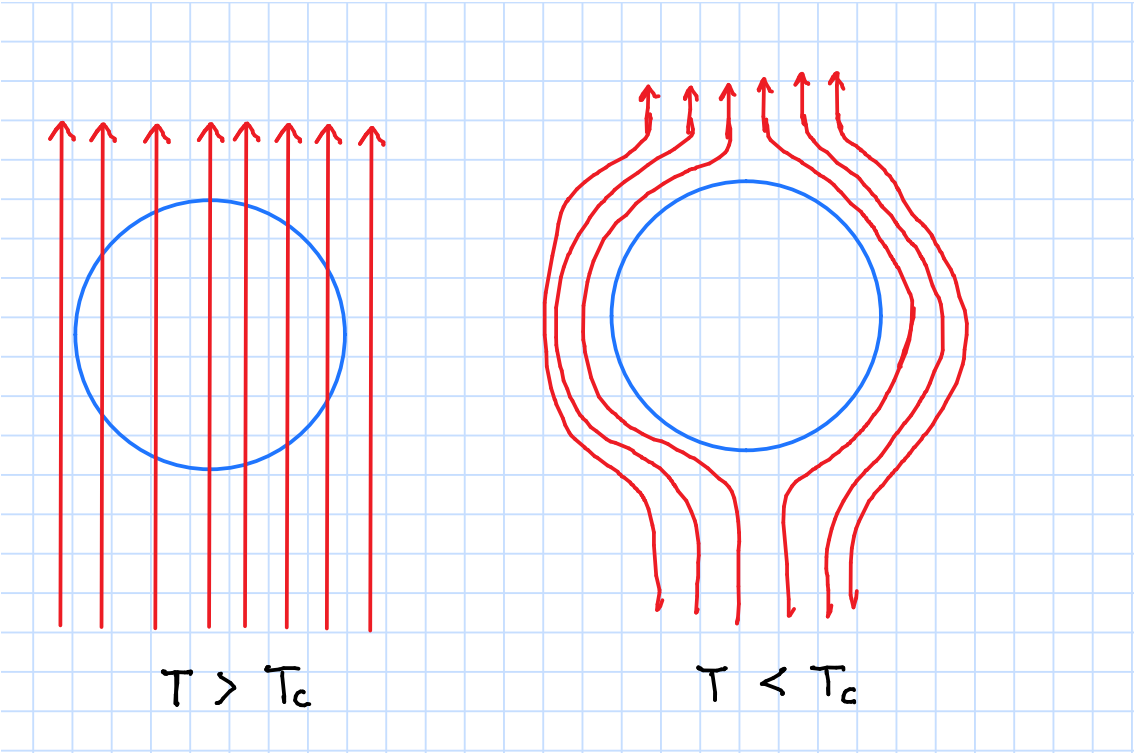
Nel 1911 Kamerling-Onnes osserva che la resistenza elettrica del mercurio cala drasticamente a zero a $T_c = 4.2\text{K}$





Nel 1933 Meissner e Ochsenfeld osservano che il campo magnetico è completamente espulso da un superconduttore quando viene raffeddato sotto la temperatura critica

Un superconduttore si comporta come un diamagnete perfetto, cioè la magnetizzazione indotta dal campo magnetico esterno scherma completamente il campo esterno: le linee di forza del campo (in rosso) vengono espulse come mostrato



Nel 1935 Fritz (destra) e Heinz (sinistra) in un articolo fondamentale presentano la prima teoria della superconduttività

simply expresses the influence of the electric part of the Lorentz force on freely movable electrons of the mass m and charge e, the number per cm^3 being n (we use rational units). By definition the constant Λ must be positive. As a direct consequence of this equation (1) stationary currents in supraconductors are possible when $\mathbf{E} = 0$.

We shall see, however, that actually equation (1), which we will refer to as the "acceleration theory," implies more than is verified by experiment; moreover, presupposing an acceleration without any friction it implies a premature theory, the development of which has presented a hopelessly insoluble problem to mathematical physicists. Apparently a model was wanted which would explain that in its most stable state the supraconductor has always a persistent current. We shall give a formulation which is somewhat more restricted in this respect. On the

I—GROWTH OF THE CORE THEORY

Seismological evidence of a central core to the earth was first pointed out by Oldham in 1906.* From his analysis of travel-time data regarding longitudinal (P) and transverse (S) waves observed at great distances from earthquake epicentres, he concluded that at a depth equal to about three-fifths of the radius there occurs a transition to material possessing radically different physical properties from that external to this boundary.

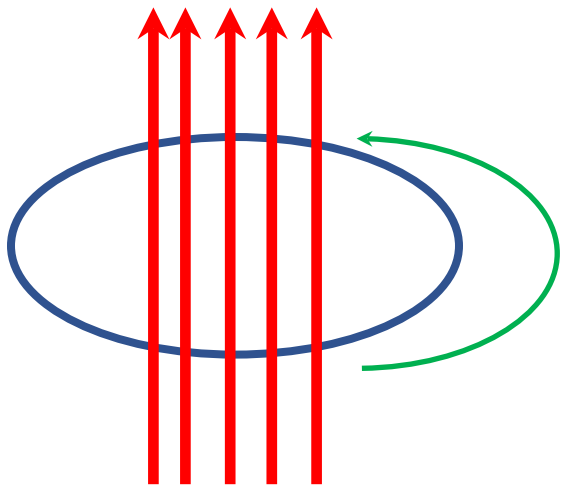
La teoria dei fratelli London, pur restando a livello fenomenologico, cioè senza sviluppare una descrizione microscopica in termini dei costituenti elementari, cioè gli atomi costituiti da nuclei ed elettroni, individua la caratteristica cruciale che deve essere alla base della comprensione del fenomeno della superconduttività

Gli esperimenti indicano il superconduttore come:

1. Conduttore perfetto nel senso che la resistività si annulla;
2. Diamagnete perfetto nel senso che un campo magnetico esterno è totalmente schermato

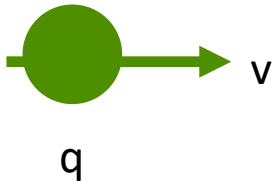
La teoria di London riconosce nel diamagnetismo perfetto l'aspetto essenziale di cui tener conto nel fenomeno della superconduttività e tale aspetto offre anche la chiave per comprendere il ruolo svolto dalla meccanica quantistica, che in tale fenomeno si presenta a livello macroscopico e non più solo a livello del comportamento dei singoli atomi o molecole

L’effetto Meissner implica sempre l’espulsione del flusso magnetico, indipendentemente dal procedimento sperimentalmente seguito.



L’equazione proposta dai London richiede che l’esistenza della circolazione della corrente (verde) produca un flusso magnetico (rosso), in grado di schermare completamente il flusso magnetico applicato dall’esterno. In assenza di corrente non vi è flusso.

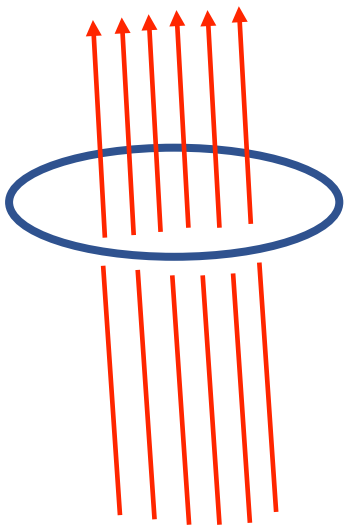
La corrente è determinata da particelle cariche in moto con una determinata velocità



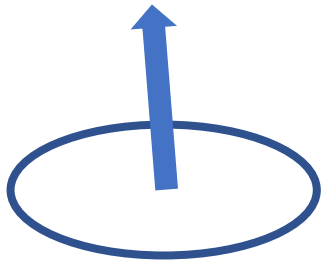
La quantità di rotazione della corrente, e quindi della velocità è interamente determinata dal campo magnetico. Quest’affermazione ha importanti conseguenze!

Per capire il significato dell'equazione dei London, bisogna considerare che, in presenza di campo magnetico esistono due tipi di impulso o quantità di moto:

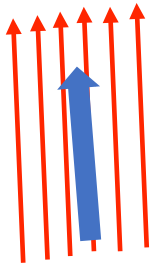
- Impulso cinetico, che è dato dal prodotto di massa per velocità della particella
- Impulso canonico, che è definito come la quantità matematicamente coniugata alla posizione spaziale.



Consideriamo un circuito circolare (blu) percorso da corrente ed immerso in campo magnetico (rosso).



Per il teorema di equivalenza di Ampère, il circuito è equivalente ad un dipolo magnetico (freccia blu), come l'ago di una bussola.



Il problema si riduce al comportamento di un dipolo magnetico in campo magnetico. L'azione del campo magnetico (forza di Lorentz) sulle particelle cariche responsabili della corrente conduce ad un contributo aggiuntivo all'impulso che dipende dalla posizione spaziale della particella

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$$

Impulso canonico

Impulso cinetico a campo nullo

Contributo magnetico dovuto alla forza di Lorentz

Adesso qualche semplice passaggio algebrico per trovare le conseguenze dell'equazione dei London

Corrente: velocità per carica per densità

$$\mathbf{J} = qn\mathbf{v}$$

Impulsi dinamico e cinetico

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}$$

Equazione dei London

$$\mathbf{J} = -\frac{q^2 n}{m}\frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p} = 0!$$

L'impulso canonico delle particelle responsabili della superconduttività deve essere nullo. In tal modo la corrente, che è associata alla velocità e quindi all'impulso cinetico, è interamente determinata dal campo magnetico e produce il «diamagnetismo perfetto» del superconduttore!
In assenza di campo magnetico è nulla anche la corrente.

Corenza quantistica su scala macroscopica

- In meccanica quantistica l'occupazione dello stesso stato quantico da parte di tutte le particelle si presenta nel fenomeno della condensazione di Bose-Einstein (BEC). La BEC non spiega la superconduttività ma fornisce alcuni indizi utili per la sua comprensione.
- In meccanica quantistica distinguiamo le particelle in bosoni e fermioni. Per i secondi vale il principio di esclusione di Pauli, che impedisce la due o più fermioni di occupare lo stesso stato. Due o più bosoni invece possono occupare lo stesso stato.
- In particolare a temperatura nulla, lo stato di minima energia di un sistema di bosoni si ottiene disponendo tutte le particelle nel livello di energia più basso. Tipicamente tale stato corrisponde a quello di impulso nullo.
- Si può mostrare che, anche a temperature diverse dallo zero assoluto ma non troppo alte, un numero macroscopico di bosoni continua ad occupare il livello di energia più basso. In tale situazione il sistema esibisce un comportamento quantistico a livello macroscopico, come nel caso dell'equazione dei London

Da questo punto di vista la superconduttività può essere considerato un fenomeno quantistico su scala microscopica. L'accettazione di tale punto di vista presenta però alcune difficoltà.

Perché la superconduttività non è BEC?

Le ragioni sono principalmente due:

1. I portatori della superconduttività sono gli elettroni, che in quanto fermioni non possono esibire il fenomeno della BEC.
2. Anche un sistema di bosoni, che esibisca il fenomeno della BEC, non è superconduttivo, cioè non conduce senza dissipare.

La teoria BCS dalle iniziali del cognome di Bardeen, Cooper e Schrieffer spiega come sia possibile sviluppare una teoria per un sistema di fermioni, che senza violare il principio di esclusione di Pauli, conservi alcuni aspetti del fenomeno BEC in accordo con l'analisi dei fratelli London.

Il criterio di Landau

Il motivo perché un sistema di bosoni che esibisca la BEC non sia necessariamente superconduttivo è stato compreso da Landau. Superconduttività significa assenza di dissipazione. Questa si manifesta perché durante il moto dei portatori il sistema si riscalda, cioè parte dell'energia cinetica si converte in energia termica. Matematicamente questo si può descrivere dicendo che il sistema è passato da uno stato di minima energia ad uno stato di energia più elevata caratterizzata da un impulso corrispondente al vettore d'onda che descrive la variazione spaziale rispetto al sistema in assenza di dissipazione. Tale stato di energia più elevata è detto costituire un'eccitazione elementare del sistema.

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = E_{stato\ eccitato} - E_{stato\ fondamentale}, \ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \ |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La comparsa dell'eccitazione richiede che la velocità di conduzione sia superiore ad una velocità critica.

$$v_{fl} > v_{cr} \equiv \min\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{|\mathbf{p}|}\right)$$

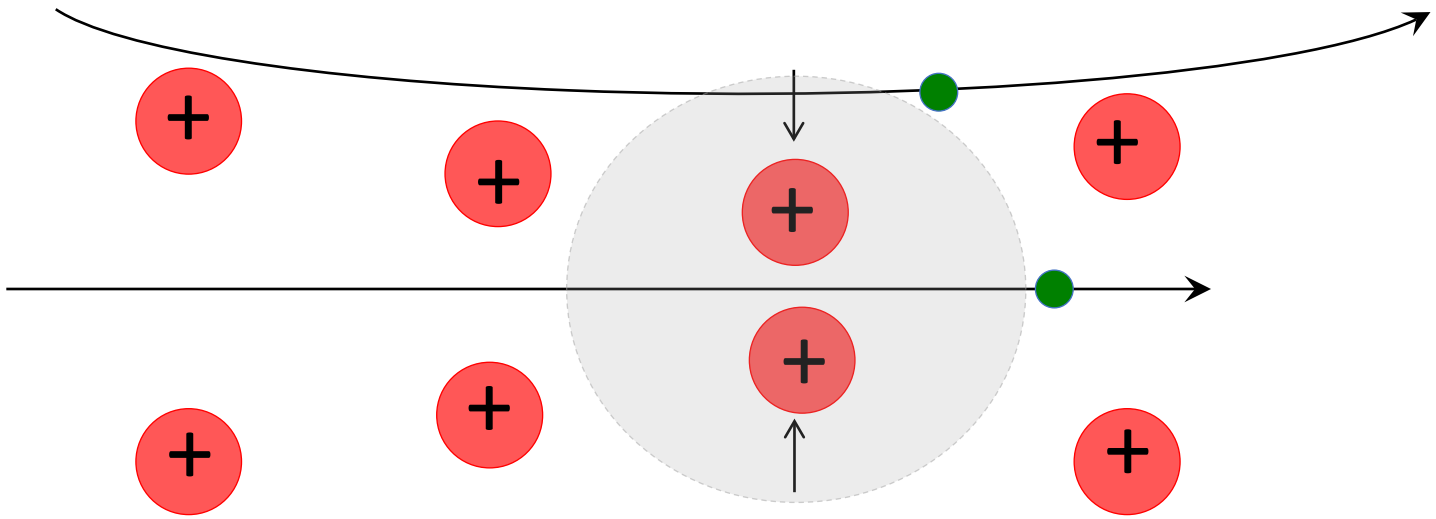
Un gas di bosoni non può essere superconduttivo!

Eccitazioni con gap possono soddisfare il criterio

Interazione elettrone-elettrone

Gli elettroni di un solido si muovono in un reticolo di ioni carichi positivamente. Semplificando un po', possiamo pensare che un elettrone che passi vicino ad un ione del reticolo eserciti un'attrazione sullo ione. Quest'ultimo quindi si sposta rispetto alla sua posizione di equilibrio.

Un altro elettrone che si trovi nelle vicinanze dello ione sarà attratto verso la mutata posizione dello ione. In definitiva il secondo elettrone sarà attratto verso la regione di spazio dove è passato il primo elettrone.



Coppie di Cooper e loro condensazione

Gli elettroni non possono condensare nello stesso stato, perché sono fermioni ed obbediscono al principio di esclusione di Pauli. Come dunque possono gli elettroni dar luogo ad un'occupazione macroscopica di uno stato quantistico? L'idea di base è relativamente semplice: gli elettroni, grazie all'interazione attrattiva, formano delle coppie il cui spin totale è la somma di quello dei due elettroni componenti (1/2+1/2=1). In tal modo la coppia si comporta come un bosone e può dar luogo ad un fenomeno tipo BEC. Le coppie condensano, coerentemente, in uno stato quantistico descritto da una funzione d'onda Ψ, definita in modo tale che il modulo quadro dia la densità delle coppie.

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})$$

Corrente delle coppie

In base alle regole della meccanica quantistica possiamo scrivere l'espressione della corrente delle coppie

$$\mathbf{J} = \frac{q}{m}\langle\Psi|\mathbf{p}|\Psi\rangle - \frac{q^2}{m}\frac{\mathbf{B}\times\mathbf{r}}{2}|\Psi|^2$$

Questo termine tiene conto di come la funzione d'onda varia da punto a punto, poiché è associato al valor medio dell'impulso canonico

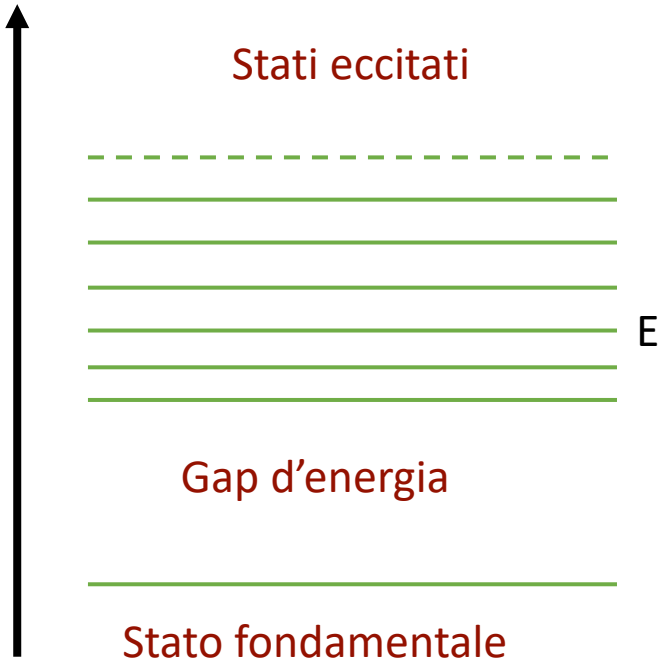
Questo termine tiene conto del valore della funzione d'onda ed è associato all'effetto del campo magnetico

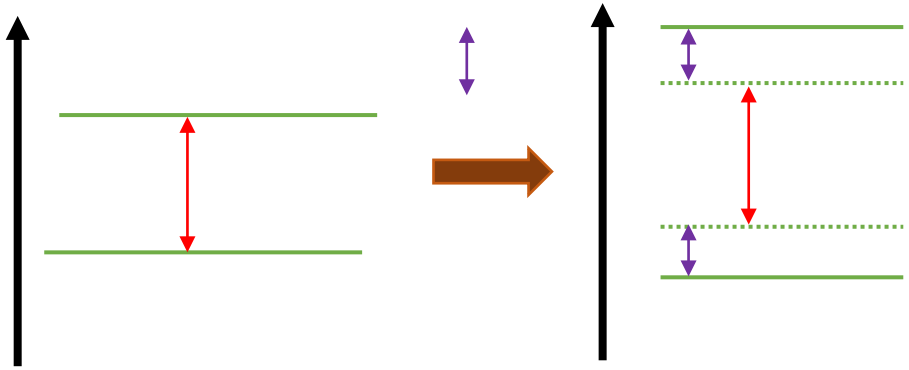
Se in presenza di campo magnetico, potessimo trascurare il primo termine della corrente, avremmo riottenuto la relazione dei London

$$\mathbf{J} = -\frac{q^2}{m}\frac{\mathbf{B}\times\mathbf{r}}{2}n$$

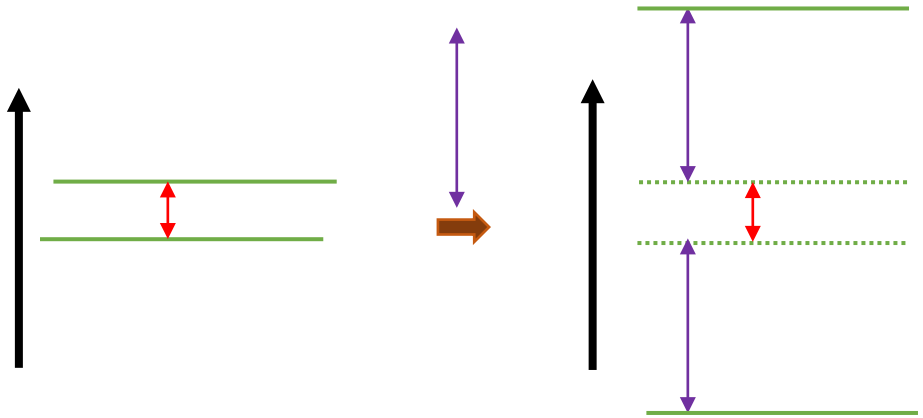
Rigidità della funzione d'onda

La regione per cui possiamo trascurare il primo termine è indicata solitamente come "rigidità" della funzione d'onda delle coppie rispetto all'introduzione di un campo magnetico. Ciò è possibile assumendo un gap di energia tra lo stato fondamentale e gli stati eccitati.



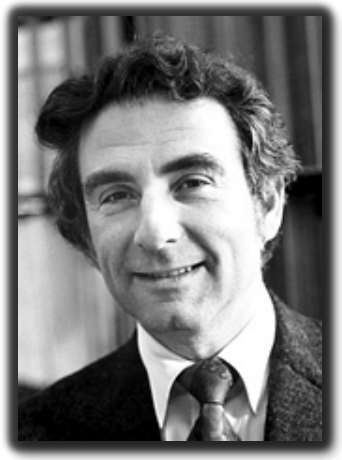


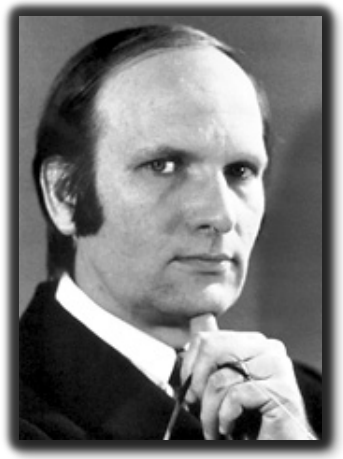
La distanza tra i livelli è grande rispetto ad una perturbazione esterna: **molta rigidità**



La distanza tra i livelli è piccola rispetto ad una perturbazione esterna: **poca rigidità**

La teoria BCS





John Bardeen Leon Neil Cooper Robert Schrieffer

The Nobel Prize in Physics 1972 was awarded jointly to John Bardeen, Leon Neil Cooper and John Robert Schrieffer *"for their jointly developed theory of superconductivity, usually called the BCS-theory"*.

Idea di base: lo stato fondamentale di un SC è una combinazione lineare di stati normali nei quali gli elettroni sono eccitati a coppie

THE main facts which a theory of superconductivity must explain are (1) a second-order phase transition at the critical temperature, T_c, (2) an electronic specific heat varying as $\exp(-T_0/T)$ near $T=0°K$ and other evidence for an energy gap for individual particle-like excitations, (3) the Meissner-Ochsenfeld effect ($\mathbf{B}=0$), (4) effects associated with infinite conductivity ($\mathbf{E}=0$), and (5) the dependence of T_c on isotopic mass, $T_c\sqrt{M}=\text{const}$. We present here a theory which accounts for all of these, and in addition gives good quantitative agreement for specific heats and penetration depths and their variation with temperature when evaluated from experimentally determined parameters of the theory.

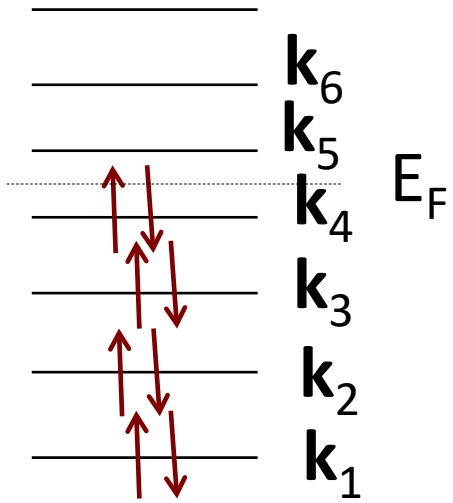
When superconductivity was discovered by Onnes[1] (1911), and for many years afterwards, it was thought to consist simply of a vanishing of all electrical resistance below the transition temperature. A major advance was the discovery of the Meissner effect[2] (1933), which showed that a superconductor is a perfect

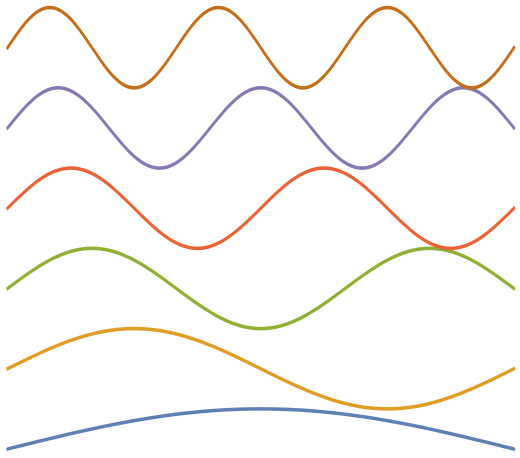
approach to a theory in which it was assumed that there is somehow a coherence or rigidity in the superconducting state such that the wave functions are not modified very much when a magnetic field is applied. The concept of coherence has been emphasized by Pippard,[5] who, on the basis of experiments on penetration phenomena, proposed a nonlocal modification of the London equations in which a coherence distance, ξ_0, is introduced. One of the authors[6,7] pointed out that an energy-gap model would most likely lead to the Pippard version, and we have found this to be true of the present theory. Our theory of the diamagnetic aspects thus follows along the general lines suggested by London and by Pippard.[7]

The Sommerfeld-Bloch individual-particle model (1928) gives a fairly good description of normal metals, but fails to account for superconductivity. In this theory, it is assumed that in first approximation one may neglect correlations between the positions of the electrons and assume that each electron moves inde-

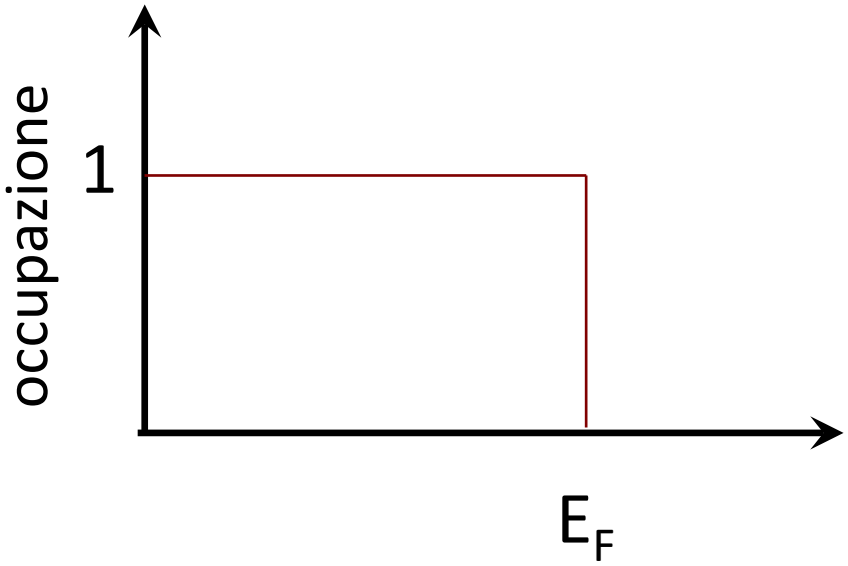
Lo stato normale non superconduttivo: gas di Fermi

Gli stati di singola particella sono onde piane, come le particelle "confinate in una scatola". I numeri quantici sono il vettore d'onda **k** e la proiezione dello spin (su e giù). Gli elettroni, come fermioni, obbediscono al Principio di Esclusione di Pauli: ogni stato quantico può essere occupato al più da una particella.





Funzioni d'onda



A T=0 sono occupati tutti i livelli fino ad un'energia massima

Come sono fatte le coppie di Cooper?

Nello stato fondamentale del gas di Fermi, se uno stato con dati impulso e proiezione di spin è occupato, sarà occupato anche lo stato con impulso e proiezione di spin opposti. Questi due stati infatti sono connessi dalla **simmetria per inversione del tempo**.

$$\text{stato}: \ \mathbf{k}, \uparrow \Rightarrow \text{Inversione del tempo} \Rightarrow \ \text{stato}: \ -\mathbf{k}, \downarrow$$

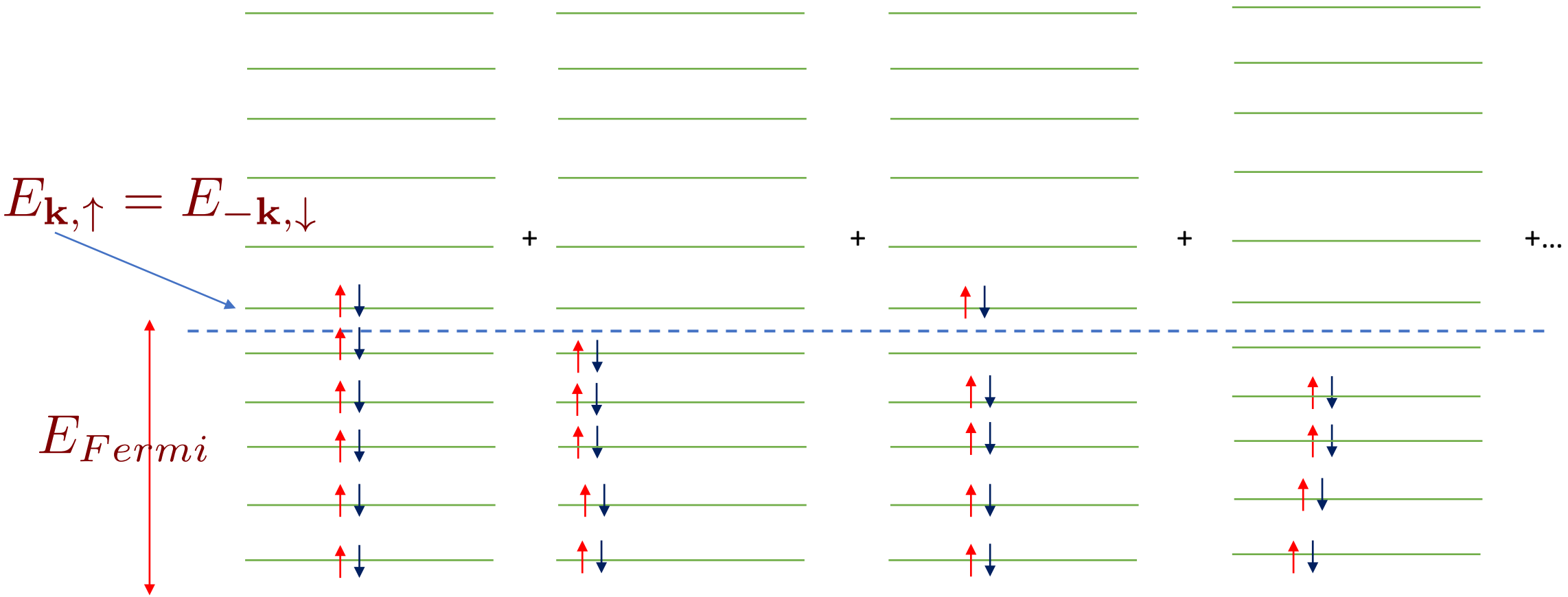
In virtù del Teorema di Kramers hanno la stessa energia.

$$E_{\mathbf{k},\uparrow} = E_{-\mathbf{k},\downarrow}$$

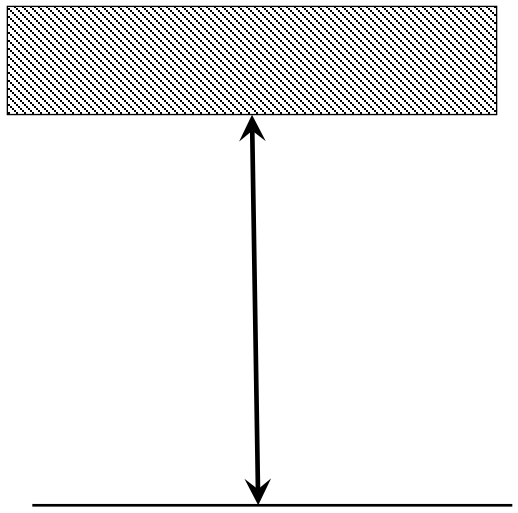
Lo stato fondamentale del gas di Fermi può essere descritto dicendo che tutte le coppie di stati che sono connessi dall'operazione di inversione temporale sono o occupati o vuoti.

Lo stato BCS

L'idea di base della teoria BCS è di considerare una mescolanza di stati del tipo del gas di Fermi, dove gli elettroni sono eccitati a coppie. Gli stati, vicini in energia, si «ricombinano» in virtù della perturbazione dell'interazione attrattiva. Tale mescolanza produce la gap.



L'origine della gap

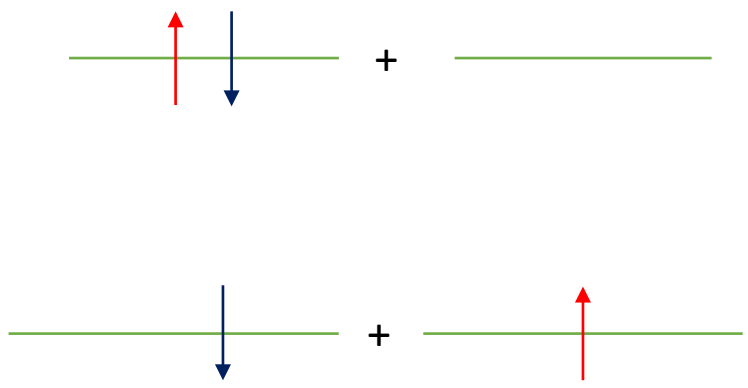


Matematicamente accade che un livello energetico si "stacca" dagli altri livelli di quasi stessa energia e si forma una gap anche per una piccola perturbazione attrattiva.

La teoria BCS, a partire dal fatto sperimentale che la temperatura di transizione allo stato superconduttivo è nell'intervallo 1-10 K, ipotizza che la perturbazione introdotta dal reticolo debba coinvolgere solo stati che differiscano in energia di una quantità dell'ordine della temperatura critica moltiplicata per la costante di Boltzmann. Quindi si assume che l'energia del gap d'energia deve essere dell'ordine della temperatura critica e quindi molto più piccola dell'energia di Fermi tipica di un metallo.

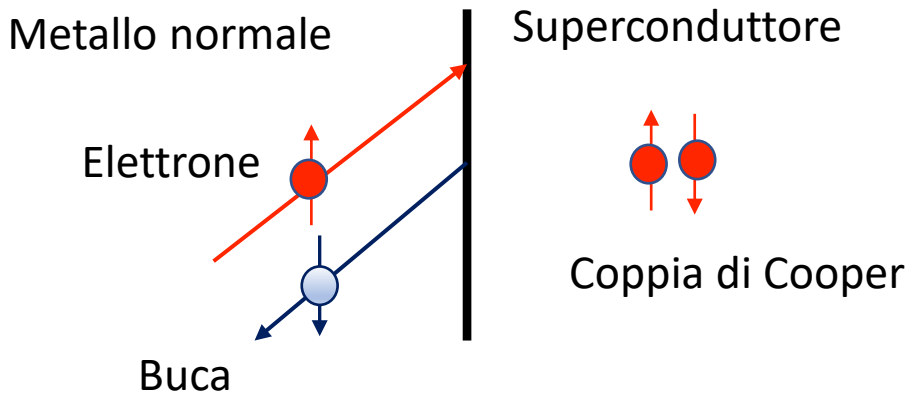
$$\Delta_{gap} \sim kT_c \ll E_{Fermi}$$

La natura delle quasiparticelle



Per ogni coppia di stati k, spin su e –k spin giù, lo stato BCS è una combinazione di doppia occupazione o vuoto. La componente con doppia occupazione può essere eccitata eliminando un elettrone, cioè creando una «buca», mentre la componente vuota viene eccitata aggiungendo un elettrone. Gli stati eccitati della teoria BCS sono dunque un misto di elettroni e buche.

All'interfaccia tra un metallo normale ed un superconduttore, la natura «mista» delle quasiparticelle, porta alla cosiddetta **riflessione di Andreev**: un elettrone incidente dalla parte normale viene riflesso come buca con concomitante creazione di una coppia di Cooper nel superconduttore e raddoppio della conduttanza. **Applicazione come rivelatore di radiazione cosmica**.



Osservazioni conclusive

Possiamo brevemente riassumere i capisaldi della nostra comprensione del fenomeno della superconduttività:

1. L'interazione degli elettroni con il reticolo induce un'attrazione tra gli elettroni.
2. L'interazione attrattiva tra gli elettroni porta alla formazione di coppie tra gli elettroni.
3. Le coppie hanno un "carattere" bosonico e al di sotto di una temperatura critica occupano macroscopicamente lo stesso stato quantico.
4. Lo stato fondamentale BCS presenta un gap d'energia che rende "rigida" la funzione d'onda e porta alla relazione di London e all'espulsione del flusso.
5. Gli stati eccitati del superconduttore sono «nuove» quasiparticelle che producono nuovi fenomeni quali la riflessione di Andreev