

Fluctuacions tèrmiques en superconductors

Ricard Alert Zenón

Ampliació de física de l'estat sòlid. Facultat de Física de la Universitat de Barcelona. 12 de juny de 2012



1 Introducció

La teoria fenomenològica completa que descriu més adequadament la superconductivitat és la teoria de Ginzburg-Landau que, de fet, es pot deduir sota certes condicions a partir de la teoria microscòpica de Bardeen-Cooper-Schrieffer tal com va fer Gorkov. La teoria de Ginzburg-Landau, però, és una teoria de camp mitjà en el sentit que negligeix les fluctuacions d'origen tèrmic que pateix el paràmetre d'ordre. Això fa que l'únic que cal fer per trobar el paràmetre d'ordre en l'estat d'equilibri d'un superconductor és minimitzar l'energia lliure fenomenològica del model:

$$F[\psi(\vec{r}), T] \equiv F_{SC}[\psi(\vec{r}), T] - F_C[\psi(\vec{r}), T], \quad (1)$$

$$F[\psi(\vec{r}), T] = \int_V \left(A(T) |\psi(\vec{r})|^2 + \frac{B}{2} |\psi(\vec{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\vec{\nabla}\psi(\vec{r})|^2 \right) d^d\vec{r}, \quad (2)$$

$$\left. \frac{\delta F[\psi(\vec{r}), T]}{\delta \psi(\vec{r})} \right|_{\psi_e} = 0. \quad (3)$$

en absència de camp magnètic. D'aquesta manera, però, si hi ha fluctuacions tèrmiques, l'únic que estem estudiant és el valor mitjà del paràmetre d'ordre. Habitualment el coneixement del valor mitjà del paràmetre d'ordre és suficient per al càlcul de les quantitats físiques d'interès. Ara bé, aquesta situació canvia prop del punt crític de la transició. Allà, a causa que el paràmetre d'ordre tendeix a anul·lar-se, les seves fluctuacions comencen a prendre protagonisme i arriben a controlar el comportament de les funcions resposta del sistema prou prop del punt crític.

Així doncs, en aquest treball estudiarem breument les propietats i els efectes d'aquestes fluctuacions tèrmiques. Després d'estudiar-ne les propietats bàsiques, presentarem els principals efectes als quals donen lloc i, finalment, calcularem quins són aquests efectes en el cas particular del comportament crític de la capacitat calorífica. Tots els càlculs els drem a terme en l'anomenada aproximació gaussiana, que ens permetrà fer-los de forma analítica. Per últim, veurem quin és la regió on el comportament del sistema està dominat per les fluctuacions en base al criteri de Ginzburg per l'autoconsistència de la teoria de camp mitjà de Landau.

2 Correlació d'Ornstein-Zernike de les fluctuacions

El primer que hem de fer és caracteritzar les fluctuacions d'origen tèrmic del paràmetre d'ordre per, posteriorment, poder calcular els efectes que produeixen. Per fer això calcularem la correlació entre elles en l'aproximació gaussiana. Les fluctuacions $\eta(\vec{r})$ les definirem, com és lògic, segons

$$\psi(\vec{r}) \equiv \psi_e + \eta(\vec{r}), \quad (4)$$

on estem considerant que l'estat d'equilibri és uniforme. Cal puntualitzar primer de tot que ara, en un sistema amb fluctuacions, l'energia lliure ja no la podem definir directament en base a un model. Tot el que podem fer és definir un hamiltonià que tingui en compte les fluctuacions i, en tot cas, calcular l'energia lliure del sistema utilitzant les eines de la física estadística com ara

$$F = -k_B T \ln Z_N; \quad Z = \int_{\mathbb{R}^{2dN}} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})} d^{dN} \vec{q} d^{dN} \vec{p}. \quad (5)$$

Considerem doncs un sistema a temperatura $T > T_c$. A aquesta temperatura el sistema es troba a la fase desordenada i, per tant, $\psi_e = 0$, de manera que el hamiltonià de Ginzburg-Landau esdevé simplement

$$\mathcal{H}[\eta(\vec{r}), T] = \int_V \left(A(T) |\eta(\vec{r})|^2 + \frac{B}{2} |\eta(\vec{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\vec{\nabla} \eta(\vec{r})|^2 \right) d^d \vec{r}. \quad (6)$$

A continuació considerem que la temperatura és tal que ens trobem prou lluny del punt crític per tal que les fluctuacions sigui prou petites com per poder negligir el terme de quart ordre. Aquesta és l'anomenada aproximació gaussiana i és la que mantindrem durant tot l'estudi. Un tractament més precís ja demana l'ús de tècniques de renormalització o de càlcul numèric.

Comencem per expressar el hamiltonià de Ginzburg-Landau en l'aproximació gaussiana en funció dels coeficients de la transformada de Fourier de les fluctuacions del paràmetre d'ordre:

$$\eta(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{k}} \eta_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (7)$$

$$\mathcal{H} = V \sum_{\vec{k}} \left(A(T) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) |\eta_{\vec{k}}|^2 \equiv \sum_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}}, \quad (8)$$

on hem utilitzat que

$$|\eta(\vec{r})|^2 = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \eta_{\vec{k}} \eta_{\vec{k}}^* e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}}, \quad |\vec{\nabla} \eta(\vec{r})|^2 = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \vec{k} \cdot \vec{k}' \eta_{\vec{k}} \eta_{\vec{k}}^* e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \quad (9)$$

i

$$\int_V d^d \vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} = V \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}. \quad (10)$$

Per simplificar l'expressió podem introduir la longitud de correlació (de coherència en el cas dels superconductors) ξ definida per

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^* |A(T)|}, \quad (11)$$

de manera que

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 V}{2m^*} (k^2 + \xi^{-2}) |\eta_{\vec{k}}|^2. \quad (12)$$

Ara, l'únic no nul de les correlacions $\langle \eta_{\vec{k}}^* \eta_{\vec{k}'} \rangle$ de les components de Fourier $\eta_{\vec{k}}$ de $\eta(\vec{r})$ és

$$\langle |\eta_{\vec{k}}|^2 \rangle = \frac{\Pi_{\vec{k}}, (\int_{\mathbb{C}} d\eta_{\vec{k}'}) |\eta_{\vec{k}}|^2 e^{-\beta \mathcal{H}_{\vec{k}'}}}{\Pi_{\vec{k}'}, (\int_{\mathbb{C}} d\eta_{\vec{k}'} e^{-\beta \mathcal{H}_{\vec{k}'}}} = \frac{\int_{\mathbb{C}} d\eta_{\vec{k}} |\eta_{\vec{k}}|^2 e^{-\beta \mathcal{H}_{\vec{k}}}}{\int_{\mathbb{C}} d\eta_{\vec{k}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\vec{k}}}}. \quad (13)$$

Introduint el hamiltonià (8) i utilitzant les components polars $\eta_{\vec{k}} = (|\eta_{\vec{k}}|, \theta_{\vec{k}})$ per integrar l'angle tant al numerador com al denominador obtenim

$$\langle |\eta_{\vec{k}}|^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty |\eta_{\vec{k}}| d|\eta_{\vec{k}}| e^{-\beta \frac{\hbar^2 V}{2m^*} (k^2 + \xi^{-2}) |\eta_{\vec{k}}|^2} |\eta_{\vec{k}}|^2}{\int_0^\infty |\eta_{\vec{k}}| d|\eta_{\vec{k}}| e^{-\beta \frac{\hbar^2 V}{2m^*} (k^2 + \xi^{-2}) |\eta_{\vec{k}}|^2}} = \frac{2m^*}{\hbar^2 V} \frac{k_B T}{\xi^{-2} + k^2}. \quad (14)$$

Aquest és precisament el resultat d'Ornstein-Zernike per les correlacions dels models de camp mitjà a l'espai de Fourier. Podem veure també que, de fet, podríem haver arribat a aquest resultat d'una forma més simple utilitzant el teorema d'equipartició de l'energia. Aquest ens assegura que el valor esperat d'un hamiltonià que és quadràtic tant en els moments generalitzats com en les coordenades generalitzades ve donat per

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{f}{2} k_B T, \quad (15)$$

on f és el nombre de graus de llibertat quadràtics de l'energia [6]. En el nostre cas $f = 2N_{\vec{k}}$, ja que els graus de llibertat quadràtics del hamiltonià són les parts real i imaginària de cadascuna de les $N_{\vec{k}}$ components de Fourier del camp $\eta(\vec{r})$. Llavors, directament, com que els modes de Fourier en els quals ha quedat descompost el hamiltonià són independents entre ells gràcies a l'aproximació gaussiana tenim

$$\langle \mathcal{H}_{\vec{k}} \rangle = \frac{\hbar^2 V}{2m^*} (k^2 + \xi^{-2}) \langle |\eta_{\vec{k}}|^2 \rangle = k_B T, \quad (16)$$

que és exactament el mateix resultat obtingut per mitjà del càlcul directe.

Aquest resultat ja ens permet trobar la funció de correlació a l'espai real. Per fer-ho, podem veure que simplement hem d'antitransformar el resultat anterior:

$$\begin{aligned} g_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\equiv \langle \eta^*(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_2) \rangle = \left\langle \sum_{\vec{k}} \eta_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} \sum_{\vec{k}'} \eta_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2} \right\rangle = \\ &= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2} \langle \eta_{\vec{k}}^* \eta_{\vec{k}'} \rangle = \sum_{\vec{k}} \langle |\eta_{\vec{k}}|^2 \rangle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \end{aligned} \quad (17)$$

on hem utilitzat que

$$\langle \eta_{\vec{k}}^* \eta_{\vec{k}'} \rangle = \langle |\eta_{\vec{k}}|^2 \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}, \quad (18)$$

i hem definit la variable $\vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Podrem fer aquesta suma fent el pas al continu:

$$g_d(\vec{r}) \approx \frac{V}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} \frac{2m^*}{\hbar^2 V} \frac{k_B T}{\xi^{-2} + k^2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^d \vec{k}. \quad (19)$$

Si ara utilitzem el resultat

$$\int_0^\infty e^{-bs} ds = \frac{1}{b}, \quad (20)$$

podem expressar l'integrand de tal manera que

$$g_d(\vec{r}) = \frac{2m^*k_B T}{\hbar^2 (2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{k} \int_0^\infty e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-s(\xi^{-2} + k^2)} ds. \quad (21)$$

Utilitzant coordenades cartesianes per fer la integral tenim

$$g_d(\vec{r}) = \frac{2m^*k_B T}{\hbar^2 (2\pi)^d} \int_0^\infty e^{-s\xi^{-2}} ds \prod_{j=1}^d \int_{\mathbb{R}} e^{-ik_j r_j - sk_j^2} dk_j. \quad (22)$$

Ara, cadascuna de les integrals es pot avaluar segons

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-ik_j r_j - sk_j^2} dk_j = \int_{\mathbb{R}} e^{-s(k_j + \frac{ir_j}{2s})^2} e^{-\frac{r_j^2}{4s}} dk_j = e^{-\frac{r_j^2}{4s}} \sqrt{\frac{\pi}{s}}. \quad (23)$$

Llavors,

$$\begin{aligned} g_d(r) &= \frac{2m^*k_B T}{\hbar^2 (2\pi)^d} \int_0^\infty e^{-s(\xi^{-2} + \frac{r^2}{4s})} \left(\frac{\pi}{s}\right)^{d/2} ds = \\ &= \frac{2m^*k_B T}{\hbar^2 (2\pi)^{d/2}} \frac{1}{r^{d-2}} \left(\frac{r}{\xi}\right)^{d/2-1} K_{d/2-1}\left(\frac{r}{\xi}\right), \end{aligned} \quad (24)$$

on $K_\nu(x)$ és la funció de Bessel modificada de segona espècie, que compleix $K_\nu(x) = K_{-\nu}(x)$. Aquest és, doncs, el resultat que buscàvem per la correlació entre les fluctuacions del paràmetre d'ordre en l'aproximació gaussiana. Per últim, només queda estudiar-ne alguns casos particulars i límits interessants que ens permetran entendre el comportament de les fluctuacions tèrmiques.

En dimensió $d = 3$, la funció de correlació esdevé

$$g_3(r) = \frac{m^*k_B T}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{-r/\xi}}{r}, \quad (25)$$

que ens indica que les fluctuacions decauen exponencialment amb una distància característica ξ . També veiem que quan ens apropem a la temperatura crítica, com que $\lim_{T \rightarrow T_c} \xi = \infty$, les fluctuacions estan correlacionades a llargues distàncies segons $\sim 1/r$.

En el cas general també podem estudiar el comportament crític:

$$\lim_{x \rightarrow 0} K_\nu(x) \sim x^{-\nu} \implies \lim_{T \rightarrow T_c} g_d(r) \sim \frac{1}{r^{d-2}}; \quad d > 2. \quad (26)$$

El cas especial $d = 2$ dóna un comportament del tipus

$$\lim_{T \rightarrow T_c} g_2(r) \sim \ln\left(\frac{r}{\xi}\right). \quad (27)$$

Per altra banda, si ens trobem prou lluny del punt crític per tal que $r \gg \xi$, tenim comportaments del tipus

$$\lim_{x \rightarrow \infty} K_\nu(x) \sim x^{-1/2} e^{-x} \implies \lim_{r \gg \xi} g_d(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{\xi^{(d-3)/2} r^{(d-1)/2}}, \quad (28)$$

que ens informa de la caiguda exponencial de la correlació entre les fluctuacions a diferents punts del sistema.

3 Efectes de les fluctuacions en superconductors

Ara que ja tenim caracteritzat l'espectre de les fluctuacions i n'hem trobat la seva funció de correlació, enumerarem alguns dels efectes que aquestes tenen en els superconductors¹.

En l'estat conductor, que és el que hem considerat fins ara, les fluctuacions en el paràmetre d'ordre produeixen un augment de la conductivitat del material i una petita contribució diamagnètica a la seva susceptibilitat magnètica. És a dir, l'estat conductor es veu lleugerament alterat amb petites contribucions de les propietats de l'estat superconductor. El motiu d'aquest fet és pot entendre fàcilment. Les fluctuacions del paràmetre d'ordre en l'estat conductor fan que aquest prengui valors no nuls en alguns punts, fent que es crein petites regions superconductores (hem vist que eren regions de mida típica ξ). Així, aquestes petites regions superconductores creades per les fluctuacions tèrmiques aporten petites dosis de propietats superconductores a la fase conductora, que resulten en un augment de la conductivitat (paraconductivitat) i en una petita contribució diamagnètica a la seva susceptibilitat magnètica.

Les propietats crítiques de la transició de fase a camp magnètic nul (situació en la qual la transició és de segon ordre) també es veuen afectades per les fluctuacions. Un tractament que inclogui correctament els efectes de les fluctuacions sobre les propietats crítiques s'ha de basar en les tècniques del grup de renormalització. Tanmateix, es poden obtenir alguns resultats aproximats de forma més senzilla malgrat que el seu rang d'aplicació també sigui molt més reduït. En particular, la capacitat calorífica es veu afectada prou prop del punt crític per les fluctuacions que, com ja hem dit anteriorment, dominen el comportament del sistema a la regió crítica. Aquesta contribució de les fluctuacions a la capacitat calorífica prop del punt crític és el que calcularem a la propera secció en l'aproximació gaussiana que ja hem introduït a la secció anterior.

Per altra banda, les fluctuacions tèrmiques també poden tenir efectes sobre l'estat superconductor. En particular, poden causar l'aparició de resistència elèctrica en algunes situacions tal com la que es produeix en la transició de Kosterlitz-Thouless.

4 Contribució de les fluctuacions a la capacitat calorífica

En aquesta secció calcularem la contribució de les fluctuacions del paràmetre d'ordre a la capacitat calorífica d'un sistema descrit fenomenològicament per la teoria de Ginzburg-Landau. Aquest càlcul ens servirà per exemplificar un dels efectes que tenen les citades fluctuacions sobre diverses magnituds físiques del sistema.

El punt de partida és el resultat de la teoria de camp mitjà, en la qual es negligeixen les fluctuacions. Si considerem el cas uniforme (superconductors de tipus I en el cas de la superconductivitat) podem calcular la diferència de capacitats calorífiques entre la fase ordenada i la desordenada segons

$$\Delta C = -T \frac{\partial^2 F_e}{\partial T^2}, \quad (29)$$

on F_e és l'energia lliure. L'energia lliure del sistema en la teoria de Ginzburg-Landau no és més que el valor mínim del funcional d'energia lliure (2), que representa la

¹Els càlculs o els resultats de tots els efectes que enumerarem es poden trobar a [11, 7, 8, 12].

situació d'equilibri en la qual l'energia lliure està definida. En el cas uniforme i en l'estat d'equilibri, el paràmetre d'ordre, que s'obté a través de la minimització del funcional d'energia lliure, pren el valor

$$|\psi_e|^2 = -\frac{A(T)}{B} \quad (30)$$

a la fase ordenada. Aquest resultat ens dóna la dependència del paràmetre d'ordre amb la temperatura que hem de tenir en compte a l'hora d'efectuar la derivada de l'expressió (29). Si reescribem F en la situació d'equilibri i tenint en compte la uniformitat del sistema obtenim

$$F_e(T) = -\frac{V}{2} \frac{A^2(T)}{B}. \quad (31)$$

Llavors, tenint en compte que $A(T) = a(T - T_c)/T_c$ arribem a

$$\Delta C(T_c) = \frac{Va^2}{BT_c}. \quad (32)$$

Hem vist, doncs, que si negligim les fluctuacions la capacitat calorífica té una discontinuïtat finita en el punt crític, fet que correspon a un exponent crític $\alpha = 0$.

A continuació veurem com aquest resultat (en particular l'exponent crític) queda modificat quan tenim en compte les fluctuacions en l'aproximació gaussiana. Com en el cas del camp mitjà, el primer que hem de fer és calcular l'energia lliure. Això és només possible en l'aproximació gaussiana², motiu pel qual l'estem utilitzant. Com ja hem comentat anteriorment, quan tenim en compte les fluctuacions l'energia lliure no ens ve donada pel model de Ginzburg-Landau directament sinó que l'hem de calcular segons els mètodes de la mecànica estadística a partir del hamiltonià (6). Així doncs, el que hem de fer per començar és calcular la funció de partició del sistema:

$$Z = e^{-\beta F} = \int e^{-\beta \mathcal{H}[\eta(\vec{r}), T]} \mathcal{D}\eta(\vec{r}) = \prod_{|\vec{k}| < \Lambda} \int_{\mathbb{C}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\vec{k}}} d\eta_{\vec{k}}, \quad (33)$$

on hem introduït el mòdul del vector d'ona Λ associat a la longitud microscòpica típica del sistema. A distàncies menors que les marcades per aquest vector d'ona el camp $\eta(\vec{r})$ no està definit. Això no és més que recordar que la teoria de Ginzburg-Landau és un model de gra gruixut (coarse-grained) que només descriu el sistema a escales macroscòpiques o, com a molt, mesoscòpiques. Anteriorment la presència d'aquest límit pel vector d'ones evidentment també hi era però no ha estat rellevant. Ara sí que serà rellevant la presència d'aquest límit ja que precisament estudiarem la convergència de les integrals en $\vec{k}$ per tal de veure quan la capacitat calorífica divergeix i quan no ho fa en el punt crític. A continuació definim les variables $x_{\vec{k}} \equiv \text{Re}\{\eta_{\vec{k}}\}$ i $y_{\vec{k}} \equiv \text{Im}\{\eta_{\vec{k}}\}$ de manera que

$$Z = \prod_{|\vec{k}| < \Lambda} \int_{\mathbb{R}^2} e^{-\beta \frac{\hbar^2 V}{2m^*} (k^2 + \xi^{-2}) (x_{\vec{k}}^2 + y_{\vec{k}}^2)} dx_{\vec{k}} dy_{\vec{k}} = \prod_{|\vec{k}| < \Lambda} \frac{2\pi m^*}{\hbar^2 V} \frac{k_B T}{k^2 + \xi^{-2}}. \quad (34)$$

²Hem vist que en aquesta expressió els diversos modes de Fourier de les fluctuacions són independents (no interactuants), de manera que, a efectes pràctics, el sistema de fluctuacions és un sistema ideal i això permet el càlcul dels potencials termodinàmics a partir de la funció de partició.

Llavors, l'energia lliure esdevé

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_{|\vec{k}| < \Lambda} \ln \left(\frac{2\pi m^*}{\hbar^2 V} \frac{k_B T}{k^2 + \xi^{-2}} \right). \quad (35)$$

Ara, per calcular l'excés de capacitat calorífica de la fase superconductora respecte la conductora hem de fer

$$\begin{aligned} \Delta C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} &= k_B \sum_{|\vec{k}| < \Lambda} 1 + k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left(\frac{2m^* a}{\hbar^2} \right)^2 \sum_{|\vec{k}| < \Lambda} \frac{1}{(k^2 + \xi^{-2})^2} \\ &\quad - k_B \frac{T}{T_c} \frac{4m^* a}{\hbar^2} \sum_{|\vec{k}| < \Lambda} \frac{1}{k^2 + \xi^{-2}} \equiv \lambda + \mu + \nu. \end{aligned} \quad (36)$$

A continuació analitzarem la contribució de cada terme prop del punt crític. En qualsevol cas, per fer-ho hem de fer el pas al continu. Comencem pel primer terme:

$$\lambda = k_B \sum_{|\vec{k}| < \Lambda} 1 \approx \frac{k_B V}{(2\pi)^d} \int_{|\vec{k}| < \Lambda} d^d \vec{k} = \frac{k_B V}{(2\pi)^d} \Omega_d \int_0^\Lambda k^{d-1} dk = \frac{k_B V}{(2\pi)^d} \Omega_d \frac{\Lambda^d}{d-1}, \quad (37)$$

on

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})} \quad (38)$$

és l'angle sòlid en dimensió d . Veiem que aquest primer terme independent de la temperatura. De fet, aquest terme és la constant provinent del teorema d'equipartició de l'energia. Cal remarcar que clarament el fet que sigui independent de la temperatura està en contra del tercer principi de la termodinàmica. Aquesta incompatibilitat és deguda al tractament semiclàssic que estem fent, que falla a temperatures prou baixes com perquè els efectes quàntics esdevinguin rellevants. De totes maneres, però, aquest terme no afecta al possible comportament crític divergent de la capacitat calorífica i, en tot cas, esperem que a prou baixes temperatures aquest terme sigui molt menor que la resta.

Analitzem ara el segon terme:

$$\mu \approx k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left(\frac{2m^* a}{\hbar^2} \right)^2 \frac{\Omega_d V}{(2\pi)^d} \int_0^\Lambda \frac{k^{d-1} dk}{(k^2 + \xi^{-2})^2} \sim \xi^{4-d} \int_0^{\xi\Lambda} \frac{q^{d-1} dq}{(1+q^2)^2}, \quad (39)$$

on hem fet el pas al continu i a continuació hem introduït el canvi de variable $\vec{q} \equiv \xi \vec{k}$. Ara cal analitzar el comportament crític de μ sabent que

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \xi = \infty. \quad (40)$$

Llavors, com que l'integrand és analític en tot el domini d'integració, les possibles divergències han de provenir dels límits d'integració. En aquests límits tenim

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{q^{d-1}}{(1+q^2)^2} = q^{d-1}, \quad \lim_{q \rightarrow \infty} \frac{q^{d-1}}{(1+q^2)^2} = q^{d-5}. \quad (41)$$

Així doncs, el límit inferior no dóna cap divergència si $d > 1$. El límit superior, en canvi, sí que pot provocar la divergència de la integral. Sabent que

$$\int_b^\infty \frac{dq}{q^\alpha} < \infty; \quad b > 0, \alpha > 1, \quad (42)$$

veiem que la integral només convergeix per $d < 4$. Llavors, en aquest cas tenim

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \mu \sim \xi^{4-d}; \quad d < 4, \quad (43)$$

és a dir, hem trobat una divergència de la capacitat calorífica al punt crític per $d < 4$. Aquesta divergència és infraroja ja que el límit ultravioleta de la integral no pot divergir a causa de la limitació del mòdul de vector d'ones a la quantitat Λ associada a la longitud microscòpica típica del sistema. Vegem ara quin comportament presenta μ quan $d > 4$. En aquest cas hem vist que la integral divergeix, però cal fixar-se que ara el factor ξ^{4-d} tendeix a zero. Això fa que sigui més fàcil analitzar directament la integral abans de fer el reescalament $\vec{q} \equiv \xi \vec{k}$:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{k^{d-1}}{(k^2 + \xi^{-2})^2} = k^{d-5}. \quad (44)$$

Utilitzant que

$$\int_0^\Lambda \frac{dk}{k^\alpha} < \infty; \quad \alpha < 1 \quad (45)$$

veiem que la integral convergeix per $d > 4$. Així doncs, deduïm que

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \mu \sim \xi^0; \quad d > 4 \quad (46)$$

i, per tant, aquest terme de la capacitat calorífica no divergeix per $d > 4$.

Preocupem-nos ara del comportament crític de l'últim terme de la capacitat calorífica:

$$\nu \approx -k_B \frac{T}{T_c} \frac{4m^*a}{\hbar^2} \frac{\Omega_d V}{(2\pi)^d} \int_0^\Lambda \frac{k^{d-1} dk}{k^2 + \xi^{-2}} \sim \xi^{2-d} \int_0^{\xi\Lambda} \frac{q^{d-1} dq}{1 + q^2}, \quad (47)$$

on hem procedit de la mateixa manera que en el cas anterior. Com abans, hem d'analitzar el comportament de l'integrand (que és analític) als límits superior i inferior de la integral en el punt crític:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{q^{d-1}}{1 + q^2} = q^{d-1}, \quad \lim_{q \rightarrow \infty} \frac{q^{d-1}}{1 + q^2} = q^{d-3}. \quad (48)$$

Utilitzant els mateixos resultats de convergència de les integrals que abans, ara veiem que el límit inferior no provoca divergències si $d > 1$ i que el límit superior no les provoca si $d < 2$. Així,

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \nu \sim \xi^{2-d}; \quad d < 2. \quad (49)$$

Aquest terme, doncs, també contribueix amb una divergència infraroja a la capacitat calorífica però menys intensa que no pas la del terme μ . Aquesta divergència, però, només es produeix per $d < 2$, de manera que hem d'analitzar la situació per $d > 2$.

Com abans, la integral reescalada divergeix però el factor ξ^{2-d} tendeix a zero, de manera que és més pràctic analitzar el comportament del terme ν a partir de la integral sense reescalar:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{k^{d-1}}{k^2 + \xi^{-2}} = k^{d-3}. \quad (50)$$

Aquest límit ens diu, doncs, que ν no divergeix per $d > 2$, de manera que

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \nu \sim \xi^0; \quad d > 2. \quad (51)$$

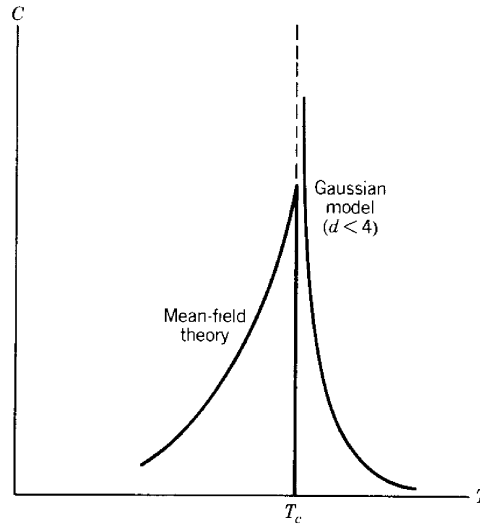


Figura 1: Comparació entre el comportament crític de la capacitat calorífica segons el model gaussià de les fluctuacions i segons la teoria de camp mitjà. Imatge extreta de [6].

Finalment, si sumem les contribucions dels tres termes arribem a

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \Delta C \sim \begin{cases} \xi^{4-d}; & d < 4 \\ \xi^0; & d > 4 \end{cases}. \quad (52)$$

Tenint en compte que $\xi \sim t^{-1/2}$ on $t \equiv (T - T_c)/T_c$ obtenim finalment

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \Delta C \sim \begin{cases} t^{-(2-d/2)}; & d < 4 \\ t^0; & d > 4 \end{cases}. \quad (53)$$

Aquest comportament de la capacitat calorífica obtingut a partir del model gaussià de les fluctuacions es pot veure a la figura 1 comparat amb el comportament de discontinuïtat finita del camp mitjà. Veiem, doncs, que la diferència de capacitats calorífiques divergeix en el punt crític per $d < 4$ segons una llei de potències amb exponent crític $\alpha = 2 - d/2$ i no divergeix per $d > 4$. El comportament amb

la dimensió és l'esperat ja que és ben sabut que la dimensió crítica superior de la teoria de Landau, és a dir, aquella a partir de la qual la teoria de camp mitjà de Landau és vàlida per la descripció dels fenòmens crítics ja que les fluctuacions hi són negligibles, és $d = 4$ tal com veurem a la següent secció. En les dimensions $d < 4$ en les quals la teoria de Landau no dona el comportament crític correcte a causa de la importància de les fluctuacions al voltant del punt crític, hem obtingut un exponent crític $\alpha = 2 - d/2$ enlloc del $\alpha = 0$ que sorgia de la teoria de Ginzburg-Landau sense tenir en compte les fluctuacions.

Si ara consideréssim les fluctuacions a la fase superconductora podríem fer un tractament semblant al fet fins ara amb la petita dificultat afegida que ara $|\psi_e|^2 = -A(T)/B$. Els càlculs es reproduïen de la mateixa forma que els que hem amb aquesta petita salvetat i s'obté una contribució de les fluctuacions a la capacitat calorífica del mateix tipus que la obtinguda a la fase conductora, és a dir, una divergència d'exponent crític $\alpha' = 2 - d/2$, si bé amb un prefactor lleugerament diferent [8].

Cal remarcar que el comportament crític que hem obtingut només és vàlid en el context de l'aproximació gaussiana, és a dir, prou lluny del punt crític, de manera que no esperem que l'exponent obtingut sigui el veritable exponent crític. En aquesta mateixa aproximació podríem calcular la resta d'exponents crítics i veuríem que, al contrari de l'exponent α de la capacitat calorífica, no es veuen modificats per la presència de les fluctuacions³ respecte els exponents de les teories de camp mitjà [3]:

$$\gamma = 1, \quad \beta = 1/2, \quad \delta = 3, \quad \eta = 0, \quad \nu = 1/2. \quad (54)$$

Tanmateix, sabem que els exponents de camp mitjà no reproduïen correctament les mesures experimentals i que els exponents correctes s'obtenen en el marc del grup de renormalització. En el cas de la capacitat calorífica, per exemple, l'exponent que s'obté d'aquesta forma no és el mateix que el de l'aproximació gaussiana $\alpha = 2 - d/2$ sinó que, en dimensió $d = 3$, $\alpha_t = 0.011 \pm 0.004$ [5] pel model XY o $O(2)$ ⁴. Veïem, doncs, que el valor correcte queda molt lluny del trobat en l'aproximació gaussiana i, de fet, queda molt a prop del valor de camp mitjà $\alpha = 0$. Malgrat tot, en principi hauria de ser possible observar l'exponent gaussià en alguna regió intermitja entre la regió crítica dominada per α_t i la regió on ja es poden negligir les fluctuacions i s'observa el comportament de camp mitjà. El valor experimental mesurat per l'exponent α confirma el valor obtingut teòricament, ja que s'obté $\alpha_e = 0.013 \pm 0.002$ [9] en les mesures presentades a la figura 2.

5 Criteri de Ginzburg per la regió crítica

En aquesta última secció veurem més detalladament quin és el rang de validesa de l'aproximació gaussiana que hem fet. Per dur-la a terme hem demanat que les fluctuacions siguin petites per tal de poder negligir la contribució de quart ordre. Aquesta demanada és, de fet, la mateixa que es fa per negligir les fluctuacions en la teoria de camp mitjà de Ginzburg-Landau. Així doncs, el criteri que determinarà quan l'aproximació gaussiana és vàlida és aproximadament el mateix que determina quan ho és la teoria de camp mitjà [3]. Aquest és, llavors, el vertader motiu pel

³Quan el model gaussià s'aplica directament al paràmetre d'ordre i no a les fluctuacions, llavors els exponents β i δ sí que es veuen modificats respectes els de camp mitjà [6].

⁴El model XY és el que descriu el nostre sistema ja que el paràmetre d'ordre té dues components: les parts real i imaginària.

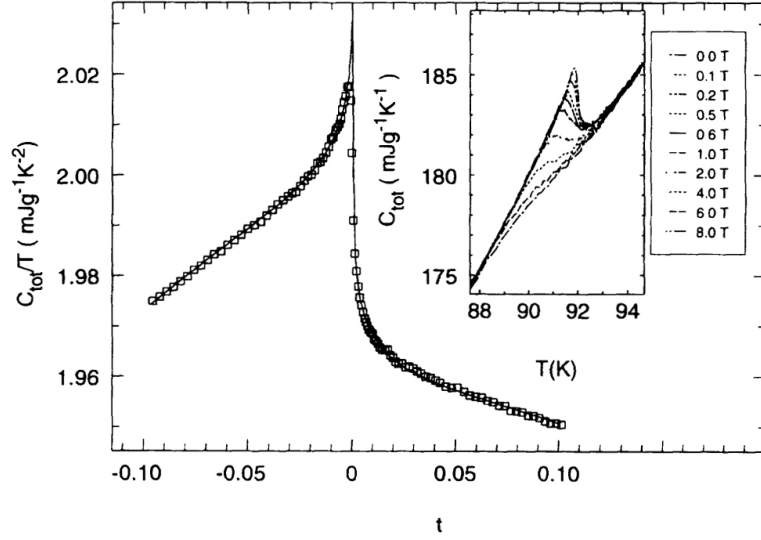


Figura 2: Capacitat calorífica per unitat de temperatura en funció de la temperatura reduïda per un sistema de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A la gràfica interna s'hi mostren dades amb camp magnètic aplicat. Imatge extreta de [9].

qual no observem l'exponent crític de les fluctuacions gaussianes amb facilitat, ja que allà on les fluctuacions començarien a tenir importància respecte el camp mitjà és també precisament allà on l'aproximació gaussiana per les fluctuacions deixa de ser vàlida.

El criteri que delimita la zona de temperatures al voltant de la temperatura crítica en el qual la teoria de camp mitjà no és vàlida (perquè, de fet, no és autoconsistent) és l'anomenat criteri de Ginzburg. A continuació presentem aquest criteri, que ens servirà per estimar la zona de temperatures en la qual podrem observar un comportament crític diferent del predit per les teories de camp mitjà. En particular, podrem estimar aquesta zona de temperatures pels superconductors i veurem que, si bé en els superconductors de baixa temperatura la citada zona no és observable experimentalment, sí que ho és en els superconductors d'alta temperatura, tal com hem vist a la figura 2. El criteri de Ginzburg estableix, doncs, que per tal que la teoria de Ginzburg-Landau sigui autoconsistent i, per tant, vàlida, cal que

$$\left| \frac{\int_{V_\xi} h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^d \vec{R}}{\int_{V_\xi} |\psi(\vec{r})|^2 d^d \vec{r}} \right| \ll 1, \quad (55)$$

on $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ és la funció de correlació a dos punts (sense mitjanar):

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \langle \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle - \langle \psi(\vec{r}_1) \rangle \langle \psi(\vec{r}_2) \rangle, \quad (56)$$

$\vec{R}$ és la coordenada mitjana de $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$ i $V_\xi \equiv \xi^d$ és el volum de correlació, en el qual el paràmetre d'ordre és aproximadament uniforme.

Segons això, llavors, tenim

$$\int_{V_\xi} |\psi(\vec{r})|^2 d^d \vec{r} \approx \frac{a|t|}{B} \xi^d = \frac{a}{B} \xi_0^d |t|^{1-d/2}, \quad (57)$$

on hem utilitzat $\xi \equiv \xi_0 t^{-1/2}$ segons la definició de ξ .

Per la seva banda, podem estimar el numerador si estenem el domini d'integració a tot el volum V del sistema aprofitant que la funció de correlació només pren valors apreciables en un volum ξ^d ⁵. Llavors,

$$\int_{V_\xi} h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^d \vec{R} \approx \int_V h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^d \vec{R} \equiv h(\vec{r}) = k_B T \chi_T(\vec{r}), \quad (58)$$

on $\vec{r}$ és la coordenada relativa entre $\vec{r}_1$ i $\vec{r}_2$. Hem utilitzat una de les relacions típiques de resposta-correlació, que podem veure segons

$$\begin{aligned} \chi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -\frac{\delta^2 F}{\delta \phi(\vec{r}_1) \delta \phi(\vec{r}_2)} = \\ &= k_B T \left(\frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta \phi(\vec{r}_1) \delta \phi(\vec{r}_2)} - \frac{1}{Z^2} \frac{\delta Z}{\delta \phi(\vec{r}_1)} \frac{\delta Z}{\delta \phi(\vec{r}_2)} \right) = \\ &= \frac{1}{k_B T} (\langle \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \rangle - \langle \psi(\vec{r}_1) \rangle \langle \psi(\vec{r}_2) \rangle) = \frac{h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{k_B T}, \end{aligned} \quad (59)$$

on $\phi(\vec{r})$ és un camp extern que s'acobla linealment al paràmetre d'ordre $\psi(\vec{r})$ en la teoria de Ginzburg-Landau amb camp:

$$\begin{aligned} F_{\phi(\vec{r})}[\psi(\vec{r}), T] &= \\ &= \int_V \left(A(T) |\psi(\vec{r})|^2 + \frac{B}{2} |\psi(\vec{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\vec{\nabla} \psi(\vec{r})|^2 - \phi(\vec{r}) |\psi(\vec{r})| \right) d^d \vec{r}. \end{aligned} \quad (60)$$

Llavors, simplement,

$$\chi_T(\vec{r}) \equiv \int_V \chi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^d \vec{R} = \frac{1}{k_B T} \int_V h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^d \vec{R} \equiv \frac{h(\vec{r})}{k_B T} \quad (61)$$

que és la relació de resposta-correlació que buscàvem. Així, hem de calcular el comportament de la funció resposta susceptibilitat $\chi_T(\vec{r})$ amb la temperatura per tal de poder avaluar quin és el rang de temperatures reduïdes en el qual el criteri de Ginzburg prediu la inoperativitat de la pròpia teoria de Ginzburg-Landau. El comportament de la susceptibilitat el podem calcular a través de l'equació d'estat, és a dir, demanant la condició d'equilibri termodinàmic al funcional d'energia lliure (60) que conté el camp extern:

$$\left. \frac{\delta F_{\phi(\vec{r})}[\psi(\vec{r}), T]}{\delta \psi(\vec{r})} \right|_{\psi_e} = 0 \implies \phi = 2A(T) |\psi_e| + 2B |\psi_e|^3. \quad (62)$$

Llavors,

$$\chi_T^{-1}(\vec{r}) \equiv \frac{\partial \phi}{\partial \psi_e} = 2A(T) + 6B |\psi_e|^2 = -4A(T) = 4a|t|. \quad (63)$$

⁵Hem vist això per la funció de correlació de les fluctuacions però succeeix també per la funció de correlació del paràmetre d'ordre, que també té correlacions d'Ornstein-Zernike.

Així, el numerador del criteri de Ginzburg queda finalment

$$\int_{V_\xi} h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^d \vec{R} \approx \frac{k_B T}{4a|t|}. \quad (64)$$

Ajuntant els resultats que hem deduït pel numerador i pel denominador arribem finalment a una expressió útil pel criteri de Ginzburg:

$$\frac{k_B T_c}{4a|t|V} \frac{B}{a\xi_0^d |t|^{1-d/2}} = \frac{k_B}{4\Delta c(T_c) \xi_0^d} \frac{1}{|t|^{2-d/2}} \ll 1, \quad (65)$$

on hem identificat la discontinuïtat de la capacitat calorífica (32) que es dona la teoria de camp mitjà. Prèviament, com que les fluctuacions són importants al voltant del punt crític i, per tant, és allà on esperem que la teoria de camp mitjà deixi de ser vàlida, hem avaluat totes les quantitats a la temperatura crítica. Així doncs, la condició de validesa de la teoria de camp mitjà i també de l'aproximació gaussiana de les fluctuacions ve donada per

$$|t|^{2-d/2} \gg \frac{k_B}{4\Delta c(T_c) \xi_0^d} \equiv t_G^{2-d/2}. \quad (66)$$

Veiem, doncs, que la teoria de camp mitjà serà vàlida a temperatures reduïdes molt majors que la temperatura reduïda de Ginzburg t_G definida a l'expressió (66). Així mateix, ens queda definida la regió crítica $|t| < t_G$ en la qual les fluctuacions (no independents, no gaussianes) dominen el comportament del sistema i la teoria de camp mitjà i la del model gaussià de les fluctuacions deixen de ser vàlides. L'expressió (66) també ens serveix per veure que el criteri de Ginzburg per la validesa de la teoria de Landau se satisfà sempre per $d > 4$, tal com ja havíem avançat anteriorment. Així doncs, $d = 4$ és la dimensió crítica superior de la teoria de Ginzburg-Landau, a partir de la qual aquesta teoria és sempre correcta. En el cas contrari, la validesa de la teoria de Ginzburg-Landau només s'estén fora de la regió crítica definida per t_G .

En els casos $d < 4$, podem calcular l'extensió de la regió crítica a través de l'expressió (66). En particular ho podem fer pels superconductors. El valor exacte de la temperatura de Ginzburg dependrà de cada superconductor, però en podem fer una estimació genèrica de la següent manera. La quantitat $\Delta c(T_c) \xi_0^d$ és la capacitat calorífica associada a un volum ξ_0^d del sistema a temperatura T_c . Podem estimar aquesta quantitat segons el teorema d'equipartició de l'energia, en virtut del qual aquesta capacitat calorífica ha de ser

$$\Delta c(T_c) \xi_0^d \sim \frac{f_0}{2} k_B, \quad (67)$$

on f_0 és el nombre de graus de llibertat quadràtics del hamiltonià del subsistema comprès en el volum ξ_0^d . Aquest nombre de graus de llibertat, al seu torn, es pot estimar com el nombre N_0 de partícules compreses en el volum ξ_0^d :

$$f_0 \sim N_0 \sim n_s \xi_0^d, \quad (68)$$

on n_s és la concentració volúmica d'electrons superconductors:

$$n_s \sim \frac{\Delta}{E_F} n \sim 10^{-4} 10^{23} \text{ cm}^{-3} = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (69)$$

en un superconductor tridimensional habitual. En el cas que el superconductor sigui de baixa temperatura tenim $\xi_0 \sim 10^4 \text{ \AA}$, de manera que $N_0 \sim 10^7$ i $t_G \sim 10^{-14}$. Per tant, en un superconductor de baixa temperatura, la regió crítica és tan petita que esdevé inobservable a la pràctica, de manera que observarem els exponents crítics de camp mitjà per la transició superconductora. En canvi, en el cas d'un superconductor d'alta temperatura tenim $\xi_0 \sim 10 \text{ \AA}$, cosa que porta a $N_0 \sim 10$ i $t_G \sim 0.01$, de manera que és possible observar els comportaments singular a la zona crítica tal com s'aprecia a la figura 2.

Referències

- [1] ANNETT, James F. *Superconductivity, superfluids and condensates*. Oxford University Press, 2004
- [2] DOMB, Cyril. *The critical point. A historical introduction to the theory of critical phenomena*. Taylor & Francis, 1996
- [3] GOLDENFELD, Nigel. *Lectures on phase transitions and the renormalization group*. Addison-Wesley, 1992
- [4] GOODSTEIN, David. *States of matter*. Dover, 1985
- [5] GUIDA, Riccardo; ZINN-JUSTIN, Jean. *Critical exponents of the N-vector model*. Journal of Physics A: Mathematical and General, 31:8103–8121, 1998
- [6] HUANG, Kerson. *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons, 1987
- [7] KETTERSON, J.B.; SONG, S.N. *Superconductivity*. Cambridge University Press, 1999
- [8] LARKIN, Anatoly; VARLAMOV, Andrei. *Theory of fluctuations in superconductors*. Oxford University Press, 2009
- [9] OVEREND, Neil; HOWSON, Mark A.; LAWRIE, Ian D. *3D X-Y scaling of the specific heat of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals*. Physical Review Letters, 72 (20):3238–3241, 1994
- [10] PATHRIA, Raj Kumar. *Statistical mechanics*. Butterworth-Heinemann, 1996
- [11] TINKHAM, Michael. *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill, 1996
- [12] WALDRAM, John R. *Superconductivity of metals and cuprates*. IOP Publishing, 1996